



POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE
MATERIALES

CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

“Síntesis, caracterización y estudio de las propiedades
biferroicas de cromitas con tierras raras RCrO_3
(R = Dy, Ho, Er, Lu)”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIA
E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A

ING. CÉSAR MANUEL MEZA FERRO

TUTOR: DR. ALEJANDRO DURÁN HERNÁNDEZ

ENSENADA, B.C.

2012



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

DEDICATORIA

A MI MADRE, MI PADRE, Y MI HERMANO.

Agradecimientos.

Amigos de Ensenada, Mexicali, y demás puntos cardinales, agradezco que sean tantos, pero disculpen si se me pasa alguien: Belman, Aldo, MJ, Tosto y Karla, Miguel, Fátima, Yocu y Waipa, Mago, Don Raptor y Mapache, Dulio, #3, Mr. President, María de Chuy y Juan, Arturbo y Nadia, Negra y Pinwi, Viry, Coso, Wablo y Vititor, Calamardo, Josie y Kike, Mágina y Xtian, Caro... a todos ustedes.

A mi asesor, el Dr. César Alejandro Duran Hernández por apoyarme todo este tiempo e impulsarme a desarrollar este trabajo. A los doctores Wencel de La Cruz y Roberto Escudero por ser parte de mi comité tutorial y aportar sus conocimientos en la revisión de mi tesis. A Carlos Ostos por su apoyo en el refinamiento estructural Rietveld, a Eder Lugo por las mediciones termo gravimétricas, y a Gregorio Carbajal por su guía en la publicación de nuestro artículo.

A todo el personal de CNyN-CICESE, en especial Luis Gradilla, Israel Gradilla, Eloisa Aparicio, Erick Flores, Francisco Ruiz, Hugo Tizado, Pedro Casillas, Olaf, Efraín Mendoza, Margot Saenz, Juan Peralta, Anita Patrón, Citlali Martínez.

Un especial agradecimiento a los doctores Miguel Ángel Alario y Emilio Morán, y al departamento de Química Inorgánica de la Universidad Complutense de Madrid, que con su colaboración se desarrolló una parte fundamental de esta tesis. A los técnicos Emilio Matesanz, Julián Velásquez, Julio Romero, y José Manuel. A los compañeros europeos, Jesús Prado, Lucía Lázaro, Subakti “Bakti” Subakti, Teddy, Canuto y Fernanda.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización de mis estudios de maestría, junto con la beca mixta para realizar mi estancia en el extranjero, Así como también a los proyectos del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica, PAPIIT IN-112909 (DGAPA-UNAM), por la beca otorgada para la culminación de esta tesis.

Pao. No estás al último, eres la primera en mi vida, gracias por todo, te quiero y extraño.

ÍNDICE PRINCIPAL

1. INTRODUCCIÓN.....	6
1.1. Objetivos	9
2. CONCEPTOS BÁSICOS.....	10
2.1. Estructura perovskita.....	10
2.1.1. Factor de tolerancia.....	11
2.1.2. Estructura perovskita ortorrómbica.....	12
2.1.3. Estructura perovskita: Aplicaciones tecnológicas.....	13
2.2. Ferroelectricidad: Conceptos básicos.....	15
2.2.1. Polarización en dieléctricos.....	15
2.3. Capacitancia y constante dieléctrica.....	20
2.3.1. Aislantes y materiales dieléctricos.....	21
2.4. Ferroelectricidad, histéresis eléctrica, y dominios ferroeléctricos.....	23
2.5. Transición de fase ferroeléctrica – paraeléctrica y punto de Curie.....	26
2.6. Cristales ferroeléctricos.....	27
2.7. Ferroeléctricos relajadores.....	29
2.8. Conductividad en materiales ferroeléctricos.....	31
2.9. Magnetismo: Conceptos básicos.....	32
2.9.1. Magnetización y susceptibilidad magnética.....	32
2.9.2. Los tipos principales de magnetismo.....	34
2.9.3. Transiciones de fase en materiales magnéticos.....	40
2.9.4. Ordenamiento AFM en cromitas con estructura perovskita.....	41
2.9.5. Histéresis magnética.....	41
2.10. Multiferroicos.....	43
2.10.1. Renacimiento de los materiales multiferroicos.....	43
2.10.2. Factores necesarios para el acoplamiento magnético y ferroeléctrico.....	45
2.10.3. Ferroeléctricos propios e impropios.....	48
2.10.4. Mecanismos generadores de la ferroelectricidad en los multiferroicos.....	49
2.10.5. Aplicaciones de los materiales multiferroicos.....	50

3. METODOLOGÍA Y EXPERIMENTACIÓN.	51
3.1. Síntesis auto-iniciada de alta temperatura de los compuestos RCrO ₃ (R = Dy, Ho, Er, Lu)	51
3.1.1. Calcinación y sinterización de los compuestos RCrO ₃ (R = Dy, Ho, Er, Lu).	52
3.2. Caracterización térmica, estructural y morfológica de los compuestos RCrO ₃ (R = Dy, Ho, Er, Lu).	53
3.2.1. Identificación de las fases y análisis estructural por difracción de rayos X.	53
3.2.2. Análisis termogravimétrico.	55
3.2.3. Análisis morfológico por microscopia electrónica de barrido.	55
3.3. Caracterización eléctrica.	56
3.4. Caracterización magnética.	57
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	58
4.1. Estudio estructural, térmico, y morfológico del sistema RCrO ₃ (R = Dy, Ho, Er, Lu).	58
4.1.1. Difracción de rayos X de los productos de combustión.	58
4.1.2. Análisis termogravimétrico y térmico diferencial de los productos de combustión. ..	60
4.1.3. Caracterización estructural de los polvos calcinados.	63
4.1.4. Caracterización morfológica.	69
4.2. Estudio de las propiedades eléctricas.	70
4.2.1. Análisis de la permitividad como función de la temperatura.	70
4.2.2. Análisis de la conductividad eléctrica.	74
4.3. Estudio de las propiedades magnéticas.	77
4.3.1. Susceptibilidad magnética.	77
4.3.2. Histéresis magnética.	82
5. CONCLUSIONES	85
6. TRABAJOS FUTUROS.	87
7. ANEXOS	88
7.1. Lista de figuras.	88
7.2. Lista de tablas.	91
8. REFERENCIAS.	92

1. INTRODUCCIÓN.

Como resultado de los esfuerzos por desarrollar nuevas tecnologías, principalmente con aplicaciones informáticas, que buscan disminuir el consumo de energía y mantener o mejorar la relación existente entre capacidad de aplicación y volumen ocupado, se ha dado una explosión en los últimos años en el campo de investigación de materiales multifuncionales (y a escalas de manufactura cada vez más reducidas), es decir, materiales capaces de exhibir fuertemente dos o más propiedades (fundamentalmente) distintas a la vez, a tal grado que sea factible su aplicación tecnológica, lo que los hace altamente interesantes más allá del nivel de investigación básica.

El hallazgo de un acoplamiento fuerte entre dos grados de libertad, sean estos; ferroelectricidad y magnetismo, fue primeramente predicho por Pierre Curie en 1894 [1] el cual estableció que un sólido con estructura asimétrica puede polarizarse direccionalmente por la influencia de un campo magnético. Podría decirse que este campo inicia con el planteamiento hecho por Landau y Lifshitz en 1959 [2] basándose en consideraciones de cristales simétricos demostraron que un acoplamiento magnetoeléctrico (ME) lineal puede ocurrir en cristales cuyos átomos están ordenados magnéticamente.

Este planteamiento fue desarrollado matemáticamente por Dzyaloshinskii [3] prediciendo la existencia del efecto magnetoeléctrico en el Cr_2O_3 . Más tarde Astrov [4] probó esto experimentalmente, siendo el Cr_2O_3 el primer sistema con estas características. Uno de los primeros materiales ferromagnéticos y ferroeléctricos preparados en el laboratorio y que mostraba un débil acoplamiento ME fue la boracita iodo-níquel, $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$ [5]. Posteriormente se sintetizaron una gran variedad de compuestos de esta familia que mostraban el efecto magnetoeléctrico pero cuya investigación fue declinando debido a la compleja estructura cristalina con más de una fórmula unitaria por celda cristalina y la dificultad de estudiar estos fenómenos a muy bajas temperaturas. Este tipo de acoplamiento es ahora conocido como el efecto magnetoeléctrico lineal.

Hoy, la posibilidad de acoplar las propiedades ferromagnéticas y ferroeléctricas en una misma fase estructural, como es el caso en los materiales multiferroicos, resulta altamente atractiva para el desarrollo de dispositivos tales como actuadores, transductores, o dispositivos de almacenamiento, donde la información se puede modificar escribiéndola eléctricamente (magnéticamente) y leyendo magnéticamente (eléctricamente).

El estudio de los materiales multiferroicos es de gran interés debido a la física que hay detrás de estos materiales, además de sus novedosas y potenciales aplicaciones tecnológicas. Obtener dos o más grados de libertad acoplados en el mismo material permitiría más estados lógicos en memorias para almacenamiento de datos y aplicaciones novedosas como en la espintrónica. Sin embargo en muchas familias recientemente catalogadas como materiales multiferroicas, sea el caso de las cromitas con tierras raras, dichas propiedades no han sido estudiadas con detalle.

Al comienzo de la década de los 70, G. V. Subba Rao y su grupo, [6] realizaron el primer estudio de las propiedades conductivas de las ortocromitas de tierras raras RCrO_3 ($\text{R} = \text{La}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Y}, \text{Yb}$), llegando a la conclusión a través del uso de coeficiente Seebeck que el mecanismo de conducción aparentan ser los polarones pequeños. Diez años después, el grupo de N. Shamir, [7] determinó la estructura magnética de varios compuestos en esta familia mediante el uso de difracción de neutrones, indicando que al disminuir la temperatura, el ordenamiento antiferromagnético ocurre primero en la red de iones Cr, y segundo en los iones lantánidos. La temperatura de ordenamiento para los cationes R disminuye de manera monótona al avanzar en número atómico. Más adelante en 1991, H. B. Lal, et al. [8] realizó la medición de la constante dieléctrica de las ortocromitas RCrO_3 , llegando a la conclusión que la ferroelectricidad se presenta en las perovskitas con lantánidos pesados únicamente. En 1998, Maxim Kuznetsov [9] aplicó el método de síntesis por combustión auto-iniciada, produciendo estos compuestos a escala nanométrica. Esta última década de investigaciones trajo como resultado la confirmación de las propiedades biferroicas en el YCrO_3 , que posee la estructura ortorrómbica $Pnma$, y se sugiere la existencia de una ‘no-centrosimetría local’ por parte de Serrao, et al. [10].

Esto abrió el camino para que Sahu, et al. [11] en 2006 y 2008 reportaran la coexistencia de propiedades biferroicas en otras cromitas de esta familia. Este grupo descubrió que por analogía a las manganitas de tierras raras, el sistema de cromitas de tierras raras RCrO_3 ($\text{R} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{e Y}$) presenta a bajas temperaturas tanto el antiferromagnetismo cantedo como la ferroelectricidad, con una estructura centrosimétrica ortorrómbica $Pbnm$.

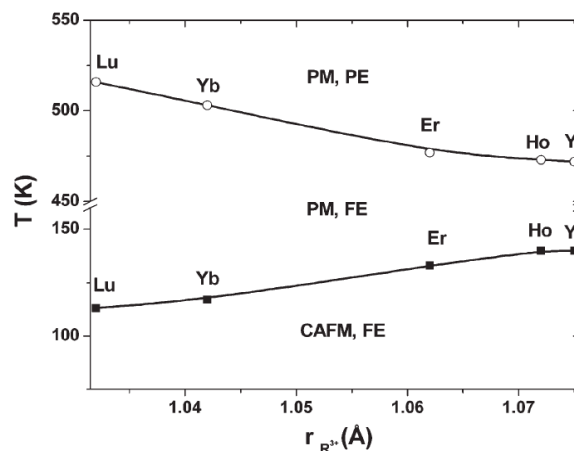


Figura 1.1 Variación de la temperatura de transición ferroeléctrica y magnética en las cromitas de tierra rara.

Se observa en la fig. 1.1 [11] como los 5 compuestos estudiados por Sahu presentan una tendencia en el cambio de su temperatura de transición ferroeléctrica a paraeléctrica (FE-PE) así como en la transición paramagnética a antiferromagnética canteda (PM-CAFM), al parecer de forma directamente relacionada con el tamaño del ion lantánido utilizado en el sitio A.

El origen de la ausencia y/o presencia de la biferroicidad no ha sido esclarecido con precisión. Se ha especulado que las distorsiones estructurales por efecto de la contracción lantánida podría ser la responsable de la ‘no-centrosimetría’ en las cromitas con iones más pesados (Ho-Lu) [12]. Aunque desde los años 70s del siglo pasado se sabía que algunos compuestos de las cromitas presentaban polarización, su existencia siempre estuvo en duda debida fundamentalmente a que cristalográficamente se indexaba con un grupo espacial centrosimétrica y como consecuencia no-ferroeléctrico. Estudios recientes han mostrado que el origen está relacionado con una ‘no-centrosimetría local’ alrededor de los iones de Cr^{3+} y la cual son los responsables de la débil ferroelectricidad en estos compuestos.

Muchas de estas investigaciones se han centrado en el compuesto $YCrO_3$, sin embargo en los compuestos $DyCrO_3$, $HoCrO_3$, $ErCrO_3$ y $LuCrO_3$ existe muy poca información desde el punto de vista de sus propiedades biferroicas. El origen del comportamiento dieléctrico generalmente es complicado de explicar, debido al carácter semiconductor de estos sistemas, y permanece en duda la existencia de la polarización local en estos materiales. Esta falta de información disponible, junto con el potencial tecnológico, nos ha motivado a realizar un estudio que abarca la preparación de los materiales, la caracterización estructural, y concluye con el estudio de las propiedades biferroicas en los compuestos.

1.1. Objetivos

El objetivo central de este trabajo es la síntesis y el estudio de las propiedades biferroicas de las cromitas RCrO_3 ($\text{R} = \text{Dy, Ho, Er, Lu}$) en bulto. Las mediciones magnéticas se llevaron a cabo con el propósito de conocer la naturaleza del ordenamiento magnético presente en los compuestos (el grado de magnetización, la susceptibilidad en función de la temperatura, la temperatura de transición), y realizar la comparación entre los datos obtenidos con los distintos elementos que ocupan el sitio A en la perovskita. El estudio estructural se realiza en conjunto con el análisis de las propiedades dieléctricas, con el fin de observar el efecto que tiene el ion lantánido en la alteración de la estructura cristalina, y a su vez, el efecto que esto tiene en la permitividad eléctrica en el material en bulto, observando con atención los cambios en la temperatura de transición, de un estado que permite la polarización aleatoria, a uno que no la permite. Por último, la aplicación de microscopía electrónica y análisis termogravimétrico permitió ser testigo de los cambios que sufre el sistema durante su formación, e hizo posible conocer el tamaño y forma de las partículas que lo constituyen.

Los objetivos específicos que se plantearon para este trabajo fueron los siguientes:

- ❖ Sintetizar los compuestos RCrO_3 ($\text{R} = \text{Dy, Ho, Er, Lu}$) policristalinos en bulto, utilizando el método de síntesis por combustión, para obtener la mayor cantidad de producto en el menor tiempo.
- ❖ Realizar el estudio estructural, morfológico, y termogravimétrico de los productos de la combustión y los compuestos estequiométricos, para estudiar la evolución de los compuestos, en función al tratamiento térmico llevado a cabo.
- ❖ Estudiar las propiedades biferroicas tales como la permitividad y conducción eléctricas, la histéresis y la susceptibilidad magnética, y buscar una relación con los cambios en la celda unitaria en el cristal.

Este trabajo continúa la línea de investigación recorrida por el artículo titulado “Magneto-thermal and dielectric properties of biferroic YCrO_3 prepared by combustion synthesis”, publicado en *Journal of Solid State Chemistry* 183 (2010) pp. 1863–1871. El propósito de esta investigación es abrir camino en la búsqueda de materiales nanométricos multiferroicos, con la posibilidad a futuro de avanzar la investigación, en forma de películas delgadas.

2. CONCEPTOS BÁSICOS.

2.1. Estructura perovskita.

La estructura tipo perovskita fue descubierta por el mineralogista y químico alemán Gustav Rose en 1839, en el mineral CaTiO_3 . Fue entonces que esta estructura se nombro en honor al mineralogista ruso, Conde Lev Alekseevich von Perovskii [13]. Este mineral que tipifica a las perovskitas cristaliza en estructura ortorrómbica (pseudocúbica), y da su nombre a un grupo de cristales que toman la misma estructura, y pueden presentar alteración de la estructura ideal de las perovskitas. En su forma perfecta, las perovskitas son descritas por la expresión generalizada ABX_3 , y consisten de cubos compuestos de tres elementos químicos diferentes, presentes en una proporción 1:1:3, como se observa en la fig. 2.1. La visión tradicional de la estructura perovskita es aquella que consiste en un cubo, con el catión B en el centro dentro de un octaedro de oxígenos, teniendo los cationes A coordinados con doce oxígenos, en los ocho vértices del cubo. Cuando se tiene empaquetamiento cúbico de los átomos, también se puede considerar como una estructura cúbica con las esquinas compartiendo un octaedro BX_6 y con el catión A localizado en los intersticios rodeado por 8 octaedros resultando un poliedro AX_{12} [14].

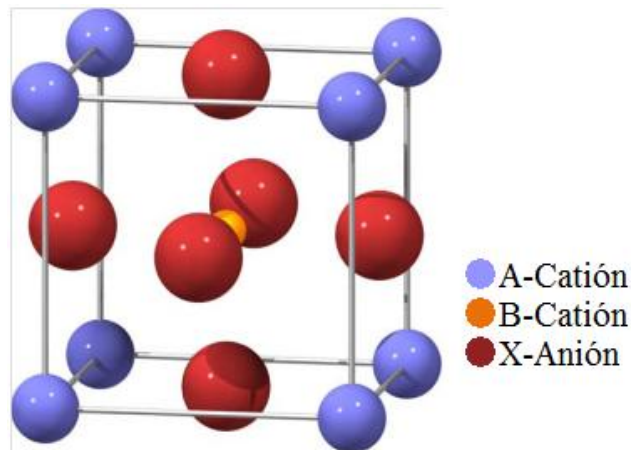


Figura 2.1 Celda unitaria de la estructura perovskita cúbica ABO_3 .

Es posible encontrar esta estructura con elementos del grupo de los alcalinotérreos, como Ba, Sr, Ca, alguna tierra rara e Ytrio para ocupar las posiciones A, con metales de transición, como Fe, Mn, Cr, Mo, para ocupar las posiciones B. El sitio X puede ser ocupado por un halógeno como F, Cl, Br, aunque en forma de óxidos (ABO_3) son más abundantes.

La combinación de elementos metálicos y no metálicos en la estructura define a las perovskitas como materiales cerámicos. Su comportamiento fisicoquímico es de interés ya que estos materiales pueden ser desde aislantes y no magnéticos, hasta semiconductores y superconductores con algún ordenamiento magnético. La estabilidad de la estructura perovskita está determinada por la electronegatividad de los cationes involucrados y fundamentalmente por los radios iónicos de los átomos A, B, y X. La relación que predice la estabilidad de la estructura es el factor de tolerancia.

2.1.1. Factor de tolerancia.

El factor de tolerancia “*t*” es un valor que cuantifica la estabilidad de una fase tipo perovskita para un determinado grupo de cationes y aniones. El parámetro toma en consideración los radios iónicos de la estructura y determina el intervalo de estabilidad de la misma. Para que exista “contacto” entre los iones A, B y X, según Goldschmidt [15] el factor de tolerancia es la variable que define los límites del tamaño de los cationes que permiten formar una fase tipo perovskita, este factor está dado por la siguiente expresión:

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)} \quad \text{Ecuación 1}$$

donde: R_A , R_B y R_X corresponden a los radios cristalinos para los cationes A, B y el anión X, respectivamente.

En el caso de la perovskita cúbica ideal, *t* es igual a 1. En la práctica, existe cierta flexibilidad en la longitud de los enlaces y usualmente se forma una perovskita cúbica en el intervalo de $0.9 < t < 1.1$: si el factor de tolerancia está entre $0.75 < t < 0.9$, los enlaces B-X son puestos en compresión, y los enlaces A-X en tensión. La estructura alivia estos esfuerzos con una rotación cooperativa de los octaedros BX_6 [16] alrededor de los cationes A ocasionando un rompimiento de la simetría cúbica a otra de menor simetría.

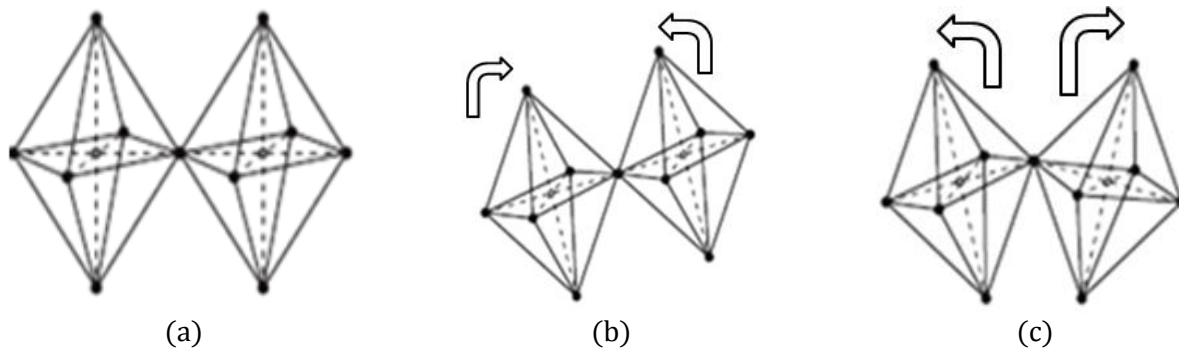


Figura 2.2 Distorsión ortorrómbica resultante de un giro de octaedros.

La distorsión estructural en la perovskita ocurre a través de los octaedros, que pueden inclinarse en fase o en antifase. En la fig. 2.2, en el caso (a) se tienen octaedros sin distorsión, en el caso (b) la distorsión ocurre en fase, y en el caso (c) se tiene distorsión en antifase. En los casos (b) y (c), la distorsión va acompañada de un cambio de estructura que disminuye la simetría cristalina.

2.1.2. Estructura perovskita ortorrómbica.

La estructura de las perovskitas de tierras raras ha sido estudiada ampliamente utilizando técnicas de difracción de rayos X y neutrones. El primer estudio fue realizado en 1927 por Goldschmidt, quien se concentró en $YAlO_3$, y $LaFeO_3$ [17]. Muchos reportes tempranos mostraban una estructura cúbica o pseudocúbica, pero en estudios subsecuentes, el número de simetrías propuestas se incrementó. Los estudios más recientes han sido capaces de determinar con gran precisión la estructura de algunas perovskitas, con el propósito de usarse como punto de partida para modelajes futuros. La literatura sugiere que muchos de los materiales exhiben la estructura ortorrómbica distorsionada $Pnma$ [18] o $Pbnm$ [19] a temperatura ambiente.

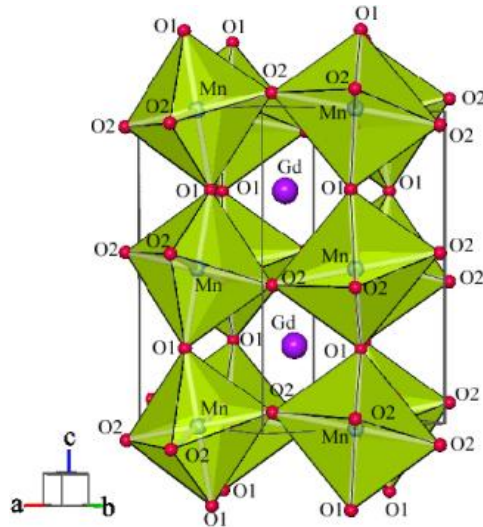


Figura 2.3 Celda unitaria de la estructura perovskita ortorrómbica $Pbnm$ para el sistema $GdMnO_3$.

La estructura $Pbnm$ mostrada en la fig. 2.3 [20] correspondiente al $GdMnO_3$, tiene el doble de tamaño de la celda cúbica. En esta estructura, existen dos inclinaciones: a través de los átomos Mn-O(1)-Mn, a lo largo del eje c , y la segunda a través de los átomos Mn-O(2)-Mn, a lo largo del eje a . Estas inclinaciones son muy similares a las que se presentan en los compuestos estudiados en este trabajo. Las posiciones espaciales de esta estructura se dan en la Tabla 1:

Tabla 1 Posiciones de Wyckoff y coordenadas del grupo espacial ortorrómbico $Pbnm$.

Sitio	Posición Wyckoff	Coordenadas
Catión A	4c	$\pm[(x,y, \frac{1}{4}) (\frac{1}{2}-x,y+\frac{1}{2},\frac{1}{4})]$
Catión B	4b	$(0,\frac{1}{2},0) (\frac{1}{2},0,0) (0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}) (\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$
Anión X(1)	4c	$\pm[(x,y, \frac{1}{4}) (\frac{1}{2}-x,y+\frac{1}{2},\frac{1}{4})]$
Anión X(2)	8d	$\pm[(x,y,z) (\frac{1}{2}-x, y+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z) (-x, -y,z+\frac{1}{2}) (x+\frac{1}{2},\frac{1}{2}-y, -z)]$

2.1.3. Estructura perovskita: Aplicaciones tecnológicas.

En la actualidad, una gran mayoría de dispositivos electrónicos que están en el mercado, contienen en su interior materiales basados en el arreglo cristalino tipo perovskita. Estos materiales incluyen los piezoeléctricos, electro-ópticos, ferroeléctricos, y piroeléctricos, entre otros.

Como se ha mencionado anteriormente, esta estructura posee la mayor simetría dentro de los siete principales grupos cristalinos.

Como ejemplos se cuentan el SrTiO_3 , BaTiO_3 , PbTiO_3 , PbZrO_3 , estos compuestos cerámicos con estructura tipo perovskita se caracterizan por tener una alta constante dieléctrica, y una brecha de energía prohibida de entre 2.8 y 3.8 eV, valores característicos de un material muy aislante. En muchos de estos materiales, el factor de tolerancia es mayor o igual a 1. Los planos A-X están bajo esfuerzos de compresión mientras los planos B-X están sometidos a tensión. La pérdida de la simetría ocurre debido a que la estructura pasa a ser no-centrosimétrica, ya que se la pierde la simetría inversión del sitio B en la estructura perovskita. Este mecanismo induce la polarización eléctrica y permite muchas aplicaciones debido a la pérdida de la simetría de inversión. Transductores, sensores, y dispositivos para el almacenamiento de datos, son algunas de las aplicaciones tecnológicas posibles con estos materiales. Los materiales en donde la relación de radios iónicos permite un factor de tolerancia de entre 0.75 y 0.9, poseen características electrónicas diferentes a los compuestos aislantes. Propiedades semiconductoras, magnéticas, y eléctricas empiezan a presentarse cuando los octaedros se inclinan en fase o antifase. Los planos A-X se encuentran en fuerte tensión, mientras que los planos B-X bajo esfuerzos de compresión en la estructura cristalina. Cuando esta inclinación sucede, la perovskita puede cambiar de aislante o paramagnético a conductor o superconductor o con ordenamiento magnético.

En la Tabla 2 se listan algunos de los materiales con estructura tipo perovskita y sus aplicaciones.

Tabla 2 Ejemplos de materiales basados en la estructura perovskita, su propiedad física más relevante, y su aplicación tecnológica.

Composición	Propiedad Física	Aplicación presente o posible
CaTiO_3	Dieléctrico	Capacitores
BaTiO_3	Ferroeléctrico	Memorias no volátiles
$\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT)	Piezoeléctrico	Generador de ultrasonido y sensores
$\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$	Semiconductor	Diodos
LnCoO_{3-x} (Ln = Lantánido)	Conductor mixto, iónico y electrónico	Membranas de difusión de gas
$\text{BaInO}_{2.5}$	Conductor iónico	Electrolito en celdas de combustible de óxidos sólidos
AMnO_{3-x} (A = Alcalino, alcalinotérreo, tierra rara)	Magneto resistencia gigante	Lector de cabezas en discos duros
$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$	Superconductor	Detectores de señales magnéticas

2.2. Ferroelectricidad: Conceptos básicos.

La ferroelectricidad se define como la propiedad de algunos cristales dieléctricos que son capaces de polarizarse eléctricamente de forma espontánea, donde la orientación de ésta polarización puede ser alterada mediante la aplicación de un campo eléctrico. El fenómeno de la ferroelectricidad fue observado por primera vez en la sal de Rochelle en 1920 por Valasek [21]. Desde entonces este fenómeno se ha observado en otros compuestos, destacándose en los materiales con estructura tipo perovskita. El fenómeno de la ferroelectricidad se manifiesta cuando la red estructural de alta simetría colapsa en una estructura no-centrosimétrica de baja simetría. La estructura perovskita está en una situación en la cual los iones positivos no tienen una disposición simétrica con respecto a los iones negativos, y esto da lugar a un momento dipolar neto y por tanto una polarización espontánea. Macroscópicamente, las regiones espontáneamente polarizadas, con una única dirección de polarización, son llamadas dominios ferroeléctricos (en el mismo sentido que los ferromagnéticos).

2.2.1. Polarización en dieléctricos.

Un material dieléctrico es aquel material que no tiene cargas libres en la estructura cristalina. Sin embargo, bajo la acción de un campo eléctrico externo las partículas que componen el material dieléctrico (átomos, moléculas, etc.) conforman dipolos eléctricos. Esto debido al desplazamiento de las cargas positivas en la dirección del campo y de las cargas negativas en dirección opuesta al mismo; sin embargo, estos desplazamientos están limitados por intensas fuerzas restauradoras que se forman por el cambio de la configuración de las cargas de la molécula. El efecto total desde el punto de vista macroscópico es más fácil de visualizar como el desplazamiento de toda una carga positiva en el dieléctrico en relación con la carga negativa. Se dice entonces que el dieléctrico está polarizado. Un dieléctrico polarizado, aún cuando sea eléctricamente neutro en promedio, produce indudablemente un campo eléctrico en los puntos exteriores e interiores al dieléctrico. La suma de las contribuciones de todos los momentos eléctricos (dipolares) genera un momento eléctrico total debido a la redistribución de las partículas cargadas. El campo eléctrico total, es entonces, la suma del campo externo y el campo interno creado por las partículas cargadas dentro del material dieléctrico.

En los materiales dieléctricos donde su enrejado cristalino está formado por átomos y/o moléculas se han identificado cuatro mecanismos de polarización [22]; los cuales se describen a continuación:

2.2.1.1. Polarización electrónica.

Esta polarización es el resultado de momentos dipolares inducidos por el campo eléctrico. Los átomos están compuestos de un pesado núcleo positivo rodeado de nubes electrónicas negativas. En la ausencia de un campo eléctrico, los electrones en sus orbitales son simétricos alrededor del núcleo, tal como se observa en la fig. 2.4 (a)

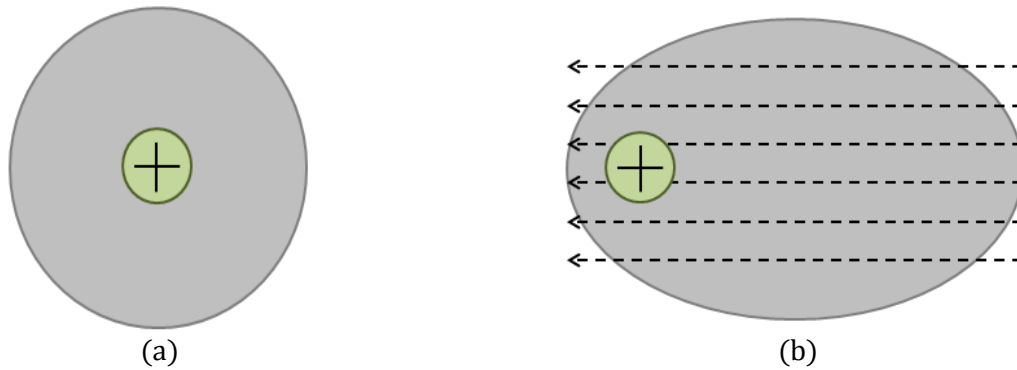


Figura 2.4 Mecanismo de la polarización electrónica.

Al aplicar un campo eléctrico, los electrones en sus orbitales tienden a desplazarse en contra de la dirección del campo aplicado, tal como se observa en la fig. 2.4 (b). De esta forma se induce un dipolo a través de la nube electrónica y el núcleo del átomo. En compuestos como el SrTiO_3 , el comportamiento en la polarización al aplicar un campo eléctrico es debido a la polarización de la nube electrónica.

2.2.1.2. Polarización iónica.

También conocida como polarización atómica, ocurre cuando en una molécula se da la compartición asimétrica de electrones entre dos átomos distintos. La aplicación del campo eléctrico permite el desplazamiento de los cationes en una dirección y los aniones en la dirección opuesta, permitiendo que el momento dipolar neto se incremente, o en otros términos, la distancia de separación entre los iones aumenta por efecto del campo eléctrico externo. En la fig. 2.5 (a), se muestra un compuesto iónico en donde las cargas están en equilibrio en ausencia de un campo eléctrico.

La fig. 2.5 (b) muestra como bajo la acción de un campo, los iones se desplazan, generándose así la polarización.



Figura 2.5 Mecanismo de polarización iónica.

Este mecanismo también se conoce como polarización de dipolo permanente, ya que la ausencia de un campo eléctrico externo no implica la pérdida de la polarización. Sin embargo, tales dipolos están orientados al azar cuando no hay un campo eléctrico resultante en el material dieléctrico

2.2.1.3. Polarización por desplazamiento.

Ocurre con moléculas polares que no comparten electrones simétricamente, resultando en una separación neta de cargas positiva y negativa. Al aplicar un campo eléctrico, la molécula es alineada por éste, como sucede por ejemplo en la molécula de H_2O . En estructuras cristalinas, como el $BaTiO_3$, los iones positivos no tienen una disposición simétrica con los iones negativos. El desplazamiento del ion central genera un dipolo permanente incluso en ausencia de un campo eléctrico. La tendencia de alineamiento es contrarrestada por las vibraciones térmicas de los átomos, que provocan un decaimiento de la polarización con el aumento de la temperatura.

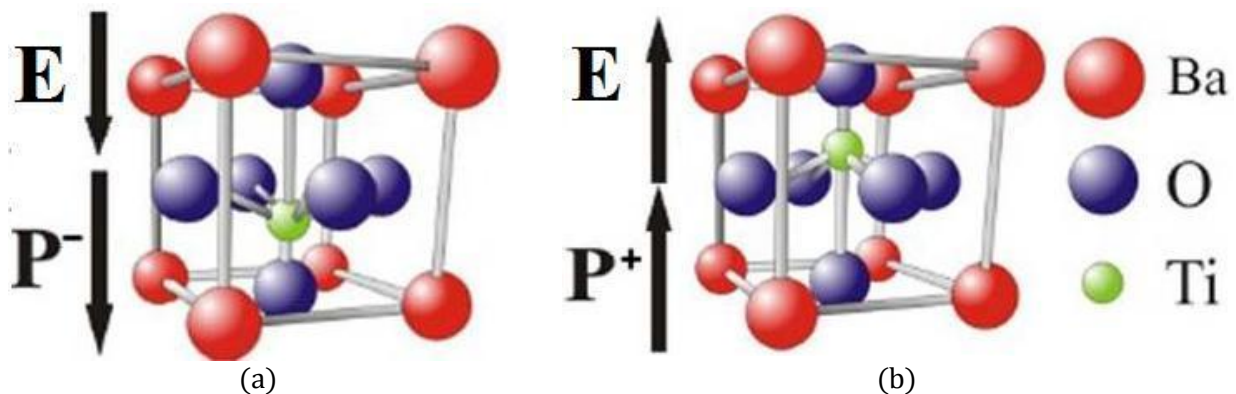


Figura 2.6 Mecanismo de polarización por desplazamiento en el $BaTiO_3$.

En la fig. 2.6 (a) se muestra un estructura donde el catión del sitio B esta desplazado del centro por la acción del campo aplicado, mientras que en la fig. 2.6 (b), el catión del sitio B se desplaza en la dirección opuesta. En ambos casos, los iones positivos y negativos están orientados anti simétricos, generando un dipolo permanente.

Esta situación se puede observar en un diagrama de energía (U) contra polarización (P) [23] como un doble pozo de potencial (ver fig. 2.7), en el cual hay dos mínimos de energía para el sistema (U_0), que tendrán polarización equitativa y de signo opuesto. En la fase ferroeléctrica, cualquiera de estas dos configuraciones será energéticamente más estable que una configuración no-polar, es decir, no hay desplazamiento atómico y la estructura llega a su mínima energía $P = 0$.

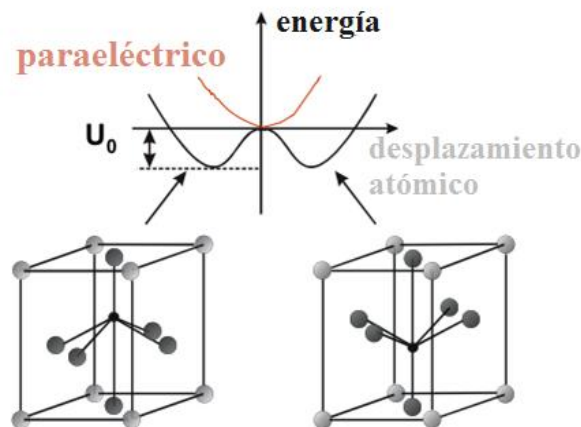


Figura 2.7 Diagrama de energía contra desplazamiento atómico, junto con la representación de una estructura polarizada por desplazamiento atómico.

2.2.1.4. Polarización de carga espacial.

Se produce por los portadores de cargas, como los iones libres, huecos, vacancias, etc., que pueden migrar a través del dieléctrico. Cuando el movimiento de tales portadores se impide por interfaces, como las que ocurren al encontrarse dos dieléctricos, o en las fronteras de grano en un solo material en bulto, se generan cargas espaciales.

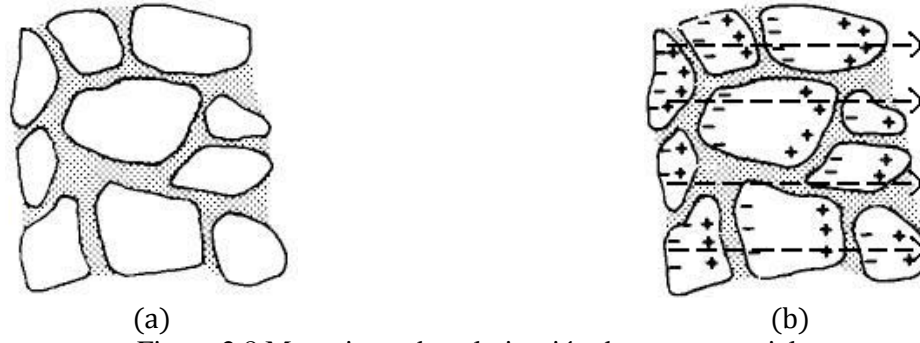


Figura 2.8 Mecanismo de polarización de carga espacial.

Cuando no hay campo eléctrico aplicado sobre los granos que forman el material, el arreglo de estas cargas es aleatorio y no hay efecto neto, como se observa en la fig. 2.8 (a). Sin embargo, en presencia de un campo, los portadores positivos tienden a tomar posiciones, relativos a los portadores negativos en los granos del material, en la dirección del campo aplicado, como se puede ver en la fig. 2.8 (b).

Estos tipos de polarización tienen una fuerte sensibilidad a la frecuencia del campo aplicado. En la fig. 2.9 se observa la permitividad (ϵ') y su parte real como función de la frecuencia.

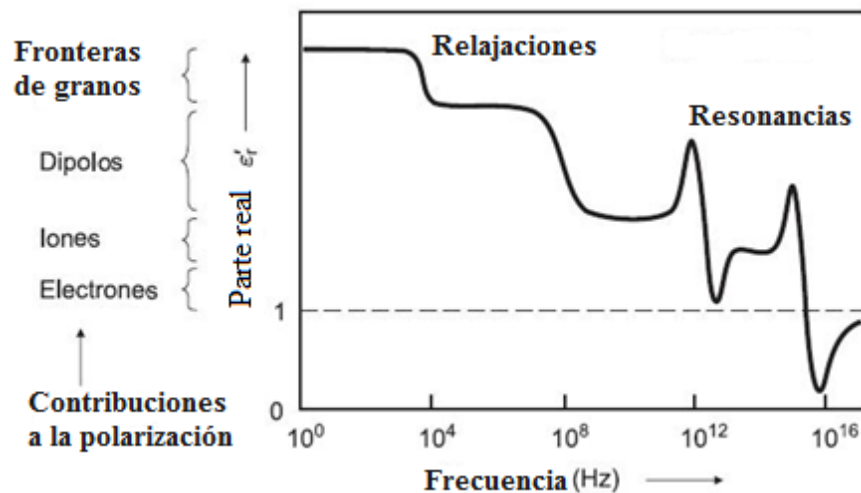


Figura 2.9 Gráfico de frecuencia Vs. permitividad, a temperatura constante, para BaTiO₃.

En la fig. 2.9 [24], se observan los distintos tipos de polarización, en función de la frecuencia del campo eléctrico aplicado. Esta dependencia surge del hecho que, al aumentar la frecuencia disminuye el tiempo de respuesta de cada tipo de polarización, es decir, el tiempo que tarda cada mecanismo de polarización en invertir la dirección de la orientación resulta ser insuficiente para producir una respuesta.

En otras palabras, aumentar la frecuencia del campo resulta en que éste se alterna con demasiada velocidad para que los dipolos, los iones, y los demás mecanismos contribuyan de forma significativa a la polarización total del sistema, y por lo tanto, desaparecen por completo. A la frecuencia de 10^4 Hz, se presentan las primeras contribuciones a la polarización, en forma de la relajación dada en la frontera de los granos. Alrededor de 10^8 Hz, se dan las relajaciones de los dipolos eléctricos. A los 10^{12} Hz se tiene la contribución de los iones, que presentan resonancia. Finalmente, alrededor de 10^{16} ocurre la resonancia electrónica. A frecuencias mayores no se observan contribuciones a la polarización.

2.3. Capacitancia y constante dieléctrica.

Un condensador es un dispositivo capaz de almacenar energía sustentando un campo eléctrico. El condensador puede estar formado por un par de superficies o placas conductoras separadas por el vacío, como se dibuja en la fig. 2.10 (a), o un material dieléctrico, fig. 2.10 (b). Las placas, sometidas a una diferencia de potencial, adquieren una carga eléctrica, positiva en una y negativa en otra.

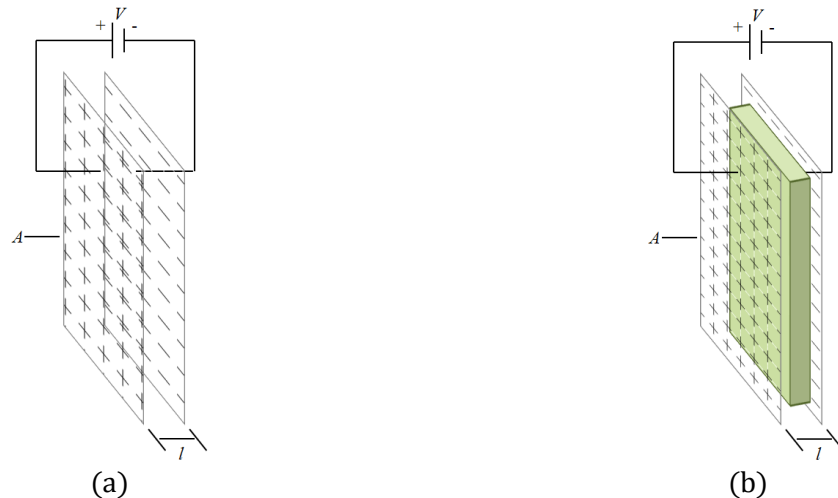


Figura 2.10 Conformación de un capacitor de placas paralelas, con vacío (aire) como medio dieléctrico, o con un medio sólido como el dieléctrico.

La capacitancia (C) está definida como la cantidad de carga (q) almacenada en cada placa y se expresa como:

$$C = \frac{q}{V}$$

Ecuación 2

donde: V es el voltaje aplicado a través del condensador.

La unidad de capacitancia en el Sistema Internacional es el Faradio (F). Ahora si se considera un capacitor de placas paralelas, la capacitancia se puede expresar:

$$C = \epsilon \frac{A}{l} \quad \text{Ecuación 3}$$

donde: A es el área de las placas, l es la separación entre las placas, ϵ es la constante dieléctrica del material

La constante dieléctrica es la relación entre la capacitancia de un condensador conteniendo un dieléctrico, y un condensador idéntico pero vacío. Una definición alternativa de esta constante la relaciona con la permitividad del material. La permitividad es una cantidad que describe el efecto que tiene un campo eléctrico externo sobre el material, por la capacidad que tenga el material de polarizarse bajo la acción del campo, entre mayor sea la polarización que se desarrolle en el material bajo un campo de una fuerza dada, mayor será su constante dieléctrica. De esta forma se puede almacenar carga eléctrica. Por ejemplo: un capacitor con alta permitividad permitirá que una carga eléctrica (x) se almacene con un campo eléctrico relativamente menor a otro capacitor con menor permitividad.

Si no se coloca un material dieléctrico entre las placas, la ecuación se reescribe:

$$C = \epsilon_0 \frac{A}{l} \quad \text{Ecuación 4}$$

donde: ϵ_0 es la permitividad del vacío, constante universal con valor 8.8542×10^{-12} F/m.

2.3.1. Aislantes y materiales dieléctricos.

Los niveles energéticos en los sólidos se pueden dividir en un continuo de niveles llamado una banda de energía. Estas bandas se pueden clasificar como banda de conducción o banda de valencia [25]. Las bandas son ocupadas por los electrones, distribuidos de acuerdo al principio de exclusión de Pauli, es decir, comenzando con el mínimo nivel de energía. Los electrones que contribuyen a la conducción eléctrica se encuentran en la banda de mayor energía, la de conducción. La siguiente banda, que puede estar llena total o parcialmente con electrones menos energéticos, es la banda de valencia. En los materiales aislantes o semiconductores éstas bandas son separadas por una brecha 'prohibida' de energía. En el caso de los conductores, estas dos bandas se traslapan, permitiendo un flujo parcial de electrones de una banda a la otra.

En los sólidos, las bandas de conducción de estados llenos, vacíos, o permitidos, pueden interferir con brechas prohibidas, también llamadas ‘band gaps’. El ancho de la banda de energía prohibida, medido en unidades de energía, determina el tipo de material: (a) aislante, (b) semiconductor, o (c) metal. Generalmente, el límite máximo en el valor de la brecha de energía para que un material sea considerado semiconductor es de 3.2 eV. En la fig. 2.11 se observan los 3 tipos de materiales; en la figura, la banda de valencia se muestra en verde, la banda de conducción en amarillo, y la brecha es la separación entre las dos. La energía de los electrones aumenta hacia arriba. En este esquema un material conductor no posee ninguna brecha energética y los electrones son libres de cruzar entre bandas, se dice que están totalmente deslocalizados. Por el contrario, en los materiales semiconductores y aislantes empieza a aparecer una brecha. Semiconductores clásicos como Si, o GaAs poseen una brecha energética de 1.12 y 1.42 eV. En la mayoría de los materiales semiconductores la brecha energética está en el orden de 1.1 y 3.2 eV [26]. En los materiales aislantes la brecha es grande, por ejemplo ésta llega a ser de 5.5 eV en el diamante a temperatura ambiente. Los materiales dieléctricos con propiedades ferroeléctricas, como el BaTiO₃ y el PZT, llegan a tener una brecha energética de 3.8 y 3.7 eV [27,28] en la forma de películas delgadas. En estos materiales los electrones se encuentran muy localizados y requieren de mucha energía para que los electrones de valencia pasen a la banda de conducción.

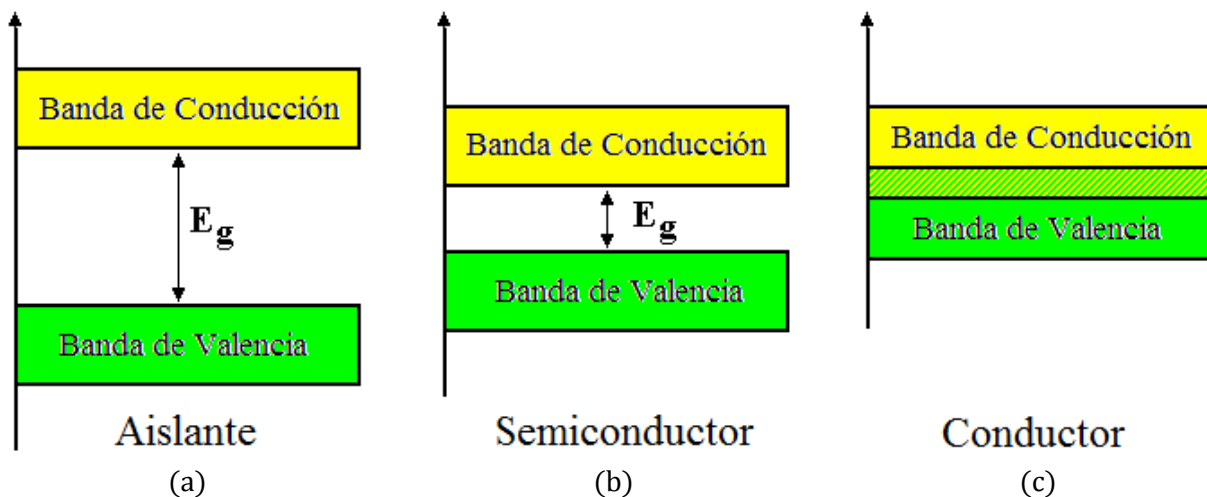


Figura 2.11 Diagramas de bandas de energía para un metal, un semiconductor, y un aislante.

Un nombre común para los aislantes es dieléctrico. En la fabricación de capacitores, los dieléctricos cumplen la función de mantener separadas a las placas, permitiendo así distancias muy pequeñas, aumentando la capacitancia.

Tabla 3 Materiales dieléctricos más comunes, valor promedio de su constante dieléctrica, y su estado de agregación en condiciones ambientales.

Material	Constante dieléctrica	Fase
Acetato de celulosa	3.3 a 3.9	Sólido
Agua	76.5 a 80	Líquido
Aire	1	Gas
Alcohol etílico	24	Líquido
Cuarzo	3.8	Sólido
Hule	2.8	Sólido
Papel	3.0	Sólido
Parafina	2.1	Sólido
Porcelana	5.1 a 5.9	Sólido
Titanato de bario	100 a 1250	Sólido
Vacío	1	-
Vidrio	7.6 a 8	Sólido
Vinyl	2.8 a 4.5	Sólido

2.4. Ferroelectricidad, histéresis eléctrica, y dominios ferroeléctricos.

La clasificación cristalina de un material tiene implicaciones inmediatas en los efectos ferroeléctricos. Las estructuras cristalinas conocidas se pueden dividir en 32 clases, o grupos puntuales, de acuerdo al número de ejes de rotación y planos de reflexión que exhiben que dejan la estructura cristalina idéntica. Veintiuno de los 32 grupos no poseen un centro de simetría, y de éstos, 20 son piezoeléctricos (un piezoeléctrico es un cristal dieléctrico en el cual la presión mecánica promueve la aparición de cargas eléctricas positivas en un extremo, y negativas en el otro). De estos 20, diez son piroeléctricos (un piroeléctrico es un dieléctrico que al ser sujeto a cambios de temperatura desarrolla cargas eléctricas opuestas en diferentes regiones del cristal en sí) o polares.

De esta manera, un cristal ferroeléctrico se define como aquél que posee la propiedad de tener polarización eléctrica espontánea, donde ésta puede ser invertida en su dirección mediante la aplicación de un campo eléctrico [29]. Por lo tanto, los ferroeléctricos son un subgrupo de los piroeléctricos, y a su vez un subgrupo de los piezoeléctricos. La característica más sobresaliente de un material ferroeléctrico es su lazo de histéresis, es decir, una grafica de polarización contra campo eléctrico, (ver fig. 2.12) para el caso de una película delgada; las curvas de histéresis son explicadas de la siguiente forma:

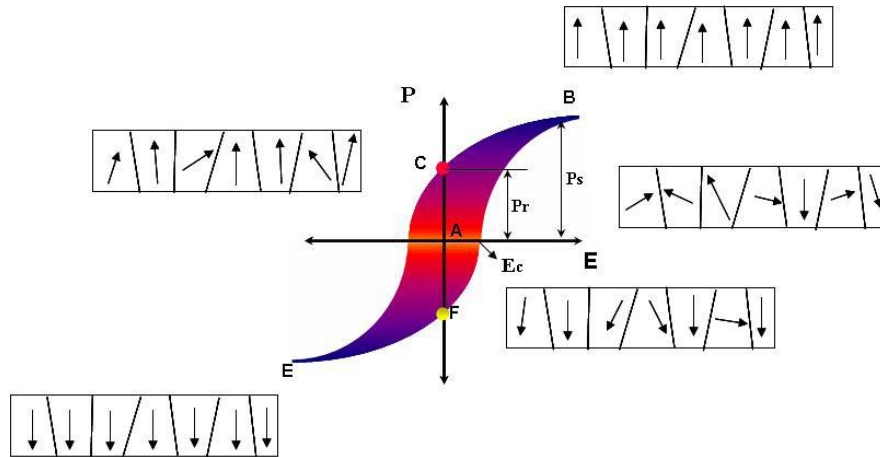


Figura 2.12 Lazo de histéresis típico de una película delgada de un material en el estado ferroeléctrico.

Partiendo del punto A, de la fig. 2.12 se empieza a someter el dieléctrico a un campo eléctrico externo, el cual se incrementa lentamente desde un valor de cero hasta alcanzar un máximo en B. El dieléctrico se polariza hasta que un gran porcentaje de los dipolos eléctricos se alinean y la polarización se hace máxima, punto denominado polarización de saturación (P_S). Seguido, el campo eléctrico disminuye hasta hacerse cero en C, permitiendo que la polarización disminuya hasta llegar a un valor llamado polarización de remanencia (P_R). Haciendo una inversión de la dirección de aplicación del campo eléctrico, la polarización remanente sigue disminuyendo hasta hacerse cero, punto donde se encuentra un valor para el campo eléctrico denominado campo coercitivo (E_C). El aumento progresivo del campo aplicado hasta otro máximo en E, permite la polarización de casi todo el material en la dirección contraria a P_S .

Desde el punto de vista del pozo de potencial visto anteriormente, las curvas de histéresis tienen la siguiente explicación:

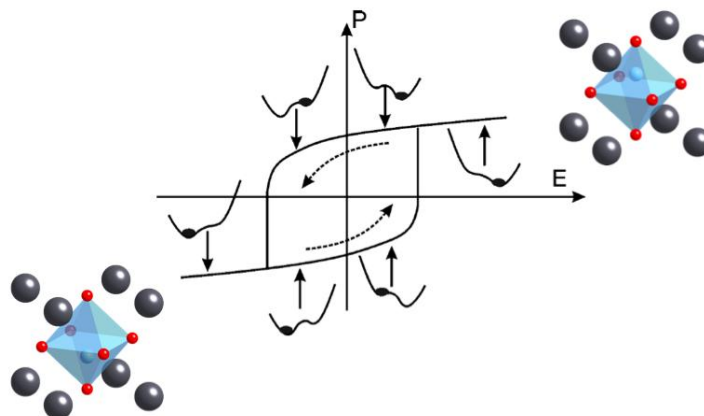


Figura 2.13 Lazo de histéresis en un ferroeléctrico, visto en términos del doble potencial de energía.

La aplicación de un campo eléctrico ocasiona que un estado de polarización tenga más preferencia que el otro. Esto es como sumir un pozo más profundo y elevar el otro hacia la ‘superficie’, (ver fig. 2.13).

En el estado ferroeléctrico, la polarización puede ser orientada a lo largo de varios ejes cristalográficos equivalentes (que no aplica para el caso de piroeléctricos o materiales no ferroeléctricos), lo que explica que después de enfriar por debajo de una cierta temperatura de transición (llamada temperatura de Curie), se da la formación de dominios polarizados uniformemente pero en diferentes direcciones. Aparentemente el material es no polar, sin embargo, para inducir polarización macroscópica un campo eléctrico externo tiene que ser aplicado, el cual puede promover el desplazamiento de los dominios que forman paredes. Para valores bajos de campo eléctrico aplicado, la polarización es proporcional al campo, lo que ayuda a definir una permitividad aparente en función de la temperatura. Esta proporción entre permitividad y campo eléctrico depende de la orientación del campo eléctrico con respecto a los ejes cristalográficos, es decir, que para una muestra cerámica la permitividad es una medida promedio de todas las posibles orientaciones de los dipolos eléctricos. Para altos valores de campo eléctrico aplicado, la polarización no es una función lineal del campo y tiende a volverse constante, lo que es representado por la polarización de saturación mencionada anteriormente.

Al aplicar campos eléctricos muy altos, un material que normalmente actúa como aislante eléctrico puede comenzar a conducir electricidad, este fenómeno se conoce como rompimiento dieléctrico.

Las relaciones de orientación de los dominios son gobernadas por la simetría a la que pertenece la estructura cristalina.

La formación de dominios ferroeléctricos ocurre en función de la mínima energía, es decir, para compensar las fuerzas elásticas involucradas durante la transición de fase, el cristal minimiza su energía formando regiones donde el alineamiento uniforme y aleatorio de los dipolos eléctricos disminuye la energía del sistema, lo que se observa en la fig. 2.14. Las flechas indican la orientación de los dipolos.

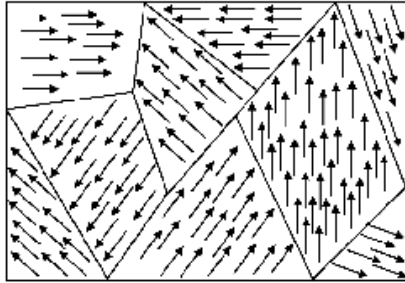


Figura 2.14 Distintos dominios de un cristal, con orientación aleatoria.

2.5. Transición de fase ferroeléctrica – paraeléctrica y punto de Curie.

Generalmente, en un ferroeléctrico existe una temperatura crítica T_C a partir de la cual la polarización neta es cero, esto va acompañado de un cambio de estructura de mayor a menor simetría, como ejemplo, de una estructura cúbica a una tetragonal [30]. Las transiciones ferroeléctricas generalmente van acompañadas por una pronunciada anomalía cerca de T_C en las propiedades estructurales, térmicas, elásticas, y ópticas, lo que hace que los cristales ferroeléctricos sean muy útiles para una gran cantidad de aplicaciones.

Las transiciones de fase pueden identificarse de dos formas, y se nombran en base a la forma que cambia el parámetro de orden durante la transición. En los ferroeléctricos este parámetro es la polarización. Una transición de primer orden es aquella que tiene una discontinuidad en el parámetro de orden en sí, mientras que una transición de segundo orden presenta una discontinuidad en la *primera derivada* del parámetro de orden. Las tres principales variables involucradas en las transiciones de fase son el parámetro de orden, el campo eléctrico y la temperatura. En casos especiales, como el BaTiO_3 , se da una transición FE-FE.

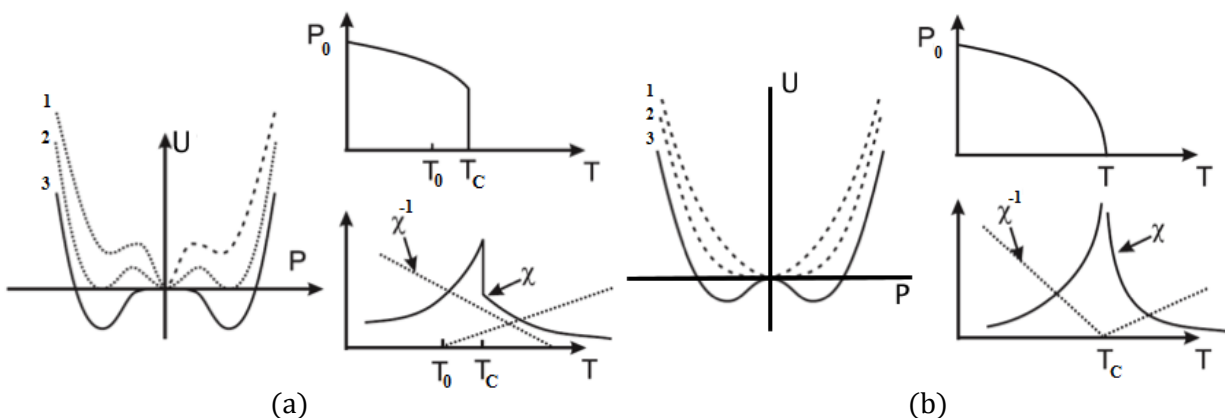


Figura 2.15 Gráficos de polarización espontánea contra temperatura, y el diagrama de potencial de energía, para una transición de primer orden y otra de segundo orden.

En una transición de primer orden [31] fig. 2.15 (a), la polarización varía continuamente, hasta alcanzar la temperatura de Curie, donde se presenta una discontinuidad en la polarización y permitividad. En la transición de segundo orden, fig. 2.15 (b), la polarización en sí disminuye de forma continua al aumentar la temperatura, pero existe una discontinuidad en su primera derivada en T_C . Esto se observa como un salto en el valor de la permitividad. En el diagrama de energía contra polarización mostrado, se marcan 3 líneas: 1 corresponde al caso en que la temperatura es mayor a la T_C . 2 es aquella línea para $T = T_C$, y 3 es para el caso donde la temperatura se encuentra por debajo de la temperatura de transición.

En 1949, Kay y Vousden [32] demostraron que el BaTiO_3 poseía una serie de transiciones de fase: ferroeléctrico a ferroeléctrico (FE-FE), de la estructura tetragonal $P4mm$, fig. 2.16 (b) a la ortorrómbica $Bmm2$, (c) a 5°C , y otra FE-FE a los -90°C , a la fase romboidal $R2m$, (d). Por otro lado, arriba de los 120°C se da la transición ferroeléctrica-paraeléctrica (FE-PE), al formarse la estructura cúbica $Pm3m$, (a) [33].

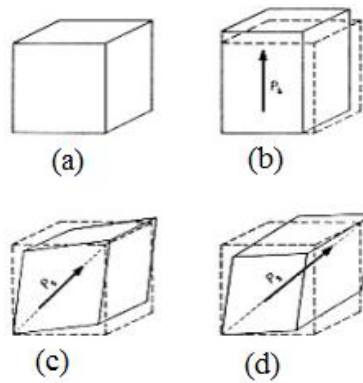


Figura 2.16 Fases de la celda unitaria del BaTiO_3 . Las líneas punteadas en (b), (c) y (d) demarcan la celda cúbica original.

2.6. Cristales ferroeléctricos.

El grupo de materiales dieléctricos que exhiben polarización espontánea, por debajo de una temperatura T_C , se denominan ferroeléctricos (FE). Este fenómeno aparece generalmente en sistemas cristalinos de baja simetría, es decir, un sistema donde los iones positivos no tienen una disposición simétrica con respecto a los negativos, lo que puede dar origen a un momento dipolar neto y por tanto genera una polarización espontánea. Estos sistemas por lo general no tienen simetría de inversión, lo que los hace ser no-centrosimétricos, permitiendo la ferroelectricidad.

Algunas de las causas de la ferroelectricidad son la distorsión de la red cristalina, giros en los octaedros que se forman en las fases con estructura tipo perovskita y tamaño de los cationes involucrados. En el estado ferroeléctrico, la simetría de la fase cristalina de un material es menor, en comparación con el estado paraeléctrico; es decir, T_C se considera una temperatura de transición en donde la estructura cristalina se distorsiona por efecto térmico, facilitando la formación de dipolos y en consecuencia la formación de un momento dipolar neto en el material.

Por lo tanto, T_C se define como la temperatura de transición ferroeléctrica y por debajo de esta temperatura el material presenta comportamiento ferroeléctrico. Por encima de T_C la constante dieléctrica sigue la ley de Curie-Weiss:

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{C}{T - T_C} \approx \frac{C}{T - T_C} \quad \text{Ecuación 5}$$

donde: C es la constante de Curie cuyo valor se encuentra alrededor de $10^3 \text{ K} - 10^5 \text{ K}$.

Por motivos históricos, el material ferroeléctrico de más amplio uso es el titanato de bario (BaTiO_3), cuya estructura básica es mostrada en la fig. 2.17. Este material fue estudiado por primera vez durante la segunda guerra mundial. La primera descripción detallada de la estructura cristalina en la fase ferroeléctrica de alta temperatura fue llevada a cabo por Megaw [34].

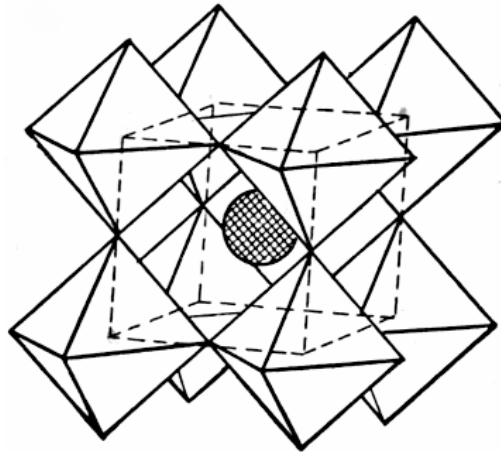


Figura 2.17 Estructura básica del BaTiO_3 .

En el BaTiO_3 , el ion de Ti ocupa el sitio coordinado del octaedro, y el ion Ba se localiza en el sitio de coordinación 12 en una simetría cúbica de alta temperatura. La fase ferroeléctrica a la temperatura ambiente es tetragonal, con los iones de oxígeno y titanio desplazados, provocando una polarización espontánea.

Estudios subsecuentes llevaron al descubrimiento que el origen de la alta susceptibilidad dieléctrica es el desplazamiento cooperativo de los iones Ti^{4+} del centro de simetría de sus sitios, debajo de una temperatura crítica T_C , dicho desplazamiento es ilustrado en la fig. 2.18.

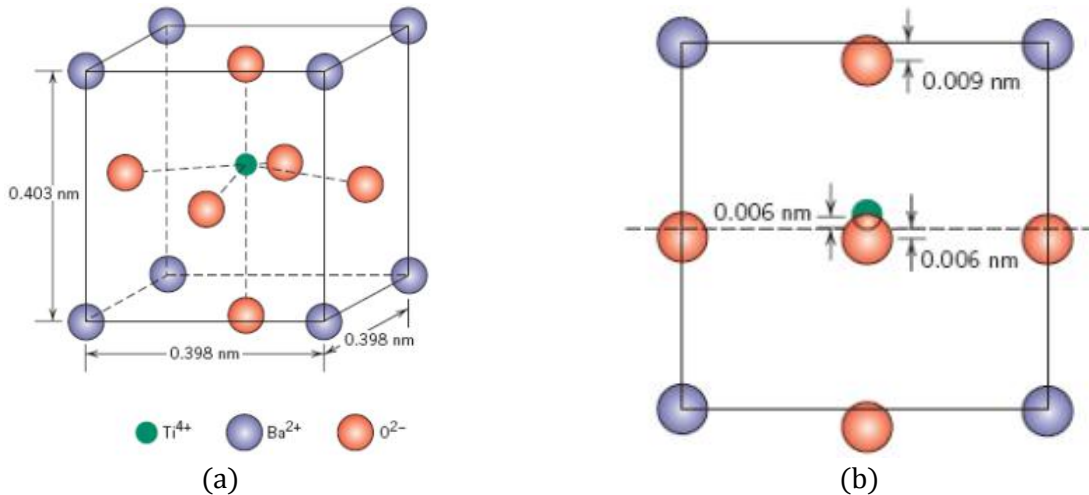


Figura 2.18 Proyecciones de la celda unitaria de BaTiO_3 , donde se indica el desplazamiento de los átomos en la estructura en nanómetros.

En la fig. 2.18 se observa como los iones Ti^{4+} y O^{2-} están desplazados del centro de la celda. Este comportamiento se puede explicar en términos del factor de tolerancia t .

Para este compuesto, $t = 1.06$ debido a que el ion Ti^{4+} es ligeramente más pequeño para los espacios octaédricos. Por debajo de cierta temperatura, éste se relajará hacia 5 oxígenos en el octaedro, pasando a un estado de menor simetría. Es precisamente a causa de este estado de menor simetría, que las propiedades del BaTiO_3 pueden ser aprovechadas con fines tecnológicos. Los iones vecinos de Ti^{4+} también experimentarán desplazamientos similares y en consecuencia aparecerá una polarización espontánea resultado de la formación de un dipolo eléctrico permanente.

2.7. Ferroeléctricos relajadores.

El $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ representa un sistema ferroeléctrico clásico, con propiedades como aquéllas exhibidas por el BaTiO_3 . El compuesto $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, por otra parte, representa lo que se conoce como un ferroeléctrico relajador. Estos tipos de materiales presentan las siguientes características biferoicas: la variación de la temperatura de transición con la frecuencia del campo eléctrico (la 'forma' del pico de ϵ vs T durante la transición de fase), la dependencia de la polarización con respecto a la temperatura y la curva de histéresis.

Los materiales ferroeléctricos relajadores se caracterizan por un lazo de histéresis angosto, campos coercitivos pequeños y polarización remanente pequeña. La polarización no desaparece al alcanzar la temperatura de transición, pero sí deja de existir a una temperatura más alta llamada temperatura de Burns [35]. Estos materiales se caracterizan por una transición de fase difusa. La permitividad dieléctrica de un relajador alcanza un valor máximo a una T_{max} , para una frecuencia en particular. Al incrementar la frecuencia, T_{max} se incrementa hacia mayores temperaturas. Las diferencias en estas propiedades entre los ferroeléctricos relajadores y los no relajadores se observan en la fig. 2.19 [36].

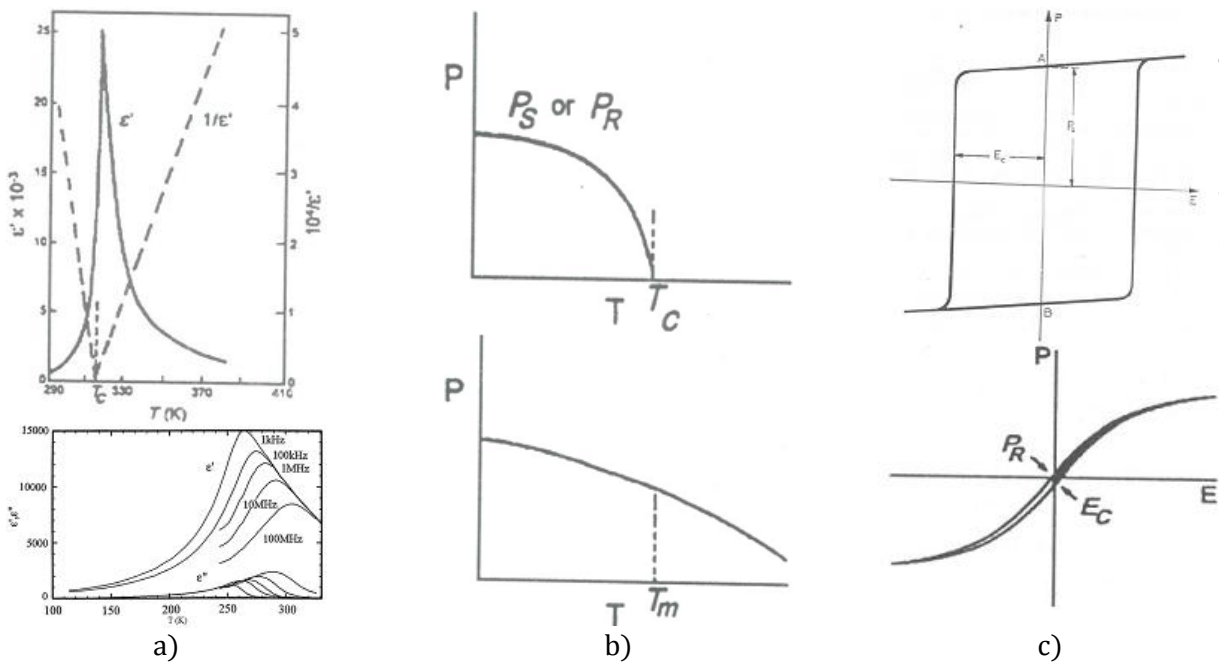


Figura 2.19 Tres características que distinguen a un ferroeléctrico normal (superior) de uno relajador (inferior): la forma del pico de la transición, el efecto de la temperatura sobre la polarización, y la forma del lazo de histéresis.

En la fig. 2.19 (a), la permitividad dieléctrica ϵ_R como función de la temperatura, tiene un pico máximo en la imagen superior, que corresponde a un ferroeléctrico normal. Por otro lado, para un material relajador, este aumento de permitividad no es tan súbito, y exhibe una clara dependencia a la frecuencia de medición, desplazando la transición a mayores temperaturas al aumentar la frecuencia. La fig. 2.19 (b) muestra cómo un ferroeléctrico no relajador pierde por completo su polarización al llegar a la temperatura de transición, caso que no ocurre con el material relajador, el cual sigue poseyendo polarización por encima de T_C .

El lazo de histéresis de un ferroeléctrico normal se muestra en la fig. 2.19 (c) [37] (superior), contra el lazo de un relajador (inferior). Claramente se observa como la polarización remanente y el campo coercitivo son mucho menores en el material relajador.

La razón que se da para estas diferencias, es la existencia de regiones polares de escala nanométrica [38]. En las perovskitas ABO_3 , el sustituir iones de tamaños, valencias, y capacidad de polarización distintos, ya sea en el sitio A o B produce defectos dipolares, y puede introducir un grado de desorden lo suficientemente alto, tal que se rompe la simetría de traslación y se previene la formación de un estado de ordenamiento de largo alcance.

En estas redes altamente polarizables, la presencia de una impureza dipolar en un sitio dado puede inducir dipolos en un número de celdas unitarias adyacentes a ese sitio. El movimiento dipolar dentro de esta distancia lleva a la formación de nano dominios polares [39].

2.8. Conductividad en materiales ferroeléctricos.

Cuando un campo eléctrico es aplicado a un sólido, se aceleran los electrones libres que tiene presente. Estos pierden o disminuyen su energía cinética a través de colisiones con los átomos de la red. La corriente que resulta es proporcional a la velocidad promedio de los electrones, que se determina por la intensidad del campo eléctrico aplicado, y la frecuencia de las colisiones. Solo los electrones con su energía cercana ($k_B T$) al nivel de Fermi pueden ser acelerados, ya que el resto habitan estados localizados, y por el principio de exclusión de Pauli, les está prohibido cambiar de estado. Si la banda de valencia está llena y no traslapa con bandas vacías, la falta de estados vacíos adyacentes severamente limita la conducción. Este es el modelo aceptado para los aislantes y los semiconductores. Los materiales semiconductores se caracterizan por una banda de valencia casi llena, que está separada de una banda de conducción casi vacía por un intervalo de energía de ~ 2 eV o menos.

Los semiconductores pueden ser de dos clases: n o p . Un semiconductor tipo p es aquél que contiene portadores de carga positivos (huecos). Las perovskitas ortorrómbicas conteniendo tierras raras, con fórmula general $RCrO_3$, con R igual a un elemento lantánido (La-Lu), han sido documentadas en la literatura como materiales semiconductores tipo p [40].

2.9. Magnetismo: Conceptos básicos.

En la naturaleza existen sustancias que son capaces de manifestar una fuerza atractiva o repulsiva hacia otras sustancias de índole similar. Este fenómeno, llamado magnetismo, se conoce desde la antigüedad, sin embargo es sólo hasta tiempos relativamente recientes que se ha podido generar y formular un conocimiento profundo acerca de los principios y mecanismos que explican este aspecto fundamental del Universo.

Las fuerzas magnéticas son producidas debido al movimiento de los electrones en los átomos y los espines electrónicos. La respuesta magnética de un sólido es la suma de diversos factores relativamente independientes, que se encuentran en la configuración electrónica de los átomos.

Las diferentes respuestas magnéticas se originan en los electrones dispuestos en diferentes situaciones dentro de los sólidos. Estos electrones dentro de un sólido se categorizan en:

- ❖ Electrones del núcleo, en orbitales llenos.
- ❖ Electrones del núcleo, con orbitales parcialmente llenos de electrones.
- ❖ Los electrones de conducción.

Tanto con los electrones más cercanos al núcleo atómico, como los electrones de conducción se debe considerar la contribución magnética del orbital y el espín en un campo magnético aplicado. El primero altera el movimiento de las partículas cargadas en los orbitales y el segundo la reorientación del momento magnético intrínseco (espín). La diversidad de las propiedades magnéticas es muy grande, pero es interesante conocer algunos conceptos importantes que ayudan a conocer como se magnetizan las sustancias y los ordenamientos colectivos que ocurren en los sólidos bajo la acción de un campo magnético.

2.9.1. Magnetización y susceptibilidad magnética.

La susceptibilidad magnética, una de las propiedades magnéticas de mayor interés científico y tecnológico, es un valor adimensional que indica el grado de magnetización de un material en respuesta a un campo magnético aplicado. Esta, como las demás propiedades, es consecuencia de momentos magnéticos asociados a cada electrón individual, los momentos de un electrón dentro del átomo se originan de dos maneras.

La primera manera es el movimiento alrededor del núcleo; siendo básicamente un movimiento de carga, puede ser considerado como una pequeña corriente que genera un campo magnético con un momento a lo largo del eje de rotación, fig. 2.20 (a). La segunda es el espín del electrón a lo largo de su propio eje, fig. 2.20 (b). El momento magnético de espín puede estar en dirección paralela al campo magnético o antiparalela a este. Por lo tanto, cada electrón del átomo puede considerarse como un pequeño magneto con un momento magnético de espín y de orbital permanente.

El momento magnético fundamental es el magnetón de Bohr (μ_B), que tiene una magnitud de $9.274 \times 10^{-24} \text{ J}\cdot\text{T}^{-1}$. Para cada electrón en el átomo, el momento magnético de espín es $\pm\mu_B$, adicionalmente la contribución del momento magnético de orbital es igual a $m_l\mu_B$, con m_l el número cuántico magnético del electrón.

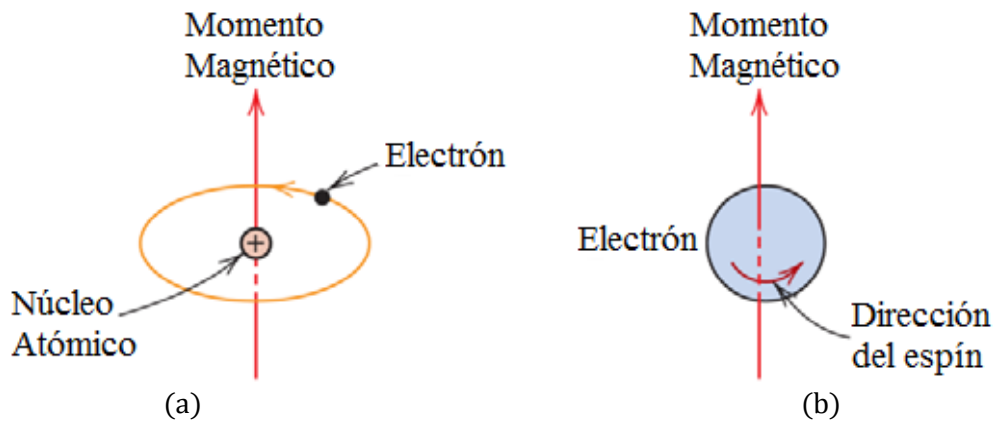


Figura 2.20 Dos fuentes de momento magnético que aporta el electrón a cada átomo.

Generalmente, la letra H designa al campo magnético, la densidad de flujo magnético o inducción magnética se representa por la letra B y simboliza la magnitud del campo magnético interno del material que es sometido a la fuerza de un campo externo H . La unidad de B es el Tesla (Sistema Internacional) y tanto H como B son considerados vectores, caracterizados por su magnitud, dirección, y sentido.

En el vacío, H y B , se pueden relacionar de esta manera:

$$B = \mu_0 H \quad \text{Ecuación 6}$$

donde: μ_0 es la permeabilidad en el espacio libre que tiene un valor de $4\pi \times 10^{-7} \text{ N/A}^2$

Para un sólido, B será compuesto de 2 partes, relación que se puede expresar como:

$$B = \mu_0(H + M) \quad \text{Ecuación 7}$$

donde: M es la magnetización del sólido, definida como el momento magnético neto por unidad de volumen:

$$M = \frac{\mu_{\text{ion}}}{V} \quad \text{Ecuación 8}$$

En sólidos paramagnéticos y diamagnéticos, B es una función lineal de H , así que se cumple:

$$B = \mu H \quad \text{Ecuación 9}$$

donde: μ es la permeabilidad del sólido

Ahora la susceptibilidad magnética se puede definir como:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad \text{Ecuación 10}$$

Es importante resaltar que M y H tienen las mismas unidades, pero en contraposición a H que es generado por corrientes eléctricas o imanes permanentes por fuera del material, M es generado a partir de espines descompensados y el momento angular de los electrones dentro del sólido. En un medio isotrópico H , B , y M son vectores que dependiendo del tipo de magnetismo presente en el material, pueden apuntar en la misma dirección, mientras que χ y μ son cantidades escalares.

Cuando un sólido cristalino es expuesto a un campo magnético, su reacción dependerá de la respuesta del electrón y de los dipolos magnéticos formados en el material.

2.9.2. Los tipos principales de magnetismo.

Como se ha descrito anteriormente, los factores para el ordenamiento magnético en sólidos se han desarrollado bajo dos conceptos. El primero es que existe un momento magnético discreto asociado a los átomos en los sólidos, y el segundo, es que estos momentos magnéticos microscópicos (espín total) interactuarán, no solo a través de las fuerzas ordinarias dipolo-dipolo, sino a través de las llamadas fuerzas de intercambio. Estas dependen de la separación de los iones magnéticos y de su arreglo geométrico (estructura cristalina), lo cual conduce a una variedad de ordenamientos magnéticos en los sólidos (fig. 2.21).

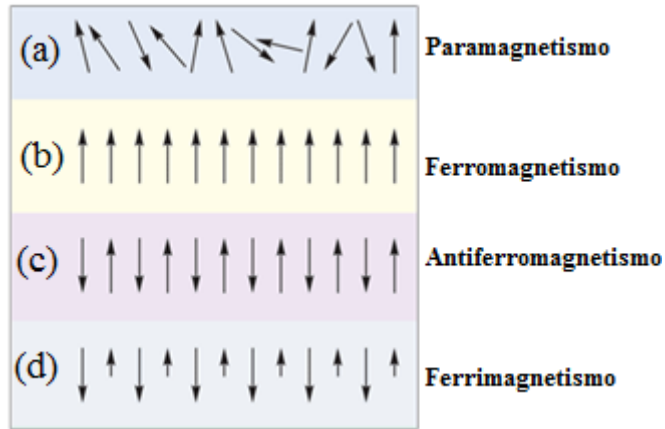


Figura 2.21 Tipos de ordenamiento magnético principales.

2.9.2.1. Diamagnetismo

Es un efecto universal, pues se basa en la interacción entre el campo aplicado y los electrones móviles de la materia. Todos los átomos contienen electrones que se mueven libres en sus orbitales, y cuando se aplica un campo magnético externo se genera un efecto cuántico cuyo resultado es un campo magnético en el material, opuesto al campo aplicado, (ver fig. 2.22).

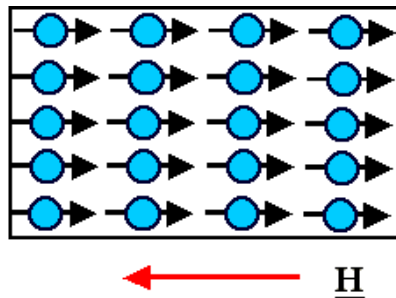


Figura 2.22 Diamagnetismo. Los dipolos magnéticos se orientan en oposición al campo aplicado.

Por lo tanto todos los átomos y las moléculas tienen contribuciones repulsivas al magnetismo de origen diamagnético, aunque solo son observadas claramente en la ausencia de otros tipos de magnetismo. El diamagnetismo se puede caracterizar muy fácilmente al someter una sustancia a un campo magnético. Esta forma del magnetismo es muy débil y desaparece al remover el campo magnético externo. En la fig. 2.23 (a) se observa como la magnetización es negativa al ir aplicando un campo magnético externo. La susceptibilidad en un material diamagnético resulta con un valor pequeño, negativo y constante independiente de la temperatura como se muestra en la fig. 2.23 (b).

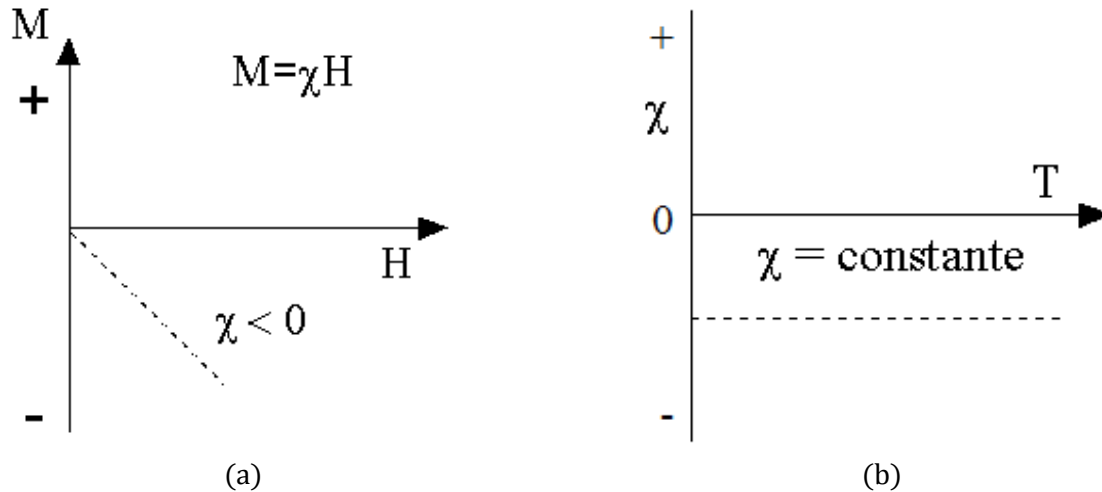


Figura 2.23 Susceptibilidad diamagnética de los materiales.

Los valores típicos de susceptibilidad para materiales diamagnéticos están en el intervalo de -1×10^{-7} a -2×10^{-6} . Los superconductores son diamagnetos perfectos, con $\chi = -1$. Algunos ejemplos de materiales diamagnéticos son el cobre y el helio. Los compuestos orgánicos son, generalmente, diamagnéticos.

2.9.2.2. Paramagnetismo

Aquéllos materiales cuyos átomos poseen dipolos permanentes debido a la cancelación incompleta de los momentos magnéticos de espín y de orbital son llamados paramagnéticos (PM) [41]. En ausencia de un campo magnético externo, estos dipolos se encuentran orientados aleatoriamente en el material, dando un momento magnético total de cero, como se ve en la fig. 2.21 (a). Al exponerse a un campo magnético, estos materiales tenderán a alinearse de forma paralela o atractiva al campo, con una susceptibilidad positiva.

Las sustancias paramagnéticas obedecen la Ley de Curie, la cual establece que la magnetización es directamente proporcional a un campo magnético aplicado. Si, bajo un valor constante de campo aplicado, el material es calentado, ésta magnetización es reducida, por lo tanto la magnetización es inversamente proporcional a la temperatura. De tal manera que a partir de la ecuación 10:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{Nm^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad \text{Ecuación 11}$$

donde: $\frac{Nm^2}{3k_B T}$ es un valor constante igual a C, la constante de Curie para el material, y T es la temperatura.

Gráficamente, esta ley se visualiza como se observa en la fig. 2.24:

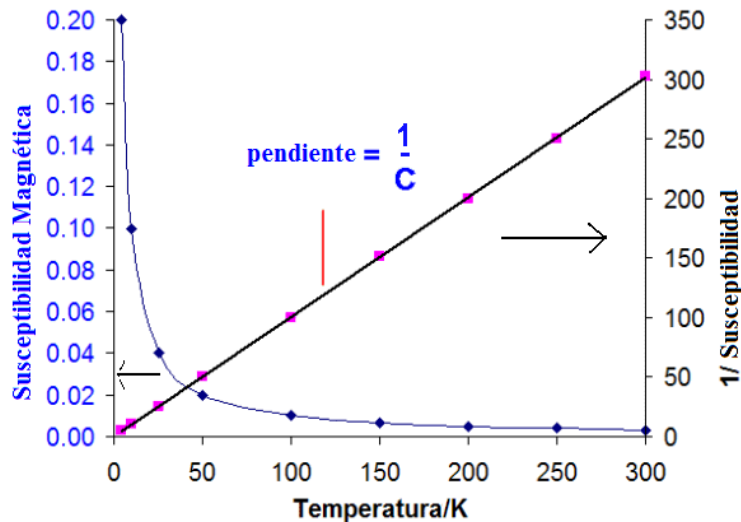


Figura 2.24 Susceptibilidad magnética y su recíproco en un paramagneto.

Para las sustancias que siguen la ley de Curie, en un gráfico de recíproco de susceptibilidad se observa como $1/\chi$ intercepta el origen (0 K). En caso que $1/\chi$ no intercepte el origen, se dice que la sustancia obedece la Ley Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{(T - \Theta)}$$

Ecuación 12

donde: Θ se conoce como la constante de Weiss.

El valor que toma esta constante indica la naturaleza del magnetismo de la sustancia. Un valor de 0 indica que es paramagnético, es decir, los espines de los electrones se encuentran independientes los unos de los otros. Un valor mayor a cero corresponde a un ferromagneto, donde los espines tienden a alinearse de forma paralela al campo magnético aplicado, y para un valor menor a cero, se dice que se tiene un antiferromagneto, cuyos espines se alinean de forma antiparalela a este campo. Ejemplos de metales paramagnéticos son el aluminio y el platino.

2.9.2.3. Ferromagnetismo

Ciertos materiales metálicos poseen un momento magnético permanente y de gran valor, aun en ausencia de un campo externo, y manifiestan grandes valores de magnetización. La característica en común entre todos estos materiales es la existencia de electrones (y por lo tanto, espines) desapareados en orbitales d o f que se acoplan con los electrones desapareados de orbitales semejantes de átomos vecinos.

El aspecto clave es que la interacción debe ser lo suficientemente fuerte como para alinear los espines, pero no lo suficiente como para que los electrones se apareen, formando un enlace covalente. De esta manera, los electrones alineados de forma paralela producen un momento magnético neto, mostrado en la fig. 2.21 (b). Esto es observado en los metales de transición como el hierro, cobalto y el níquel.

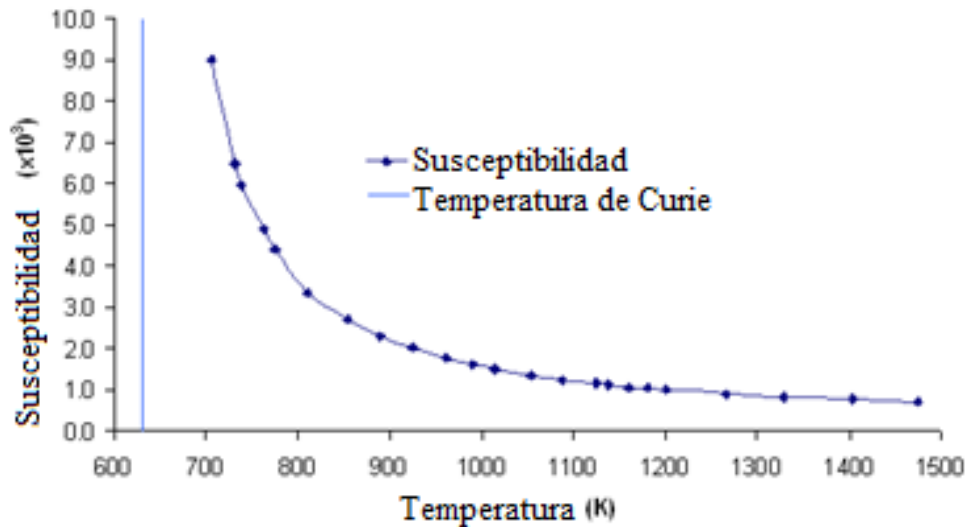


Figura 2.25 Comportamiento de susceptibilidad en función de temperatura para un material ferromagnético.

Como se observa en la fig. 2.25 [42] para el ejemplo del níquel elemental, la susceptibilidad de un material ferromagnético aumenta su magnitud al disminuir la temperatura.

2.9.2.4. Antiferromagnetismo

Cuando el fenómeno de acoplamiento de espines adyacentes resulta en un alineamiento antiparalelo, es decir, de dirección opuesta, se dice que se tiene un acoplamiento antiferromagnético (AFM).

Un ejemplo de material que presenta este comportamiento es el óxido de manganeso (MnO). El MnO es un material cerámico de carácter iónico, constituido de iones Mn^{2+} y O^{2-} . En este caso no existe un momento magnético asociado a los iones O^{2-} en virtud a la cancelación de sus momentos de espín y orbital, sin embargo, en el Mn^{2+} existe un momento magnético atribuido principalmente al momento de espín.

La estructura de organización del MnO, muestra un arreglo donde los momentos de los iones adyacentes están organizados de forma antiparalela, este arreglo se observa en la fig. 2.21 (c). Los momentos magnéticos opuestos se cancelan y en consecuencia el sólido no posee momento magnético neto.

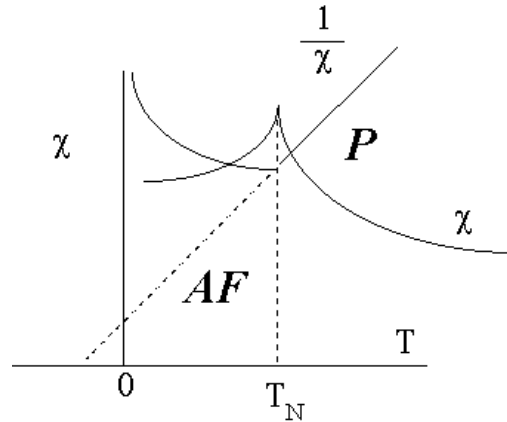


Figura 2.26 Susceptibilidad y la susceptibilidad inversa para un material que tiene una transición del estado paramagnético al antiferromagnético.

Como se observa en la fig. 2.26, existe una temperatura puntual en la que se da el cambio del estado paramagnético (PM) al antiferromagnético (AFM). A esta temperatura se le llama temperatura de Néel (T_N). Para un material con transición PM-AFM, su susceptibilidad alcanzará un máximo durante este cambio de estado. Si la temperatura disminuye o aumenta, alejándose de T_N , la susceptibilidad disminuirá.

Por sobre T_N , la susceptibilidad obedece la ley de Curie-Weiss para materiales paramagnéticos; se observa que al extender la recta de $1/\chi$ hacia la intersección con el eje horizontal, se obtendrá un valor negativo, como resultado de las interacciones de intercambio negativas entre electrones antiparalelos en el material [43].

2.9.2.5. Ferrimagnetismo

El ferrimagnetismo es un caso particular del antiferromagnetismo, que ocurre en los sólidos en los cuales los campos magnéticos asociados con los átomos individuales, se alinean entre sí espontáneamente, algunos paralelos o en la misma dirección como en el caso del ferromagnetismo, y otros antiparalelos, resultando en una respuesta macroscópica típica de un ferromagneto.

El comportamiento magnético de los monocristales de los materiales ferrimagnéticos puede ser atribuido al alineamiento paralelo; el efecto de dilución que tiene el alineamiento antiparalelo sobre esos átomos mantiene la fuerza magnética en estos materiales a un nivel más bajo que en los sólidos completamente ferromagnéticos. El ferrimagnetismo ocurre principalmente en los óxidos conocidos como ferritas, como ejemplo, la magnetita, un compuesto que contiene una mezcla de iones de hierro en dos estados, Fe^{2+} y Fe^{3+} .

En estos cristales de fórmula Fe_3O_4 , por cada cuatro iones de oxígeno (diamagnético), hay dos de hierro (III) y uno de hierro (II). Los hierros (III) están apareados en direcciones opuestas, sin producir un campo magnético externo, pero los hierros (II) están todos alineados en la misma dirección, provocando un magnetismo externo [44]. En la fig. 2.21 (d), se muestra este arreglo.

2.9.3. Transiciones de fase en materiales magnéticos.

En los materiales ferromagnéticos y antiferromagnéticos, la temperatura juega un papel importante, pues tiende a desordenar los espines, de forma que por sobre de una temperatura, llamada de Curie para los primeros, y de Néel para los segundos, el efecto ordenado de los espines desaparece, y el comportamiento del material es el típico de un paramagneto. En un caso análogo a los materiales ferroeléctricos, por debajo de T_C o T_N , se da una transición de fase que provoca el cambio a otro tipo de ordenamiento.

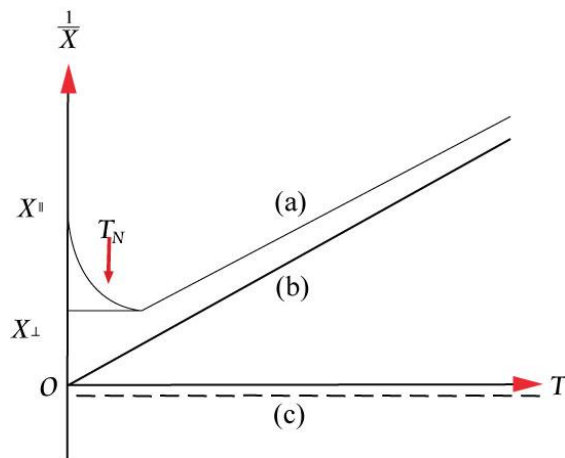


Figura 2.27 Susceptibilidad recíproca en función a la temperatura de distintos materiales magnéticos.

En la fig. 2.27 (a) se observa como por sobre de T_N , la susceptibilidad de un material se puede comportar de forma paramagnética, pero para temperaturas menores que T_N el ordenamiento antiparalelo AFM toma lugar.

La línea (b) muestra el caso para un paramagneto que no sufre transición magnética, y (c) corresponde a un material completamente diamagnético.

2.9.4. Ordenamiento AFM en cromitas con estructura perovskita.

Debido a que el metal de transición en el sitio octaédrico, Cr^{3+} , tiene su capa d semicompleta, existen electrones apareados que permiten el ordenamiento magnético en la estructura. En el caso de la perovskita ortorrómbica RCrO_3 , la forma en que se da este ordenamiento es como muestra la fig. 2.28:

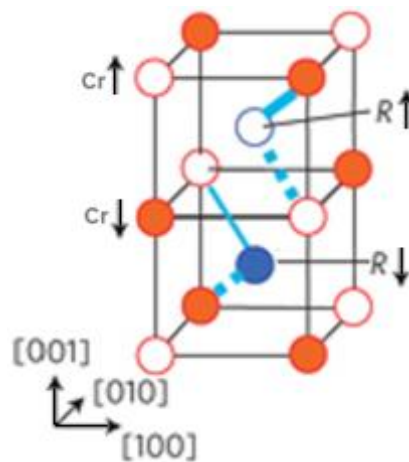


Figura 2.28 Ordenamiento antiferromagnético presente en el sistema RCrO_3 .

Este tipo de ordenamiento AFM se conoce como tipo G [45]. Las líneas sólidas indican fuerzas entre los iones de tipo atractivas, mientras que las líneas punteadas indican fuerzas repulsivas. Las flechas indican la dirección relativa del espín de cada ion. Este tipo de estructura magnética conduce a un débil ferromagnetismo por debajo de la temperatura de Néel, como consecuencia de una pequeña inclinación (canteamiento) de los momentos magnéticos del cromo. Esto quiere decir que existe un momento resultante que se sale del eje antiferromagnético, en el plano perpendicular al octaedro CrO_6 .

2.9.5. Histéresis magnética.

Un material ferromagnético enfriado por debajo de su temperatura de transición está compuesto por regiones donde el alineamiento tiene la misma dirección de todos los momentos magnéticos.

Estas regiones son denominadas dominios magnéticos los cuales están separados por barreras que son denominadas paredes y a lo largo de las cuales la dirección de la magnetización generalmente cambia.

La densidad de flujo B y la intensidad de campo H no son proporcionales en materiales ferromagnéticos. Si el material es inicialmente desmagnetizado, entonces B varía en función de H como lo muestra la fig. 2.29.

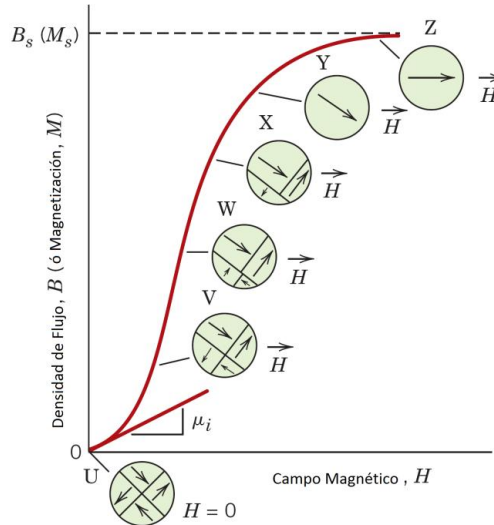


Figura 2.29 Comportamiento de B en función de H para un material magnético. Las flechas indican los dominios en el material.

La curva que empieza en el origen de coordenadas, muestra el incremento de H al mismo tiempo que B aumenta lentamente hasta que muestra un comportamiento independiente de H .

El máximo valor de B es la saturación B_s , y corresponde a la magnetización de saturación M_s . A partir de la ecuación 9 se puede observar que la pendiente de una curva de B en función de H corresponde a μ y es dependiente de H . Adicionalmente la fig. 2.29 muestra lo que se denomina permeabilidad inicial μ_i cuando la relación entre B y H es lineal. Otro efecto derivado de la aplicación del campo es el cambio en el tamaño y forma de los dominios como consecuencia del movimiento de los límites o paredes que los separan. Las figuras circulares insertadas rotuladas desde U hasta Z muestran este comportamiento a lo largo de toda la curva.

Inicialmente, los momentos magnéticos están orientados en una dirección en cada dominio, pero de manera aleatoria entre dominios. A medida que el campo magnético va incrementándose, estos momentos se van orientando poco a poco hasta alinearse completamente con la dirección del campo externo aplicado.

2.10. Multiferroicos.

Hasta este punto, la ferroelectricidad y el magnetismo han sido tratados como fenómenos independientes. Esto se debe a que el origen de ambos yace en propiedades distintas, en la ferroelectricidad las cargas eléctricas de los iones junto a la estructura cristalina no-centrosimétrica, son los responsables de la polarización eléctrica; mientras que las capas *d* o *f* incompletas en los átomos de las estructuras cristalinas son las responsables del magnetismo.

Sin embargo, existen casos donde estos dos fenómenos se acoplan fuertemente, como es el caso de los materiales magnetoeléctricos.

2.10.1. Renacimiento de los materiales multiferroicos.

Después de varias décadas de relativamente baja actividad de este campo, el efecto magnetoeléctrico ha resurgido recientemente con algunas familias de materiales mostrando el efecto ME cuyos parámetros, como la susceptibilidad, el grado de magnetización, la permitividad eléctrica, entre otros, están enfocados para intereses tecnológicos.

Un sistema ferroico es aquél que tiene un parámetro de orden que es conmutable por una adecuada fuerza o campo, sea este eléctrico o magnético, dicho parámetro de orden (polarización o magnetización) va acompañado por lazo de histéresis. Ferroeléctricos, ferroelásticos, y ferromagnéticos son ejemplos típicos de sistemas ferroicos.

La polarización eléctrica, el momento magnético y la deformación pueden ser conmutados desde un estado ordenado a su opuesto (desordenado) por medio de un campo eléctrico, magnético o un esfuerzo aplicado, respectivamente.

Así, el término multiferroico fue utilizado por primera vez en 1994 por Hans Schmid [46]. Él lo utilizó para referirse a “aquél sistema que combina dos o más parámetros de orden ferroico primario en una sola fase”, y esto ha sido llamado “Multiferroicidad”. Así los sistemas magnetoeléctricos son también multiferroicos.

El crecimiento de este campo tomó mayor auge con el descubrimiento del efecto magnetoeléctrico lineal en el material antiferromagnético y ferroeléctrico BiFeO₃ [47]. Años más tarde, el interés creció enormemente como consecuencia de que dichos fenómenos se potencializaban al crecerlo en películas delgadas [48] y a la posibilidad de utilizarlas tecnológicamente ya que ambas propiedades suceden por arriba de la temperatura ambiente.

Además de este descubrimiento la posibilidad de estudiar este campo creció por la explicación teórica de la convivencia de ambos fenómenos [49] en el mismo sistema.

2.10.1.1. Relación entre ferroelectricidad, ferromagnetismo y ferroelasticidad.

Khomsii [50] muestra esquemáticamente el caso de un multiferroico ideal como un acoplamiento de lazos de histéresis, como se ilustra en la fig. 2.30.

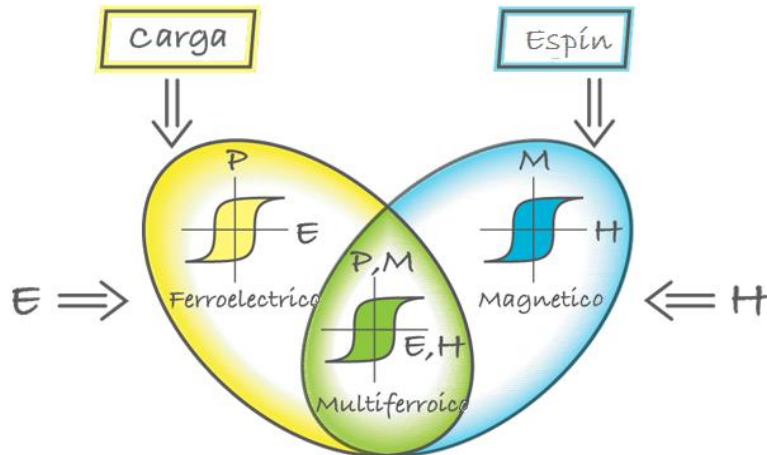


Figura 2.30 Acoplamiento de los lazos de histéresis para un material ferroeléctrico y un ferromagnético, creando un multiferroico.

En el lóbulo izquierdo de la fig. 2.30, se muestra la ferroelectricidad en donde las cargas son desplazadas por un campo eléctrico generando un lazo de histéresis ferroeléctrico.

Por otro lado el lóbulo derecho muestra como los momentos magnéticos (espín) son orientados por la acción de un campo magnético (H) generando un lazo de histéresis magnética: la intersección de ambos lóbulos generan los materiales multiferroicos, en donde tenemos un sistema en donde la ferroelectricidad (P vs E) esta acoplada a la magnetización.

Así, la magnetización inducida por un campo eléctrico y la polarización inducida por un campo magnético abre nuevos caminos para aplicaciones tecnológicas.

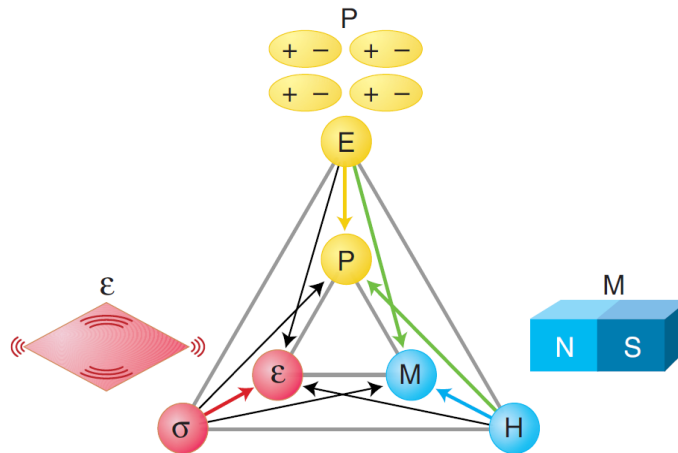


Figura 2.31 Interrelaciones entre los diferentes parámetros de orden y sus causas.

Una forma más general de este acoplamiento se observa en la fig. 2.31 [51]: El campo eléctrico E , magnético H , y el esfuerzo σ controlan la polarización eléctrica P , magnetización M , y la deformación ϵ , respectivamente.

Esta relación puede ser mejor apreciada en la fig. 2.31, en donde se muestran estos tres parámetros de orden. En un material ferroico, P , M , o ϵ , se forman espontáneamente para producir ferroelectricidad, ferromagnetismo, o ferroelasticidad, respectivamente.

En un multiferroico, la coexistencia de al menos dos formas de ordenamiento ferroico lleva a interacciones adicionales. En un multiferroico magnetoeléctrico, un campo magnético puede controlar P , o un campo eléctrico puede controlar M , esto se visualiza con las flechas verdes en la fig. 2.31.

2.10.2. Factores necesarios para el acoplamiento magnético y ferroeléctrico.

Se ha establecido que los materiales multiferroicos requieren de dos o más parámetros de orden coexistiendo en el mismo volumen del mismo material.

Sin embargo, para que estos parámetros de orden estén acoplados en el mismo material se requiere de ciertas características químicas, estructurales, y electrónicas.

Estas condiciones que en ocasiones son contradictorias provocan que existan pocos materiales multiferroicos. Recientemente, N. Hill [52] ha propuesto una serie de condiciones necesarias, que están limitadas a perovskitas con metales de transición, para que el acoplamiento ME se lleve a cabo.

2.10.2.1. Simetría.

Un requerimiento primordial para la existencia de la ferroelectricidad es una distorsión estructural de la fase prototípica de alta simetría, que remueve el centro de simetría y permite una polarización eléctrica. Existen 31 grupos puntuales que permiten una polarización eléctrica espontánea, y 31 que permiten una magnetización espontánea [53]. Solo 13 grupos permiten que ambas propiedades coexistan en la misma fase. En la fig. 2.32 se observa cómo los 13 grupos están en la intersección y corresponden a que desde el punto de vista de la simetría sean multiferroicos. Aunque cabe mencionar que hay materiales que posiblemente presenten la multiferroicidad que no forman parte de estos 13, por lo que es poco probable que las consideraciones de simetría sean un factor limitante.

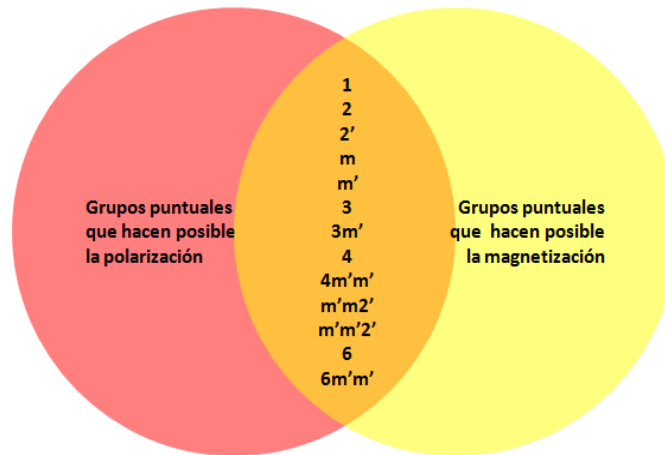


Figura 2.32 Diagrama de Venn mostrando el traslape de los grupos puntuales que permiten la polarización y los que permiten la magnetización.

2.10.2.2. Características eléctricas.

Por definición, un material ferroeléctrico es aquél que sufre una transición, de una fase de alta temperatura que se comporta como un dieléctrico normal, a una de baja temperatura que posee polarización espontánea, cuya dirección se puede cambiar a través de un campo aplicado.

Al igual que los materiales magnéticos, los materiales ferroeléctricos también tienen dominios, y muestran una respuesta de histéresis a la polarización causada por un campo eléctrico aplicado.

Según estudios realizados en 1992 por Cohen y Krakauer [54] en el PbTiO_3 y el BaTiO_3 , la hibridación $\text{Ti}3d - \text{O}2p$ es esencial para estabilizar la distorsión ferroeléctrica.

Los modelos fenomenológicos aplicados por estos autores indican que el catión del sitio B debe ser capaz de disminuir su energía al desplazarse a lo largo de la dirección $\langle 111 \rangle$, para provocar el doble pozo de potencial característico en la curva de energía, y permitir la polarización.

Este desplazamiento se considera estable solamente a bajas temperaturas, pues por encima de la temperatura de transición, existe una fuerza que tiende a centrar al catión B, si éste llegara a ser desplazado. Al reducir la temperatura, esta fuerza se debilita, al grado que cuando se alcanza la temperatura de Curie, el desplazamiento puede ocurrir espontáneamente.

2.10.2.3. Características químicas.

En el caso de los óxidos con estructura perovskita, si los cationes que ocupan el sitio B de la estructura son metales de transición como Fe, Cr, Mn, la existencia de electrones d reduce la tendencia de la perovskita de exhibir ferroelectricidad. Sin embargo, utilizar cationes con su capa d completa o vacía (como sea el caso), prevendría la existencia del magnetismo del sistema. Si no hay electrones d formando momentos magnéticos localizados entonces no puede haber ordenamiento magnético.

Si se toman como punto de comparación los radios iónicos [55] de los cationes B encontrados en perovskitas ferroeléctricas, contra los encontrados en las perovskitas no ferroeléctricas, se observa que no existe una diferencia sistemática, por lo que se concluye que el tamaño del catión B no es un factor decisivo en la existencia de la ferroelectricidad.

Otro factor que debe ser considerado es que los materiales ferroeléctricos convencionales pierden su centro de simetría durante la transición de fase por medio de un desplazamiento fuera del centro del catión B. Sin embargo, ciertos cationes con una ocupación electrónica diferente a d^0 sufrirán un desplazamiento debido a la distorsión Jahn-Teller. Cuando esto sucede, el desplazamiento fuera de centro no se presenta y a pesar de presentar ordenamiento magnético, el material no es ferroeléctrico [56].

Por todo esto, es claro que la existencia de los electrones d en el catión B reduce la tendencia de las estructuras perovskitas a exhibir la ferroelectricidad. Sin embargo, no es claro si es simplemente la presencia de electrones d o la influencia de la polarización de espín magnético lo que provoca este efecto. De esta forma, se llega a la conclusión que no existe un único factor que crea o destruya el acoplamiento en los materiales multiferroicos.

2.10.2.4. *Compositos.*

Las dificultades asociadas con unificar el ordenamiento eléctrico y magnético en una sola fase han sido parcialmente superadas al formar multiferroicos compuestos de dos fases, consistentes en un ferroeléctrico como $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) y un ferromagneto como $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_2$ (Terfenol-D) [57]. En estos compositos, el efecto magnetoeléctrico surge de la interacción de los componentes elásticos de sus constituyentes.

Un campo eléctrico induce una deformación en el ferroeléctrico, la cual es pasada al ferromagneto, donde causa magnetización. El efecto magnetoeléctrico es grande si el acoplamiento en la interfaz es grande. Por lo tanto, los compositos con gran área superficial, y los que usan constituyentes con fuertes propiedades ferroelásticas posibilitan aplicaciones tecnológicas.

2.10.3. *Ferroeléctricos propios e impropios.*

Como se ha mencionado en capítulos anteriores, el ferromagnetismo y la ferroelectricidad tienen una respuesta física análoga, es decir, ambos poseen una temperatura a la cual ocurre la transición al estado ordenado y por otro lado, ambos poseen una curva de histéresis cuando se aplica una fuerza o campo, sea éste magnético o eléctrico. Sin embargo, el origen microscópico es totalmente diferente. Podríamos decir que uno es de origen cuántico, y el otro estructural.

El origen microscópico del magnetismo es el mismo en todos los sistemas magnéticos: la presencia de electrones localizados, principalmente en la capa parcialmente llena de los orbitales d o f de los iones de metales de transición o tierras raras, que poseen un momento magnético neto. Las interacciones de intercambio entre los momentos localizados llevan a un orden magnético. Es diferente para los ferroeléctricos, pues existen diferentes fuentes microscópicas del fenómeno, y por lo tanto, hablando en general, existen dos clases de multiferroicos [58].

El primer grupo, que es llamado tipo 1, contiene aquéllos materiales en que el magnetismo y la ferroelectricidad vienen de fuentes diferentes y a pesar de que exista acoplamiento entre ellos, en gran medida son independientes. En estos materiales la ferroelectricidad aparece a temperaturas mucho más altas que el magnetismo. Un ejemplo de estos materiales es el BiFeO_3 .

El segundo grupo, llamado tipo 2, posee la característica que el magnetismo es el que causa la ferroelectricidad, implicando un acoplamiento fuerte entre los dos. Sin embargo, la polarización en estos materiales es mucho menor que en el tipo 1.

Algunos ejemplos de perovskitas ferroeléctricas impropias son TbMnO_3 , CdNb_2O_7 , y Fe_2O_4 .

2.10.4. Mecanismos generadores de la ferroelectricidad en los multiferroicos.

2.10.4.1. *Par inerte.*

En los ferroeléctricos comunes como el BaTiO_3 , la distorsión ferroeléctrica ocurre debido al desplazamiento del catión del sitio B (Ti^{4+}), con respecto al octaedro de oxígeno que lo rodea. Para este mecanismo se requiere que el metal de transición posea una capa d vacía, pues el desplazamiento ocurre debido al salto de electrones entre los orbitales $\text{Ti}3d$ y los $\text{O}2p$. Para que se tenga el magnetismo, un mecanismo posible se da en el BiFeO_3 , donde es el catión del sitio A el que tiene un par solitario en sus electrones $6s$, lo que causa que se hibriden los orbitales $\text{Bi}6s$ y $\text{O}2p$, resultando en ferroelectricidad.

2.10.4.2. *Ordenamiento de cargas.*

Un ordenamiento de cargas, como se piensa que ocurre en el LuFe_2O_4 , se dice que ocurre en un compuesto que contiene iones de valencia mixta y con frustración geométrica o magnética.

En este caso se sugiere que es una combinación del ion Fe^{3+} y Fe^{2+} la que provoca un arreglo polar, causando ferroelectricidad impropia por debajo de 330K. El material es ferrimagnético por debajo de 240 K.

2.10.4.3. *Geometría.*

En esta clase de ferroeléctricos, una transición de fase estructural a alta temperatura causa la aparición de la ferroelectricidad. Un compuesto prototípico es la familia de manganitas hexagonales de tierras raras h-RMnO_3 ($\text{R} = \text{Ho}, \text{Lu}, \text{Y}$), que muestran una transición de fase estructural alrededor de los 1200 K, disminuyendo la simetría al inclinar los poliedros MnO_5 . Esto permite que exista una polarización en el material.

La fase multiferroica se alcanza solamente a bajas temperaturas, cuando el orden antiferromagnético causado por frustración de espines surge.

2.10.5. Aplicaciones de los materiales multiferroicos

Debido al acoplamiento ME, los multiferroicos pueden permitir el control de la polarización ferroeléctrica mediante un campo magnético, y viceversa. Esto abre el camino para una nueva generación de dispositivos de almacenamiento que pueden ser escritos eléctricamente y leídos magnéticamente, lo que mantiene la alta frecuencia de procesamiento, disminuye la cantidad de partes móviles, baja el consumo de energía permitiendo aun mayores grados de autonomía y aplicaciones en dispositivos, y aumenta la vida útil de los mismos [59].

Una meta principal es desarrollar un elemento de memoria a partir de un compuesto que no contenga plomo, por cuestiones de protección al ambiente y reciclaje de los residuos de fabricación.

3. METODOLOGÍA Y EXPERIMENTACIÓN.

En este capítulo se describen tres partes principales que conforman este trabajo de investigación:

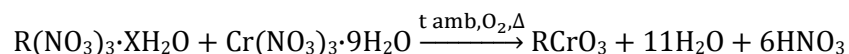
- ❖ Ruta de síntesis para la elaboración de las cerámicas.
- ❖ La metodología y la infraestructura utilizada para la elaboración de la cerámica.
- ❖ El equipo y los métodos empleados para el estudio de las propiedades magnéticas y eléctricas.

3.1. Síntesis auto-iniciada de alta temperatura de los compuestos RCrO_3 (R = Dy, Ho, Er, Lu)

También conocida como síntesis por combustión, es un método que ha sido desarrollado como una ruta alternativa a la síntesis por el método tradicional (cerámico) [60].

Esta síntesis utiliza reacciones altamente exotérmicas ($\Delta H < -170 \text{ kJ mol}^{-1}$) para mantener una temperatura de auto-propagación y ha sido usada para preparar una gran variedad de materiales refractarios, incluyendo boruros, nitruros, óxidos, cerámicos, e intermetálicos. Este método se ha propuesto para su aplicación a escala comercial debido a que es rápido, económico, y genera productos con elevado grado de pureza. Los reactivos pueden ser sales en forma de nitratos que permiten llevar a cabo la combustión en solución acuosa. La ignición puede ser iniciada por medio de una fuente de calor como una plancha caliente. Una vez que se enciende, la reacción se propaga como una ola, llamada ola de síntesis, a través de la mezcla y la evolución de productos gaseosos durante el proceso disipa el calor de combustión, limitando el aumento de la temperatura, de esta forma reduciendo la posibilidad de tener sinterizaciones parciales locales entre las primeras partículas formadas [61]. Durante las reacciones (exotérmicas) se llegan a mantener temperaturas de hasta 3000 K.

En este trabajo, los precursores utilizados son nitratos hidratados, $\text{R}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$, (99.99% Alfa-Aesar) y $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99.9% Sigma-Aldrich), los cuales son pesados en proporción estequiométrica de acuerdo a la siguiente reacción global que se lleva a cabo en condiciones ambientales de presión y temperatura, produciéndose así el compuesto RCrO_3 correspondiente.



Se utiliza 2-metoxietanol $C_3H_8O_2$ (>99% Sigma-Aldrich) como solvente y combustible en una proporción de 10ml por g de producto. Esta solución se vierte en un recipiente de porcelana, y es agitada en una plancha magnética hasta homogeneizar la solución, seguido se calienta hasta alcanzar aproximadamente 160 °C, temperatura a la cual tiene lugar el fenómeno de auto-ignición y a partir de ese momento la reacción procede velozmente, completándose en cuestión de segundos.

Los productos de la reacción de combustión son polvos finos de color gris-verdoso, que contienen nano cristales y productos secundarios de la combustión. Para remover estos productos secundarios y producir la estequiometría deseada, es necesario tratar térmicamente los polvos productos de la combustión. Primero, los productos de combustión son homogeneizados mediante molienda, utilizando un mortero y pistilo de ágata, y colocados en crisoles de alúmina (99.99%), resistentes al ataque químico y a la temperatura.

3.1.1. Calcinación y sinterización de los compuestos $RCrO_3$ (R = Dy, Ho, Er, Lu).

La calcinación de los productos previamente homogenizados y puestos en crisoles de Al_2O_3 se calcinan en un horno de alta temperatura, en nuestro caso a temperaturas mayores a los 1200 °C, de la marca Thermolyne modelo 46100.

Los tratamientos de calcinación siguen una razón de calentamiento, un periodo isoterma o tiempo de calcinación, y un enfriamiento controlado.

Tabla 4 Condiciones de calentamiento para la calcinación de los productos de combustión.

Etapa #	Rata de calentamiento (°C/min), desde T_{amb}	Temperatura máxima (°C)	Duración de meseta (hrs)	Rata de enfriamiento (°C/min), a T_{amb}
1	7	1100	6	15
2	10	1200	12	15
3	15	1300	24	15

Después de estos tratamientos de calcinación se verifica la obtención de la fase, por difracción de rayos X (como se describe más adelante) y se procede a la última etapa, que es la sinterización. La sinterización se realiza utilizando los polvos que han sido previamente compactados en un dado cilíndrico. Los polvos se preparan con polivinilo como aglutinante a una relación de 1 gota por 1 g de polvo, en un mortero de ágata.

Posteriormente los polvos se vierten en un dado cilíndrico y se compactan con una prensa mecánica a 3 toneladas, para producir una pastilla de aproximadamente 10 mm de diámetro por 1 mm de espesor. La pastilla es colocada en el horno, y se realiza la secuencia de sinterización mostrada en la fig. 3.1.

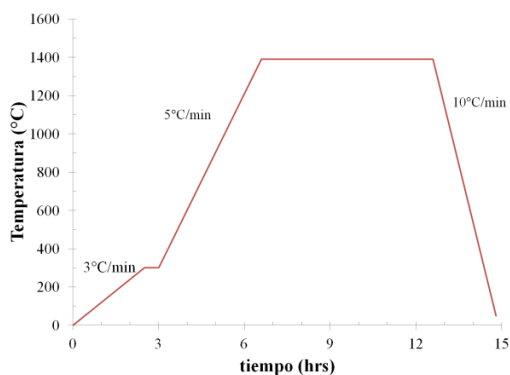


Figura 3.1 Ciclo de calcinación de los productos de síntesis para su sinterización.

Los productos de síntesis fueron caracterizados a partir de los polvos resultantes de la combustión, y también después de cada etapa por medio de rayos X para verificar la obtención de la fase única RCrO_3 . Estos resultados se analizan en el capítulo siguiente.

3.2. Caracterización térmica, estructural y morfológica de los compuestos RCrO_3 (R = Dy, Ho, Er, Lu).

A continuación se describen las condiciones y equipos usados para la caracterización de los polvos producto de la combustión, y los obtenidos después del tratamiento de calcinación y sinterización.

3.2.1. Identificación de las fases y análisis estructural por difracción de rayos X.

La identificación de las fases se llevó a cabo por difracción de rayos X por el método de polvos [62]. Para el seguimiento de las fases de los polvos post-combustión se utilizó un difractómetro Philips modelo X'Pert con ánodo de cobre, y radiación monocromática $\text{K}\alpha_1$ de 1.5406 Å. El equipo está en interfase con una computadora en donde los datos de intensidad contra 2θ son recolectados. Para este propósito de identificación de las fases, las muestras se corrieron en un intervalo de 2θ desde 15 hasta 80 con un paso de 0.2 seg.

Una vez que se ha identificado que la fase es pura se hace un estudio estructural más profundo, realizando corridas más lentas. Para este propósito se utiliza un difractómetro Phillips X'Pert PRO ALPHA 1 en un intervalo de 20 a 70 en 2θ , con un tiempo de 2 seg por paso.

Con la finalidad de resolver la estructura cristalina se utilizó el método de Rietveld, usando el programa FullProf [63].

El método de Rietveld es una herramienta muy utilizada para determinar la estructura cristalina en muestras policristalinas. El método requiere un patrón de difracción, sea este de difracción de rayos X o neutrones, que junto a la aplicación del método, permite resolver la estructura cristalina al nivel de encontrar las posiciones atómicas en la celda cristalina elemental.

Hoy día los métodos monocristalinos siguen siendo la herramienta principal del análisis estructural cristalográfico, particularmente en la investigación de estructuras de baja simetría y/o elevada complejidad. Pero el método de Rietveld ha proporcionado a la alternativa policristalina nuevas e importantes posibilidades. La difracción de policristales, a lo Rietveld, conduce en la actualidad a un nivel muy elevado de detalle en la interpretación cuantitativa de los patrones de difracción que se obtienen en un difractómetro de polvos. Esta interpretación incluye la identificación cualitativa y el análisis cuantitativo de fases, la medición precisa de parámetros reticulares, la evaluación de la textura, la caracterización de imperfecciones tales como micro deformaciones y/o tamaño pequeño de cristalito y el refinamiento de las posiciones y ocupaciones de los lugares asociados a los átomos de las estructuras cristalinas investigadas. En el caso de difracción de neutrones, es posible el estudio de fenómenos de orden magnético en policristales.

Un refinamiento de Rietveld comienza por el planteamiento de una estructura modelo para la fase cristalina a investigar y la simulación en una computadora del patrón de difracción (punto a punto) que este material produce en un experimento de difracción poli cristalina. Cuando se ha comprobado que el patrón modelado se parece cualitativamente al experimental, se desarrolla un cuidadoso proceso de variaciones sistemáticas en los parámetros de la muestra y del experimento, se calculan los efectos de estas variaciones sobre el patrón calculado de difracción y se va ajustando este proceso hasta lograr que el patrón simulado se parezca lo máximo posible al experimental. Se entiende que la estructura ha sido refinada cuando se ha llegado a un modelo que da lugar a un patrón calculado que satisface un criterio de convergencia por mínimos cuadrados con el patrón experimental.

3.2.2. Análisis termogravimétrico.

Con la finalidad de registrar los cambios de descomposición y formación de la fase cristalina de los polvos productos de la combustión, se realizó un análisis termogravimétrico.

El análisis termogravimétrico (ATG) es una técnica en la cual el cambio en la masa de una muestra se registra como una función del tiempo (t) o la temperatura (T), mientras que es calentada o enfriada a una velocidad constante.

En termogravimetría, las mediciones se hacen con una termo balanza que permite determinar continuamente las variaciones de masa o de calor de la muestra durante el experimento. La importancia y utilidad de la termogravimetría como técnica de análisis se debe a que las mediciones ATG proveen información concerniente a la estabilidad térmica de la muestra bajo investigación y se pueden usar para caracterizar los cambios fisicoquímicos que la muestra experimenta [64]. La ganancia de masa puede resultar de la adsorción y/o absorción de gases o vapores, o de la combinación directa con reactantes gaseosos (reacciones sólido-gas). En contraste, las pérdidas de masa pueden ser el resultado de la desorción de gases y vapores, vaporización de líquidos, sublimación de sólidos, deshidratación y descomposición química de la muestra.

Simultáneamente, se puede analizar en función del calor que se absorbe o se genera en la muestra, lo que es conocido como análisis térmico diferencial (ATD). Este análisis permite conocer si los cambios de fase, descomposiciones, cristalizaciones, u otros fenómenos que ocurren en la muestra durante su medición son exotérmicos, o endotérmicos.

Para este trabajo se utilizó el equipo T. A. Instruments, modelo SDT Q600. Las muestras fueron analizadas usando un flujo de oxígeno de 100ml/min, en un intervalo de temperatura desde los 30 hasta los 1000°C, bajo una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

3.2.3. Análisis morfológico por microscopia electrónica de barrido.

Un microscopio electrónico de barrido (MEB) es un aparato utilizado ampliamente en la caracterización de los materiales sólidos, ya que por medio de este equipo se puede recopilar información de la forma y tamaño de las partículas en la muestra. El microscopio utilizado para el desarrollo de este trabajo es un JEOL JSM-5300, del cual se extrajo la información morfológica con un voltaje de excitación de 15 kV.

Las señales más comúnmente usadas para la formación de imágenes en el MEB son las de electrones secundarios, retro dispersados, y rayos X, dichas señales son producidas por el impacto inelástico de los electrones provenientes de un filamento de tungsteno sobre la muestra. Los electrones secundarios son colectados por un detector, convertidos a voltaje y amplificados para cada posición. Este voltaje amplificado es aplicado a un tubo de rayos catódicos, que es sincronizado con el barrido del haz de electrones sobre la muestra. La imagen es construida de la intensidad de electrones emitidos los cuales representan la topografía de la muestra.

3.3. Caracterización eléctrica.

La caracterización eléctrica es uno de los procedimientos importantes para saber si un material presenta una polarización bajo la acción de un campo eléctrico, es decir, ferroelectricidad. Usualmente este parámetro es deducido de la curva de permitividad en función de la temperatura y de ciclos de histéresis en presencia de un campo eléctrico aplicado.

En este trabajo sólo se realizaran medidas de permitividad vs temperatura para deducir si el material presenta una polarización ferroeléctrica, esto debido a que el carácter semiconductor de los materiales bajo estudio [65] no permiten tener una curva de histéresis característica.

Para realizar las medidas de capacitancia se construyen capacitores con las pastillas previamente sinterizadas. Para este propósito se untó plata en ambas superficies de la pastilla, que servirán como electrodos. Después de este procedimiento, el capacitor se lleva a un pequeño horno y se coloca sobre un mecanismo de electrodos móviles y conectores en serie a un analizador de impedancia. La capacitancia paralela C_p y la pérdida dieléctrica, fueron medidas en función de la temperatura. Para llevar a cabo estas pruebas es necesario formar un capacitor de capas paralelas con los polvos cristalinos, independientemente del método por el cual fueron sintetizados. Estos deben mezclarse con un agente coagulante polimérico para entonces formar pastillas utilizando un prensa hidráulica, con un troquel de $\phi = 10$ mm, y presión de ~ 3 Ton, esta pastilla debe entonces ser sometida a un tratamiento térmico con el fin de evaporar el polímero y sinterizar los polvos. Una vez que ha concluido este tratamiento, la pastilla debe examinarse para verificar que no presente fracturas. Cuando la pastilla se encuentra en las condiciones necesarias para estudiarse, se toman sus medidas de grosor y diámetro y se le coloca un electrodo (pintura de plata) a cada lado. Esta pintura se seca rápidamente mediante el uso de una plancha caliente. Seguido se lleva la pastilla a medición.

El equipo empleado fue el Puente LCR HP-4284A (analizador de impedancia) con horno de mecanismo móvil, una tarjeta de adquisición de datos experimentales PC-Lab 718 acoplada a una computadora y un amplificador para la señal del termopar cobre-constantan. Una vez colocado el capacitor en el horno de mecanismo móvil se asignan los parámetros con los que se van a realizar las mediciones, las cuales son: las frecuencias en un intervalo de 500 Hz a 100 kHz, la temperatura en un intervalo de temperatura ambiente hasta 300 °C, y el voltaje aplicado que para estos experimentos fue de 0.5 V. Para obtener la permitividad relativa a una frecuencia específica, $\epsilon'_{\omega i}$ a partir de los datos de capacitancia obtenidos experimentalmente, se utiliza la siguiente ecuación:

$$\epsilon'_{\omega i}(T) = \frac{L}{S} \times \frac{C_{p\omega i}(T)}{\epsilon_0} \quad \text{Ecuación 13}$$

donde: S es el área de la pastilla. L es el espesor de la pastilla. ϵ_0 es la permitividad del vacío, con un valor de 8.854×10^{-12} F/m. Cp es la capacitancia. ωi es la frecuencia de medición.

3.4. Caracterización magnética.

Las medidas de magnetización de corriente directa (DC) se llevaron a cabo utilizando un magnetómetro SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), de la compañía Quantum Design [66]. La muestra en polvo se coloca en una cápsula de gel y se inserta dentro de un tubo de plástico usado como contenedor, y se introduce al sistema de medición, donde es enfriadas desde temperatura ambiente hasta 4 K. Este enfriamiento inicial se realiza en ausencia de campo magnético, a campo cero (ZFC por sus siglas en inglés). Seguido, se hace circular una corriente por una bobina superconductor para someter a la muestra a un campo magnético. Para las medidas de magnetización contra temperatura, los campos empleados fueron de 1 kOe y 10 kOe, en el modo FC (field cooled), llegando hasta los 300 K. Las medidas de magnetización contra campo magnético se realizaron a 5 K, en el intervalo de $-5 \text{ kOe} > H > 5 \text{ kOe}$. La susceptibilidad magnética (χ) en unidades de $\text{emu} \cdot \text{mol}^{-1}$, y la magnetización en unidades de magnetón de Bohr por fórmula unidad se obtienen con las siguientes ecuaciones:

$$\chi = \left(\frac{\text{Long Moment}}{H} * \frac{\text{PM}}{m} \right) \quad \text{Ecuación 14}$$

$$M = \left(\frac{\text{Long Moment}}{\mu_B \cdot N_A} * \frac{\text{PM}}{m} \right) \quad \text{Ecuación 15}$$

donde N_A es el número de Avogadro, PM es el peso molecular, m es la masa de la muestra.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1. Estudio estructural, térmico, y morfológico del sistema RCrO_3 (R = Dy, Ho, Er, Lu).

En este apartado se estudian las transformaciones de fase y la estructura cristalina de los productos sintetizados por el método de combustión auto-iniciada. Los productos de combustión fueron analizados primeramente por difracción de rayos X con la finalidad de observar el grado de cristalización y posteriormente son analizados por ATG y ATD con la finalidad de registrar los diferentes procesos de descomposición y formación de las fases cristalinas presentes. Una vez obtenida la fase pura en RCrO_3 , con grupo espacial ortorrómbico $Pbnm$, se realizó análisis de Rietveld con el fin de discutir el efecto del ion lantánido sobre las características estructurales y su posible efecto en las propiedades magnéticas y de transporte eléctrico. Por último se realizaron estudios de microscopías electrónicas con la finalidad de comparar el tamaño y la morfología entre los productos de combustión y aquellos obtenidos después del tratamiento térmico de sinterización. Sobre estas últimas micrografías se analiza si el ion lantánido tiene efecto en el tamaño y morfología del grano.

4.1.1. Difracción de rayos X de los productos de combustión.

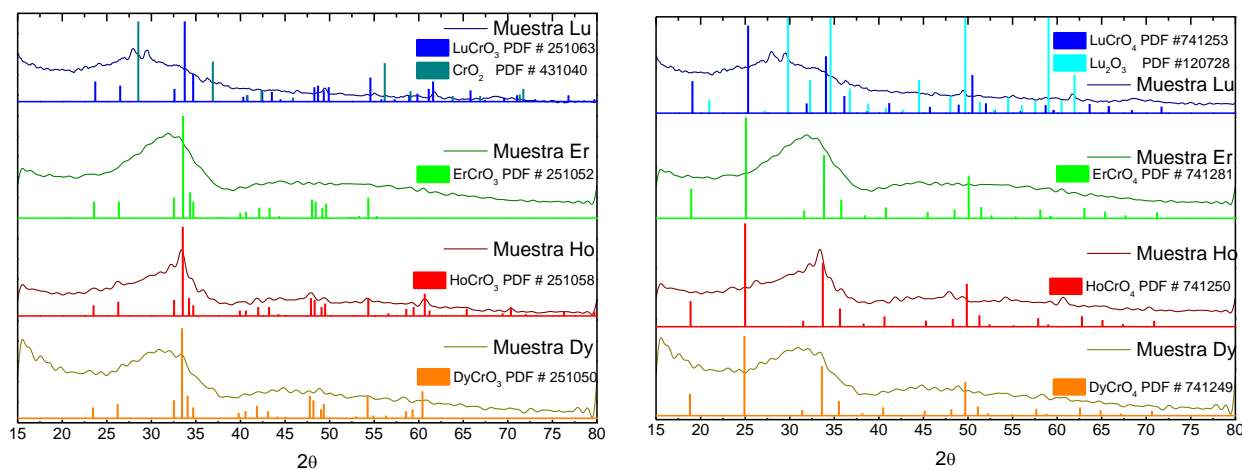


Figura 4.1 Difractogramas de DRX que se sobreponen a los de los productos de combustión. A la izquierda se sobreponen los patrones de RCrO_3 , CrO_2 . A la derecha, los patrones de RCrO_4 , Lu_2O_3 .

En la fig. 4.1 se grafican los patrones de difracción de DRX para los productos de la reacción de síntesis de los compuestos RCrO_3 .

Los patrones de difracción no muestran picos intensos y bien definidos, lo cual es indicativo de una fase amorfa. Se observa una cresta ancha alrededor de 30° en 2θ , y picos de baja intensidad a altos ángulos para todos los compuestos, esto podría deberse a una cristalización incipiente indicando posiblemente la presencia de cúmulos cristalinos en una red amorfa. Resultados recientes [67] han demostrado que existe una fase intermedia que es estable entre 400 y 700°C que pertenece al sistema tetragonal RCrO_4 , con grupo espacial $I41/amd$. Con la finalidad de caracterizar los picos de baja intensidad y con la ayuda del software DRXWin-CreaFit muestran las tarjetas teóricas de DRX correspondientes a la fase intermedia RCrO_4 y la RCrO_3 . También se pasan las posibles fases intermedias como CrO_2 y R_2O_3 entre otros. Para este propósito, en la fig. 4.1 (a) con líneas verticales se ha sobrepuesto el patrón teórico de la fase esperada RCrO_3 y sus posibles fases intermedias, y en la fig. 4.1 (b) se sobrepone el patrón de la fase intermedia RCrO_4 más estable y otras posibles segundas fases intermedias.

En el producto de combustión a base de Lu, tanto el patrón teórico del LuCrO_4 como el experimental de LuCrO_3 no muestran concordancia en sus picos más intensos a bajos ángulos con el difractograma experimental de DRX. Se observan en el difractograma dos picos alrededor de 30° en 2θ , que se aproximan a los compuestos CrO_2 y Lu_2O_3 , y se indican con las tarjetas PDF # 431040 y 120728, tal como se muestra en (a) y (b), respectivamente. El compuesto a base de Er no presenta picos de baja intensidad, como son observados en los demás compuestos, lo cual sugiere una menor cristalinidad durante la reacción auto-iniciada. De igual manera en la figura se sobreponen los patrones sin observar evidencia concluyente de cualquier fase cristalina incipiente. Para el caso del compuesto basado en Ho, la cresta alrededor de 30° es menos pronunciada, y hay presencia de picos de baja intensidad a bajos y altos ángulos. Los picos más intensos así como los de baja intensidad del difractograma concuerdan con el patrón HoCrO_3 (PDF #741250) en mayor medida que con el patrón de la fase intermedia HoCrO_4 (PDF # 741250). Esto indica que la cristalinidad producto de la combustión es más significativa en este compuesto con respecto a los demás. Finalmente, la amorficidad como producto de la síntesis en el compuesto a base de Dy es similar a la observada en el compuesto a base de Er.

La cresta ancha en 30° y la presencia de picos de baja intensidad en el difractograma experimental no concuerda con los picos más intensos de los patrones RCrO_3 y RCrO_4 (PDF # 251050 y 741249), visto en a) y b), respectivamente.

Estudios recientes [68] han mostrado que los productos de combustión en el sistema isoestructural YCrO_3 , de grupo espacial $Pbnm$, sintetizado por combustión bajo las mismas condiciones muestran características amorfas o de cristalinidad pobre similar a las presentadas en la fig. 4.1, con la cresta ancha en 30° y una intensidad de patrón de difracción de pocas decenas de cuentas. Una posible explicación para estos resultados fue propuesta por S. Sundar, et al [69] que argumentan que la relación combustible-oxidante (TFTA-oxígeno) es responsable de la cristalinidad de la muestra, obteniéndose productos amorfos en el caso de utilizar mezclas pobres de combustible. Esto fue confirmado por A. Mukasyan, et al. [70] quienes obtienen productos cristalinos al utilizar una mezcla rica en combustible (glicina) para el sistema $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$. Finalmente, M. Kuznetsov et al. [71] reportan que los productos de combustión de los compuestos: LnCrO_3 ($\text{Ln} = \text{Y}$, tierras raras) no requieren de calentamiento en horno o de un subsecuente tratamiento posterior para remover impurezas, únicamente un lavado con agua destilada, obteniéndose así productos nano cristalinos. Debe hacerse hincapié que el combustible utilizado por estos autores (NaClO_4) es distinto al utilizado en nuestro trabajo (2-metoxietanol). Estudios recientes realizados en nuestro grupo de investigación en $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ aplicando otros combustibles orgánicos como lo son glicina, urea, glicerol o la sacarosa mostraron cristalinidad pobre en los productos de la combustión, similar a la obtenida en este trabajo.

4.1.2. Análisis termogravimétrico y térmico diferencial de los productos de combustión.

Con la finalidad de investigar los procesos de descomposición de los productos de combustión y la formación de la fase final RCrO_3 , se utilizaron simultáneamente las técnicas ATG y ATD.

Por medio de ATG se cuantifica la pérdida o ganancia de masa correspondiente al desprendimiento u oxidación de los subproductos de la síntesis, mientras que ATD hace posible la identificación de la temperatura a la cual ocurren reacciones exotérmicas o endotérmicas, indicando así los diferentes procesos de descomposición o formación de fases presentes en el sistema.

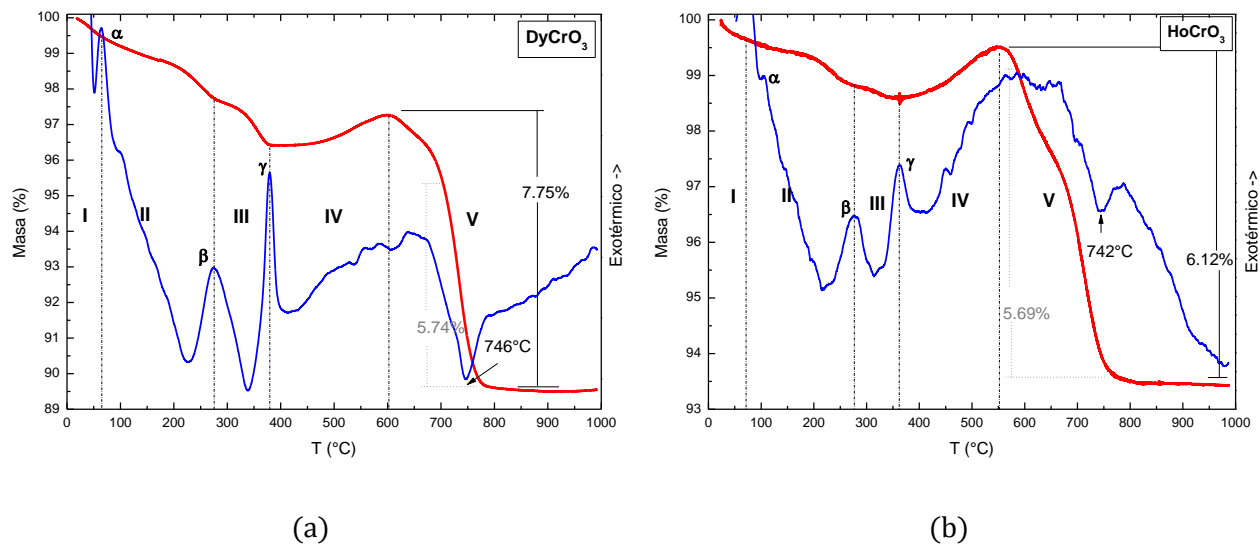


Figura 4.2 Análisis de termogravimetría (ATG, en rojo) y el análisis térmico diferencial (ATD, en azul) desde temperatura ambiente hasta 1000°C, para DyCrO_3 y HoCrO_3 .

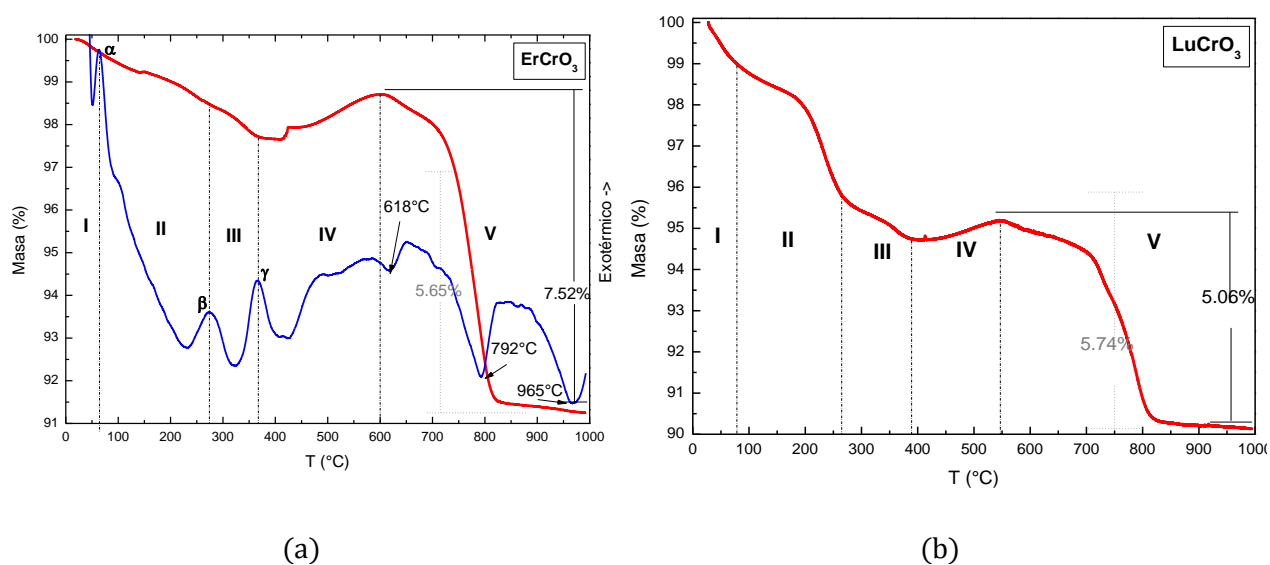


Figura 4.3 Curva de ATG y ATD (ATG en rojo, ATD en azul) para ErCrO_3 en (a) y solamente ATG para LuCrO_3 en (b), desde temperatura ambiente hasta 1000°C.

Observando los datos de ATG y ATD simultáneamente en la fig. 4.2y la fig. 4.3, se observa como las curvas del análisis termogravimétrico siguen una tendencia similar en todos los casos. Por lo tanto, las gráficas se pueden dividir en cinco regiones o etapas, indicadas con números romanos. Cada etapa se atribuye a una transformación de los productos de la combustión. Estos productos de la reacción de síntesis consisten en una mezcla de productos secundarios, y precursores nanométricos de la perovskita RCrO_3 .

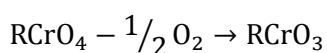
La primer etapa **I** comprende el intervalo desde temperatura ambiente hasta los $\sim 80^{\circ}\text{C}$. En este intervalo se presenta la evaporación de la humedad del ambiente principalmente y un poco de descomposición de los enlaces $-\text{OH}$ en la red amorfa, generados por la reacción de combustión. En ATD, esto se observa como un pico exotérmico en las figuras, indicado con α . En ATG, esto es una pérdida paulatina de masa. El origen de la cantidad variable de humedad en la medición se atribuye al tiempo de exposición ambiental de cada muestra, antes de su análisis.

La segunda región **II** llega hasta los $280\pm 20^{\circ}\text{C}$. Aquí la pérdida de masa es debido a la liberación y descomposición de compuestos volátiles como lo son los subproductos de síntesis débilmente coordinados, NO_x , $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ y todos los posibles grupos OH [72]. En ATD esto es visto como un pico exotérmico indicado por β , lo que implica una pérdida de masa muy notoria para el LuCrO_3 .

La región **III** termina a los $380\pm 20^{\circ}\text{C}$. La ubicación del pico endotérmico (γ) en este caso sugiere que la pérdida de masa es debida a los nitratos (NO_x) y carbonatos (CO_x) que resultan del uso de un combustible orgánico durante la síntesis. Esta región continúa exhibiendo una pérdida de masa. Al concluir esta región, en ATG se observa que el sistema empieza a ganar masa como consecuencia de la formación de la estructura RCrO_4 [73].

En la región **IV**, la cual abarca hasta los $575\pm 25^{\circ}\text{C}$ se da la formación más completa de la estructura RCrO_4 . Dicho aumento es medido como la diferencia entre valores final e inicial en el intervalo de la región, y se sugiere como una indicación de la cantidad de RCrO_4 que se forma, sugiriendo el origen de ésta ganancia como la absorción de oxígeno atmosférico. Esta región se observa en ATD como una banda ancha exotérmica, que se atribuye a una transición de fase en el estado sólido [74].

La última región **V** cubre la pérdida de masa debida a la liberación de oxígeno según la reacción:



Se observa en ATG, mediante una línea punteada a partir del punto mínimo en **V**, la cantidad de masa teórica que se espera fuera RCrO_4 antes de llevarse a cabo la liberación del medio mol de oxígeno. Esta suposición es correcta si la masa restante al final de la medición está compuesta por completo de RCrO_3 .

La liberación de $\frac{1}{2}$ mol de oxígeno representa una pérdida de peso teórica de 5.74%, 5.69%, 5.65%, 5.74%, contra la pérdida real de 7.75%, 6.12%, 7.52%, 5.06%, para, DyCrO_3 , HoCrO_3 , ErCrO_3 , y LuCrO_3 , respectivamente. La diferencia experimental entre el punto mínimo y el máximo alcanzado en V se indica por medio de una línea sólida. Se propone que la diferencia entre estas dos líneas es debida a la presencia de la fase RCrO_3 desde el comienzo de la medición en las muestras, es decir, previa al tratamiento térmico.

En ATD en la fig. 4.2 se observa un pico intensamente endotérmico que indica la transición de fase de acuerdo a la reacción. Este pico se ubica en 746 y 742°C para DyCrO_3 y HoCrO_3 , respectivamente. La fig. 4.3 (a) muestra un pico endotérmico pequeño, a los 618°C, seguido de uno mucho mayor a los 792°C, ambos se atribuyen a la misma liberación de oxígeno, y vienen seguidos de otro pico a los 965°C, que no está acompañado por gran pérdida de masa, lo que lleva a sugerir que ocurre una re cristalización a tal temperatura, posiblemente a una fase cúbica de mayor simetría.

Estudios reportados por S. Biamino, et al. [75] indican una secuencia de ATG/ATD que concuerda con lo observado en este trabajo, hasta la temperatura de transición tetragonal-ortorrómbica, mientras que la posible transición de fase a temperaturas superiores a los 900°C es apoyada por las investigaciones de K. Chakraborty [76] realizadas sobre el sistema análogo $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_3$.

4.1.3. Caracterización estructural de los polvos calcinados.

Los polvos producto de la combustión son calcinados de acuerdo a la velocidad especificada en el capítulo 3. Posteriormente son analizados por DRX para corroborar la fase estructural correspondiente o esperada para la fase RCrO_3 .

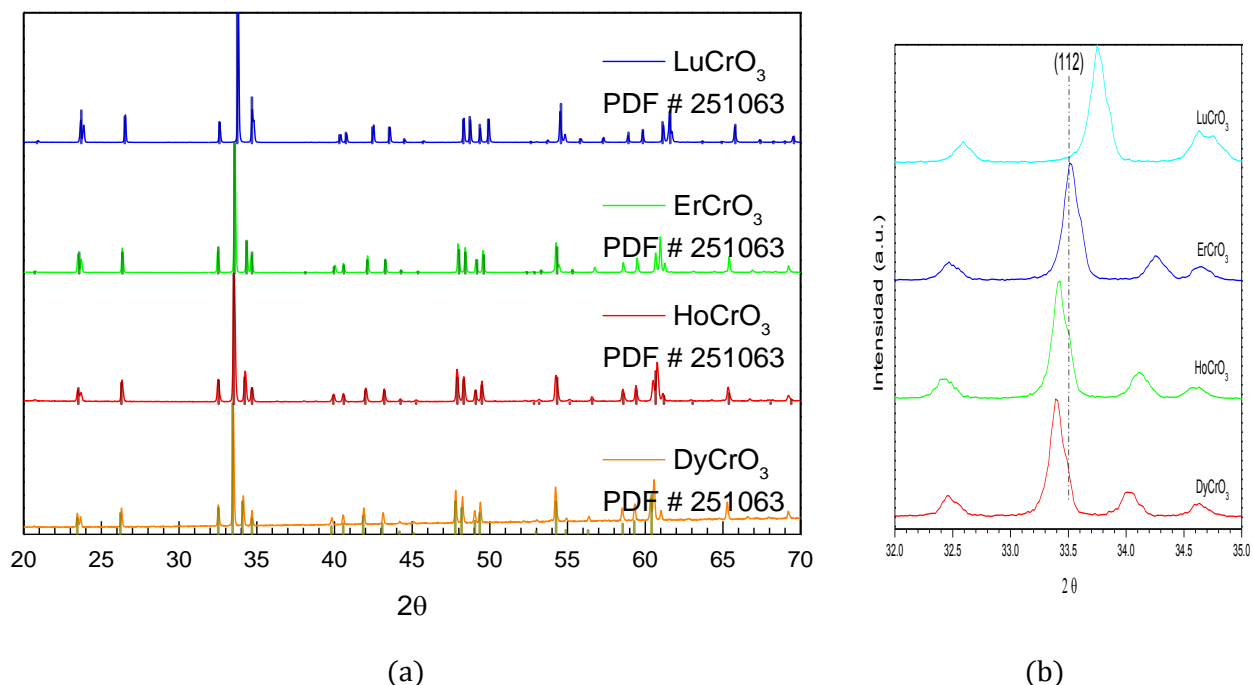


Figura 4.4 Difractogramas de DRX para cada uno de los compuestos estudiados, junto con una amplificación del pico más intenso de cada compuesto.

En la fig. 4.4 (a) se observa como los patrones de difracción de los productos obtenidos por la síntesis por combustión presentan un grado total de concordancia con las tarjetas teóricas, por lo que se confirma la obtención de la única fase ortorrómbica con grupo espacial $Pbnm$ correspondiente para cada uno de estos compuestos. Los picos más intensos alrededor de 34° confirman que estos compuestos son isoestructurales y corresponden a los planos cristalográficos $(0\ 2\ 0)$, $(2\ 0\ 0)$, $(0\ 2\ 1)$ y $(1\ 1\ 2)$, siendo éste último el más intenso de todos, para $DyCrO_3$, $HoCrO_3$, $ErCrO_3$ y $LuCrO_3$, por igual. Un acercamiento del pico $(1\ 1\ 2)$ en (b) muestra un corrimiento del pico a altos ángulos y el cual está relacionado con una disminución de los parámetros de red a medida que la estructura se distorsiona por el cambio de ion lantánido, desde Dy, hasta Lu.

Para los compuestos tratados en este trabajo, los valores del factor de tolerancia t calculados con la ecuación de Goldschmidt son: 0.8113, 0.8074, 0.8036, y 0.7934 para la perovskita basada en Dy, Ho, Er, y Lu, respectivamente. Se puede esperar entonces que la inclinación de los octaedros sea acorde a la compresión del enlace ecuatorial Cr-O(2).

Con la finalidad de obtener una caracterización completa de la estructura, se realiza un análisis Rietveld:

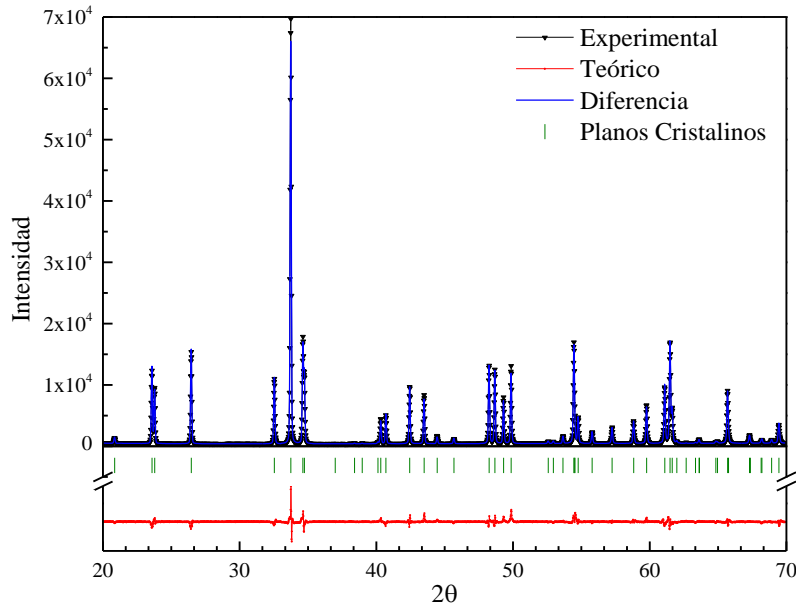


Figura 4.5 Resultado del refinamiento Rietveld, con la comparación entre el patrón de difracción obtenido por la medición, y el calculado con software FullProf.

La fig. 4.5 muestra un patrón de difracción del refinamiento, correspondiente al LuCrO_3 . Las barras verticales corresponden a los planos de difracción de la estructura ortorrómbica, y muestran cada uno de los picos. Por interpolación de mínimos cuadrados el difractograma teórico converge en el experimental. Una vez que se alcanza un umbral de confiabilidad ($\chi^2 < 2$), es posible obtener los parámetros internos de la estructura cristalina, como son las distancias y posiciones atómicas.

Dado que para llevar a cabo el refinamiento se toma como consideración la estructura ortorrómbica $Pbnm$, grupo espacial #62, se requiere determinar un parámetro de red para el eje x (a), otro para el eje y (b) y uno para el eje z (c). Conociendo estos tres parámetros se puede calcular el volumen de la celda unitaria (V).

Para el caso de las posiciones de los átomos en la estructura, éstos se refinan tomando en cuenta el factor de ocupación indicado por el software incluido con FullProf, y los valores para x , y , o z , como sea el caso para cada átomo en la celda [77].

Tabla 5 Resultados del refinamiento. Parámetros de red, volumen de celda, posiciones atómicas, factor de temperatura, y factores de confiabilidad para RCrO₃ (R = Dy, Ho, Er, Lu).

		Dy	Ho	Er	Lu
<i>a</i> (Å)		5.2589(6)	5.2470(7)	5.2209(8)	5.1771(8)
<i>b</i> (Å)		5.5137(0)	5.5117(8)	5.5136(2)	5.4996(6)
<i>c</i> (Å)		7.5444(1)	7.5387(0)	7.5147(7)	7.4781(5)
<i>V</i> (Å ³)		218.760	218.024	216.323	212.92(3)
R	x	-0.0169(1)	-0.0160(7)	-0.0180(3)	-0.0189(3)
	y			0.2500(0)	
	z			0.0725(0)	
Cr	x			0.0000(0)	
	y			0.0000(0)	
	z			0.5000(0)	
O(1)	x	0.096(7)	0.100(2)	0.108(6)	0.4700(3)
	y			0.2500(0)	
	z			0.1034(7)	
O(2)	x	-0.306(5)	-0.307(8)	-0.310(2)	-0.3106(9)
	y	0.296(4)	0.301(5)	0.296(0)	0.2963(6)
	z	0.051(6)	0.048(0)	0.053(9)	0.0505(5)
Factores de confiabilidad del refinamiento					
R _p (%)		29.3	27.6	25.9	4.90
R _{wp} (%)		34.2	32.0	29.7	6.40
R _{exp} (%)		25.24	24.09	19.31	2.93
χ ² (%)		1.83	1.77	2.36	4.78

Como resultado se tiene una clara tendencia, el volumen de la celda unitaria disminuye a medida que disminuye el radio iónico de cada elemento lantánido en la estructura, lo que se grafica en la fig. 4.6.

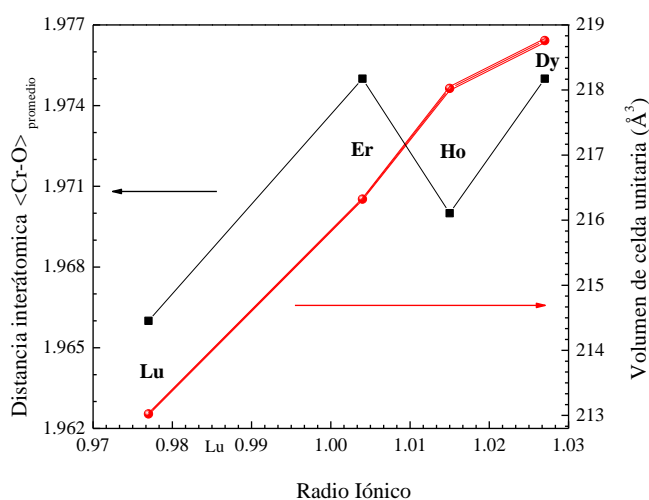


Figura 4.6 Longitud de enlace Cr-O promedio y volumen de la celda unitaria en función del radio iónico del ion lantánido.

Del refinamiento es posible obtener los parámetros internos de la perovskita ortorrómbica. El rompimiento de la simetría cúbica se produce como consecuencia de la inclinación y rotación de los octaedros.

Es posible obtener las longitudes de las distancias apicales Cr-O(1) y las distancias ecuatoriales Cr-O(2) del octaedro, así como su promedio, $\langle\text{Cr-O}\rangle$. El acortamiento de la distancia promedio del enlace Cr-O, se traduce en una disminución de la longitud de los parámetros de red c y a , pues es a lo largo de éstos que los octaedros CrO_6 rotan y se inclinan. Se tiene que el valor más alto de $\langle\text{Cr-O}\rangle$ es de 1.975 angstrom para DyCrO_3 , y el más bajo es de $\langle 1.962 \rangle$ para LuCrO_3 .

Tabla 6 Longitudes y ángulos de enlace Cr-O y Cr-O-Cr.

Enlace	Dy	Ho	Er	Lu
Cr-O(1)x2	1.964(2)	1.962(1)	1.975(4)	1.951(8)
Cr-O(2)x2	1.959(7)	1.950(6)	1.963(7)	1.939(1)
Cr-O(2)x2	2.002(7)	2.000(0)	1.988(3)	1.996(2)
$\langle\text{Cr-O}\rangle$	1.975	1.970	1.975	1.962(3)
$\theta_1 = \text{Cr-O(1)-Cr}$	148.49(7)	149.96(8)	146.77(3)	146.62(3)
$\theta_2 = \text{Cr-O(2)-Cr}$	147.64(8)	147.68(8)	147.09(7)	147.34(9)

En la Tabla 6 se tabulan las distancias entre los enlaces de los Cr-O, y su distancia promedio. También se observa cómo se va cerrando el ángulo Cr-O(1)-Cr, lo que confirma lo indicado por el factor de tolerancia, que a medida que se reduce el radio iónico de lantánido en el sitio A, se está aumentando la compresión de los enlaces Cr-O ecuatoriales, y por lo tanto la estructura disminuye su tamaño.

El ángulo y la rotación de los octaedros son más fáciles de visualizar en la fig. 4.7.

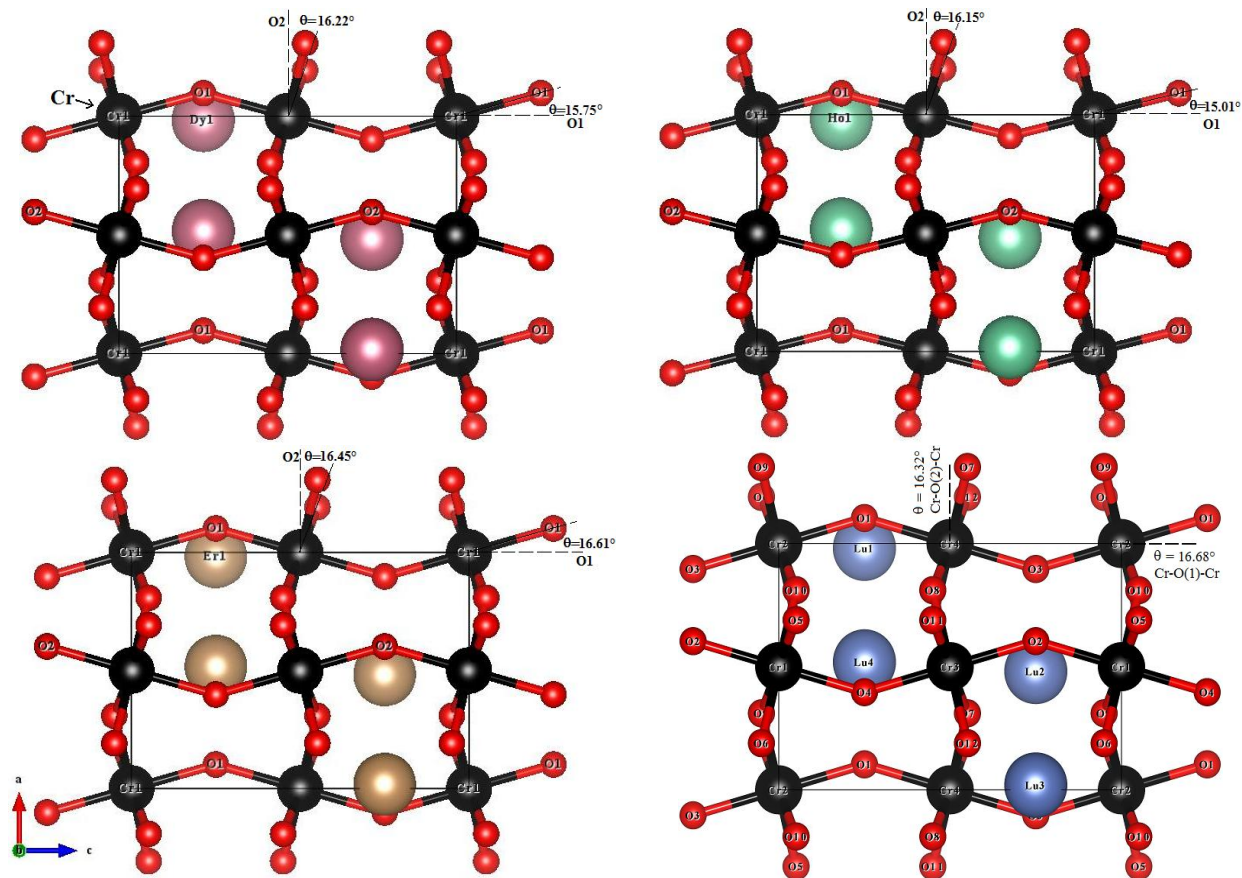


Figura 4.7 Celda unidad para el compuesto RCrO_3 . Comenzando arriba a la izquierda, en el sentido de las manecillas: Dy, Ho, Lu, Er.

La fig. 4.7 permite apreciar la variación en los ángulos $\text{Cr-O}(2)\text{-Cr}$ y $\text{Cr-O}(1)\text{-Cr}$, y como, con respecto a los ejes c y b , los ángulos del octaedro CrO_6 va aumentando, desde 16.22° y 15.75° para el Dy, hasta 16.32° y 16.68° para el Lu. En la fig. 4.8 se observa que la inclinación de los octaedros en la estructura ocurre en antifase, con un ángulo con respecto al eje a de 13° .

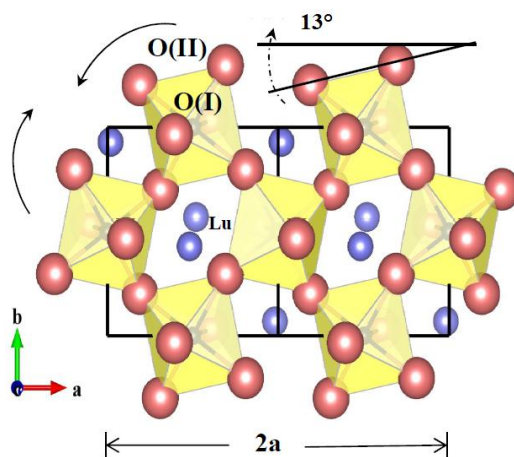


Figura 4.8 Ejemplo de superestructura, para LuCrO_3 .

4.1.4. Caracterización morfológica.

Como fue descrito en el capítulo 3, el estudio de la microestructura se llevó a cabo por medio de microscopía electrónica, con el propósito de conocer a grosso modo la porosidad, el tamaño de partícula y su morfología.

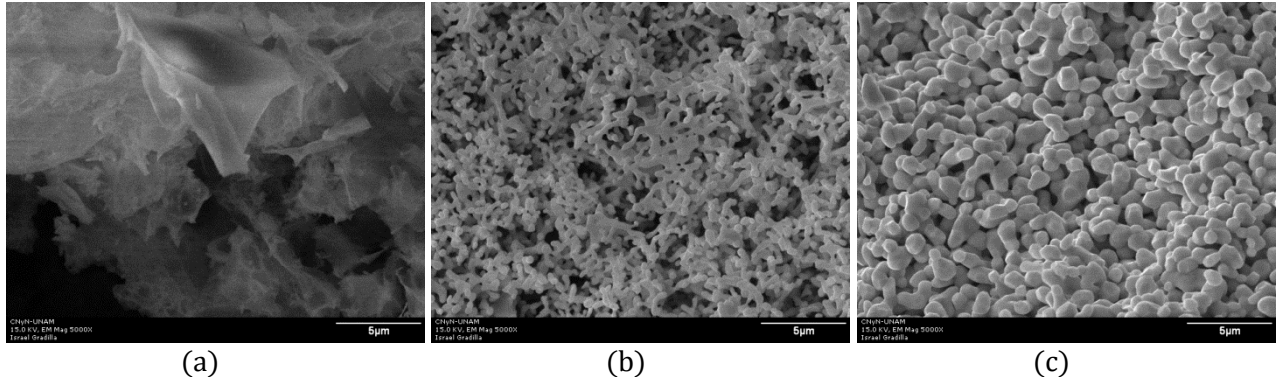


Figura 4.9 Imágenes obtenidas por el MEB de la muestra de productos de combustión: previo (a), posterior (b) a la calcinación, y sinterizados (c) para ErCrO_3 .

Los resultados obtenidos para los cuatro compuestos son similares (casi idénticos), por lo tanto el análisis se hace en base al ErCrO_3 . Se observa en la fig. 4.9 (a) que los productos de la reacción de combustión están constituidos por estructuras finas con una morfología de capas u hojuelas, altamente porosas. Esta alta porosidad se traduce en una densidad muy baja, y se atribuye a la reacción de combustión, que libera de un alto volumen de gases, provocando así la formación de burbujas que expanden el producto.

La fig. 4.9 (b) muestra los productos obtenidos una vez que ha concluido el ciclo de calentamiento con una temperatura máxima de 1390°C . Se observa como la morfología de la muestra ha sido alterada, resultando en una aglomeración de partículas con una distribución de tamaño de grano más homogénea, aparentemente menos porosas. El tamaño de grano promedio, ~ 200 nm, es un 100% mayor que el de 100 nm reportado por Siemons, et al. [78] utilizando la hidrólisis como método de síntesis. A su vez, este tamaño es menor al reportado por síntesis cerámica en el YCrO_3 [79]. Por otro lado, la morfología de los granos equiaxiales después de la sinterización produce una mayor porosidad en estos sistemas.

La fig. 4.9 (c) muestra el crecimiento del tamaño de partícula, una vez que la muestra fue hecha pastilla y sinterizada. Conforme a lo reportado previamente, disminuye la porosidad.

4.2. Estudio de las propiedades eléctricas.

En esta sección se analiza la permitividad dieléctrica como función de la temperatura, con la finalidad de observar la transición paraeléctrica-ferroeléctrica (PE-FE). La presencia de un pico en la constante dieléctrica es característica de una transición estructural de orden PE-FE. Además, la dependencia de la permitividad con la temperatura a diferentes frecuencias permite discernir si los materiales bajo estudio se comportan como un ferroeléctrico normal o relajador. En esta sección también se realiza un análisis de la permitividad usando la ley de Curie-Weiss en la región paraeléctrica, para conocer la naturaleza de la transición. Por último se analiza conductividad eléctrica contra temperatura, y mediante la ley tipo Arrhenius se determina la energía de activación de los procesos conductivos para cada uno de los sistemas aquí analizados.

4.2.1. Análisis de la permitividad como función de la temperatura.

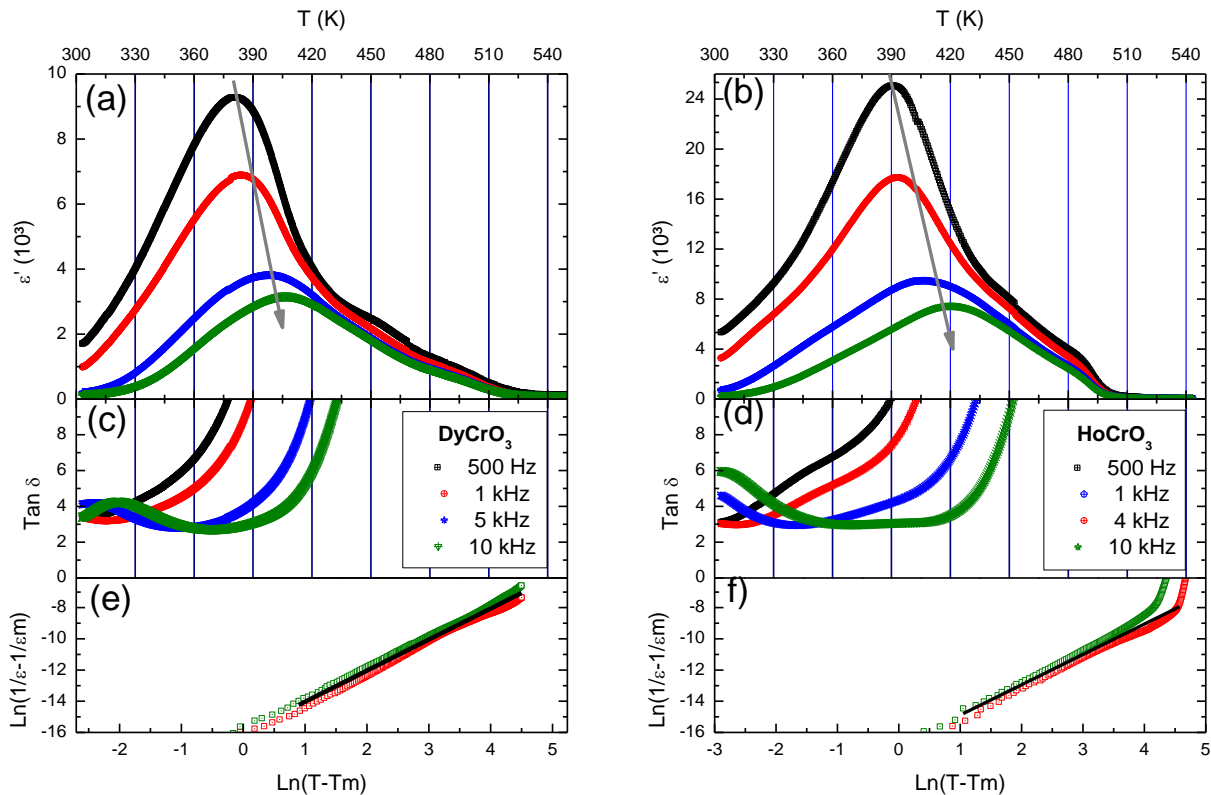


Figura 4.10 (a)-(d) Mediciones de permitividad (ϵ') y pérdidas dieléctricas ($\tan \delta$) contra temperatura a 0.5, 1, 5, y 10 kHz. En (e) y (f), se aplica la ley de Curie-Weiss, graficando el logaritmo natural de $\frac{1}{\epsilon_{\omega i}} - \frac{1}{\epsilon_m^{\omega i}}$ contra el logaritmo natural de $(T - T_m)$ a 1 y 10 kHz, para las muestras DyCrO₃ y HoCrO₃.

En la fig. 4.10 (a) y (b) claramente se observa un pico ancho característico de una transición PE-FE que disminuye en magnitud de ϵ' a medida que la frecuencia se incrementa. Para DyCrO_3 y HoCrO_3 , a la frecuencia de 500 Hz, se observa la transición PE-FE a 380 y 391 K, respectivamente. Nótese que el pico y la magnitud de ϵ' en la transición PE-FE son fuertemente dependientes de la frecuencia, ya que la transición PE-FE se desplaza hasta 406 y 420 K a 10 kHz, la flecha en la figura indica esta tendencia. Por otro lado, en la figura (c) y (d) se observa que las pérdidas dieléctricas tienen un valor de ~ 3.5 para ambos compuestos a temperatura ambiente y a la frecuencia de 500 Hz, aumentando la $\text{Tan } \delta$ a medida que se incrementa la temperatura en todas las frecuencias.

Un comportamiento similar es observado en las curvas de permitividad en la fig. 4.11 (a) y (b) para ErCrO_3 y LuCrO_3 . Aquí, se observa que la transición PE-FE a la frecuencia de 500 Hz ocurre a 424 y a 100 kHz a 453 K. De nueva cuenta se debe notar que el pico y la magnitud de ϵ' en la transición PE-FE son dependientes a la frecuencia para el caso de ErCrO_3 , ya que ésta transición se desplaza hasta los 438 K a los 10 kHz, lo que se visualiza con una flecha en la figura. Sin embargo, este desplazamiento no sucede para la cromita de lutecio, en ésta se observa una disminución más pronunciada de la magnitud de ϵ' en función de la frecuencia. La fig. 4.11 (c) y (d) muestra $\text{Tan } \delta$ Vs T a 0.5, 1, 5 y 10 kHz, para ErCrO_3 y a 50, 80 y 100 kHz para LuCrO_3 . Se observa como en ambas, los valores más bajos de pérdidas dieléctricas ocurren a temperatura ambiente, siendo la magnitud mínima de ~ 2 y ~ 6 para ErCrO_3 y LuCrO_3 , respectivamente.

En los compuestos arriba analizados se observa un pico ancho y un desplazamiento de la temperatura de transición PE-FE en función de la frecuencia, el cual indica un comportamiento característico de un material relajador. Para conocer la naturaleza de la transición y corroborar si el material se comporta como un ferroeléctrico relajador hacemos uso de la ley de Curie-Weiss modificada, la cual es descrita mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{\epsilon'_{\omega i}(T)} - \frac{1}{\epsilon'_{\omega i}} = C_{\omega i} \times (T - T_m)^\alpha \quad \text{Ecuación 16}$$

donde: T_m es la temperatura absoluta a la cual ocurre la transición de fase. $C_{\omega i}$ es un coeficiente dependiente de la frecuencia, ωi . $\epsilon'_{\omega i}$ es el valor máximo de la constante dieléctrica, en el punto que ocurre la transición de fase. α es el exponente de difusividad que indica el grado de desorden en la transición ferroeléctrica.

Aplicando logaritmos naturales en ambos términos de la ecuación 16, obtenemos la siguiente expresión:

$$\ln \frac{1}{\epsilon'_{\omega i}(T)} - \frac{1}{\epsilon'_m} = \ln C_{\omega i} + \alpha \ln(T - T_m) \quad \text{Ecuación 17}$$

El lado derecho de la igualdad queda así transformado en una función de T de primer orden, una línea recta, cuya pendiente es el orden de la transición, α . La ley de Curie-Weiss modificada nos dice que si α es 1, el material es un ferroeléctrico normal y si es 2 se dice que es un ferroeléctrico relajador. Tomando los datos de ϵ' vs T y aplicando la ecuación 17 en la región paraeléctrica ($T > T_m$), se grafican (e) y (f) de la fig. 4.10 y la fig. 4.11, donde se muestra el logaritmo natural de $\frac{1}{\epsilon'_{\omega i}} - \frac{1}{\epsilon'_m}$ contra el logaritmo natural de $(T - T_m)$. El coeficiente, α , extraído de la regresión lineal aplicada a las curvas de dos mediciones a frecuencias distintas. Los valores obtenidos son de 1.99, 1.94, 2 y 1.3, para la cromita con Dy, Ho, Er y Lu, respectivamente.

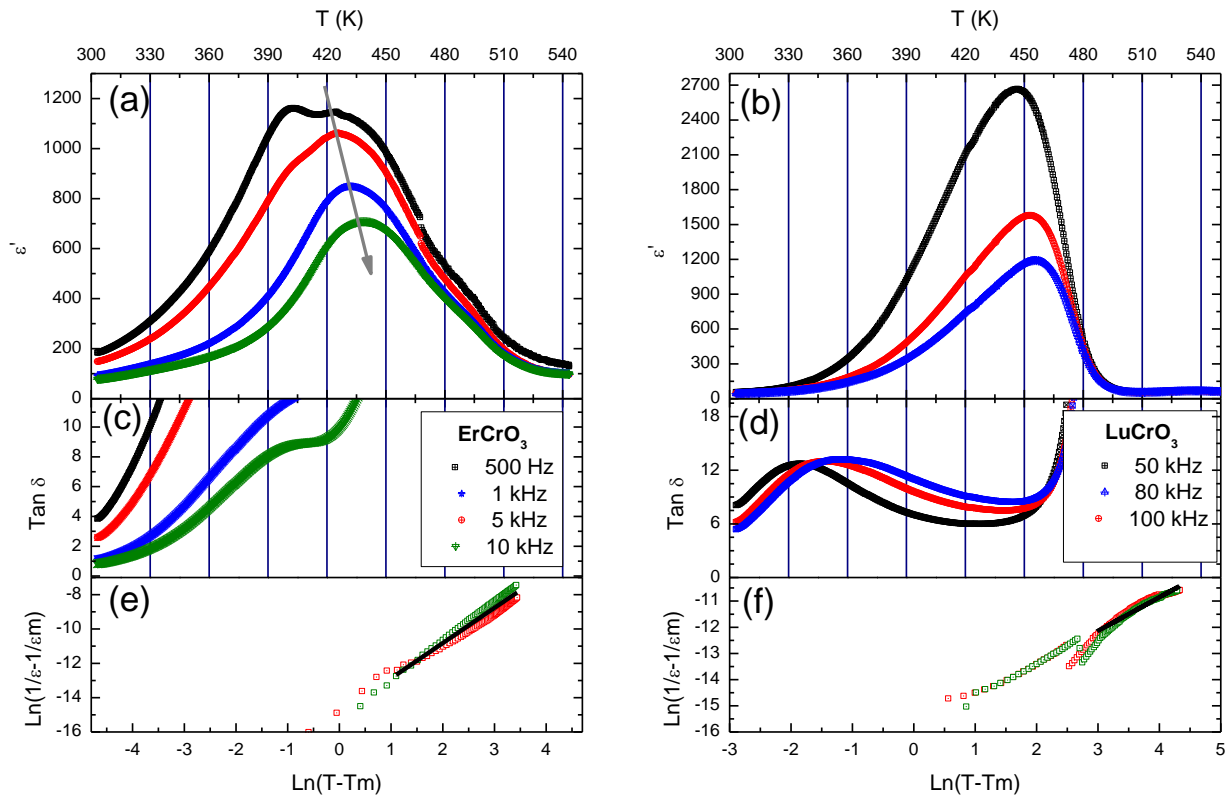


Figura 4.11 Medición de ϵ' vs T (a) y (b), pérdidas dieléctricas vs T (c) y (d) a 0.5, 1, 5, 10 kHz y 50, 80, y 100 kHz. Aplicación de la ley de Curie-Weiss, graficando el logaritmo natural de $\frac{1}{\epsilon'_{\omega i}} - \frac{1}{\epsilon'_m}$ contra el logaritmo natural de $(T - T_m)$ a 1 y 10 kHz, y 800 y 1000 Hz, para los ErCrO_3 y LuCrO_3 , respectivamente.

La presencia de la ferroelectricidad en las cromitas con itrio y tierras raras ha sido cuestionada debido a que su estructura cristalina es ortorrómbica con grupo espacial $Pnma$. Este hecho contradice la presencia de la ferroelectricidad en estos compuestos ya que el grupo espacial asignado ($Pnma$) es centro-simétrico. Estudios recientes realizados por Serrao et al. [80] reportaron que el sistema $YCrO_3$ es biferroico, sugiriendo que el origen de la ferroelectricidad en esta familia de compuestos surge de la estructura monoclinica no-centrosimétrica, $P21/n$.

Posteriormente, Ramesha et al. [81] haciendo estudios más puntuales mediante difracción de neutrones, confirman la existencia única de la fase $Pnma$, pero se detecta una pequeña desviación en el sitio B de la perovskita, a lo largo del eje z , del orden de 0.01\AA . A este desplazamiento muy localizado del ion Cr en la estructura del $YCrO_3$ se le llamó ‘no-centrosimetría local’ y se asoció con el origen de la ferroelectricidad. Los picos observados en este trabajo en las medidas de permitividad en $DyCrO_3$, $HoCrO_3$, $ErCrO_3$, y $LuCrO_3$ podrían originarse, al igual que el observado en $YCrO_3$, a una ‘no-centrosimetría local’.

Esto explicaría explica la ferroelectricidad por debajo de 380, 391, 424 y 453 K en Dy, Ho, Er y Lu, respectivamente.

Por otro lado, la razón exacta de la difusividad en la transición de fase de estos sistemas aún no ha sido aclarada. Sin embargo, estudios teóricos realizados en las perovskitas ortorrómbicas por Grinberg, et al. [82] reportan que la dispersión de frecuencias es una consecuencia de la deslocalización del átomo central B, que a su vez produce variaciones en la longitud de los enlaces B-O en la estructura. Para el caso de nuestro estudio, el promedio de las distancias $\langle Cr-O \rangle$ disminuye desde 1.975 hasta 1.962\AA , al mismo tiempo que el grado de difusividad de la transición FE-PE disminuye.

Estos hechos podrían estar relacionados de la siguiente manera: al tener una posición no centrosimétrica, el catión B al acercarse hacia los O^{2-} estabiliza la fase ferroeléctrica, disminuyendo así el efecto relajador. Además, recientemente ha sido sugerido que las vacancias de oxígeno en $YCrO_3$, juegan un papel importante en el comportamiento relajador de este sistema [83]. También, se propone que las regiones no-centrosimétricas localizadas en la matriz centro-simétrica (regiones nano polares), así como las posibles vacancias de oxígeno (huecos), sugeridas en otros trabajos producen los picos anchos, alta permitividad y fuerte dispersión de la permitividad con la frecuencia en $RCrO_3$. Es decir, las fluctuaciones de distorsión estructurales muy localizadas son las responsables de la ferroelectricidad y el comportamiento relajador.

Sin embargo, para realmente asegurar la existencia de la ferroelectricidad, es necesario llevar a cabo el análisis de polarización eléctrica, con el fin de observar histéresis por debajo de la temperatura de Curie. Para este propósito, los resultados obtenidos de la medición de los compuestos en bulto fueron insatisfactorios, ya que se la curva de histéresis, redondas y fuera de rango, era indicativo de un apantallamiento causado por los procesos conductivos. Esto hizo imposible obtener curvas de histéresis bien definidas.

Debido a estos resultados y haciendo uso de las medidas de capacitancias se analizó la conductividad eléctrica para cada sistema.

4.2.2. Análisis de la conductividad eléctrica.

Para conocer conductividad eléctrica, o conductancia específica [84] $\sigma_{\omega i}$, se utiliza la expresión:

$$\sigma_{\omega i}(T) = \frac{L}{S} \times \omega_i \times Cp_{\omega i}(T) \times \tan \delta_{\omega i} \quad \text{Ecuación 18}$$

donde: S es el área de la pastilla. L es el espesor de la pastilla. Cp es la capacitancia. ω_i es la frecuencia de medición.

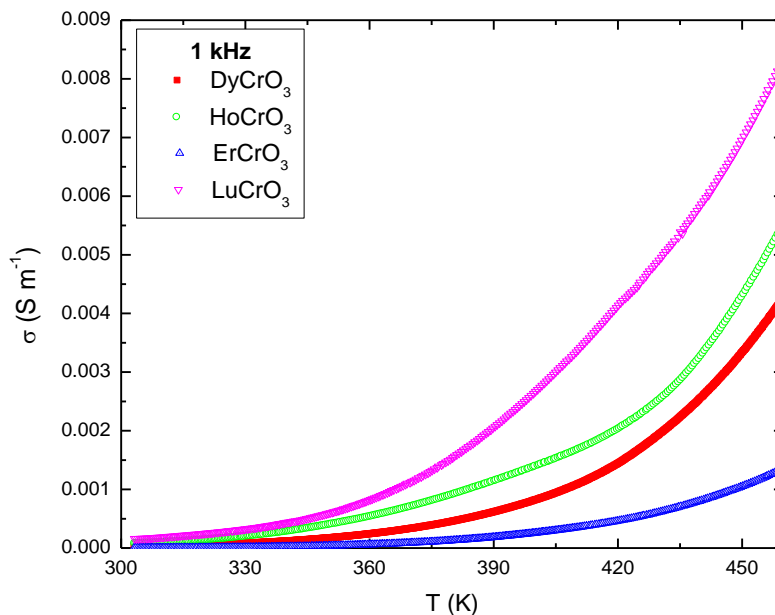


Figura 4.12 Conductividad (σ) en función de la temperatura a 1kHz, para $RCrO_3$.

A partir de la ecuación 18, es posible obtener el comportamiento de la conductividad a una frecuencia dada, en función de la temperatura para cada uno de los sistemas sintetizados.

Estos datos se muestran agrupados en la fig. 4.12. Se observa en dicha figura como los compuestos con la capa-*f* incompleta (Dy, Ho y Er) tienen una conductividad más baja que el compuesto con la capa-*f* completa (Lu) en todo el rango de temperatura. Las magnitudes de σ son menores para Er y se incrementan para Dy, Ho y Lu. Los valores de la σ a temperatura ambiente y 453 K se tabulan en la Tabla 7. Este comportamiento de σ Vs T sugiere que el mecanismo de conductividad se activa con la temperatura; debemos notar que el proceso conductivo actúa en detrimento al comportamiento ferroeléctrico.

Estudios previos realizados por G. V. Subba, et al [85] reportan el mismo comportamiento, con σ creciente a medida que aumenta el número atómico de los lantánidos, lo que también se obtiene como resultado en este trabajo. Esta misma literatura sugiere que el incremento en la magnitud de σ en las perovskitas (RCrO_3) al disminuir el radio iónico del lantánido puede estar relacionado a la disminución de la covalencia Cr-O y al aumento de la covalencia Ln-O.

Además, sabiendo que las ortocromitas RCrO_3 son semiconductores tipo-*p* [86] se propone que las propiedades de transporte eléctrico se pueden explicar en términos del comportamiento localizado de los electrones-*d*; en todos los sistemas investigados, existe la evidencia que los portadores de carga son huecos, generando pequeños polarones.

4.2.2.1. Determinación de los mecanismos de conducción.

Con el propósito de determinar los mecanismos de conducción asociados a la energía de activación en cada compuesto, se toman los datos de conductividad obtenidos, y se utiliza la siguiente ecuación, conocida como ecuación de Arrhenius:

$$\sigma_{\omega_i}(T) = \sigma_0^{\omega_i} \times e^{(E_{Act}/k_B T)} \quad \text{Ecuación 19}$$

donde: $\sigma_0^{\omega_i}$ es el factor pre-exponencial dependiente de la frecuencia ω_i y es característico del material, k_B es la constante de Boltzmann $8.6173324(78) \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$, T es la temperatura absoluta, E_{Act} es la energía de activación del mecanismo de conducción en la región de temperatura, medida en eV.

Para formar la expresión de una recta, con pendiente E_{Act}/k_B , se aplica logaritmo natural a ambos términos de la ecuación:

$$\ln \sigma_{\omega i}(T) = \ln \sigma_0^{\omega i} \times E_{Act}/k_B T$$

Ecuación 20

Esto nos permite, por medio de una regresión lineal, conocer la pendiente de dicha recta y de esta manera, se obtiene la energía de activación para los sistemas estudiados.

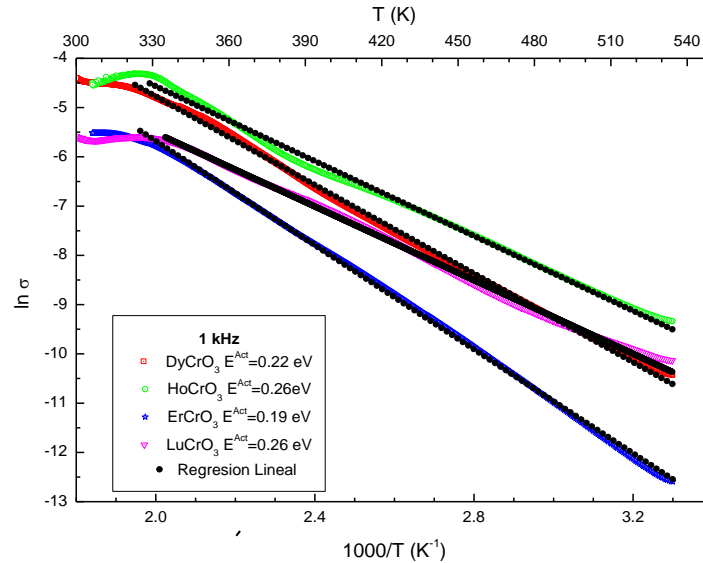


Figura 4.13 Aplicación de ley de Arrhenius. Logaritmo natural de σ contra $1000/T$, a 1 kHz para $RCrO_3$.

La fig. 4.13 muestra la dependencia del $\ln \sigma$ con el inverso de la temperatura ($1000/T$) a 1 kHz para cada compuesto. A partir de $T > \sim 330$ K, existe una sola pendiente, indicando la presencia de un sólo mecanismo de conducción. Realizando una regresión lineal a las curvas, los valores obtenidos de las energías de activación son 0.22, 0.26, 0.19, y 0.26 eV, para $DyCrO_3$, $HoCrO_3$, $ErCrO_3$, $LuCrO_3$, y se tabulan en la Tabla 7.

Tabla 7 Valores de conductividad, a temperatura ambiente y a 453 K, junto con la energía de activación para $RCrO_3$.

Compuesto	$\sigma_{303\text{ K}} (\text{S}\cdot\text{m}^{-1})$	$\sigma_{453\text{ K}} (\text{S}\cdot\text{m}^{-1})$	$E_{Act} (\text{eV})$
$DyCrO_3$	2.95×10^{-5}	3.6×10^{-3}	0.22
$HoCrO_3$	8.81×10^{-5}	4.6×10^{-3}	0.26
$ErCrO_3$	3.39×10^{-6}	1.1×10^{-3}	0.19
$LuCrO_3$	1.59×10^{-4}	7.3×10^{-3}	0.40

Estos valores de E_{Act} corresponden a mecanismos de conducción que están asociados a ‘polarones’, como ha sido reportado por otros autores [87]. Ahí se reporta que en las perovskitas ABO_3 las energías de activación entre 0.21 y 0.8 eV están asociados a polarones pequeños. Estos valores se encuentran dentro del rango de los obtenidos para $YCrO_3$ [88] $SmCrO_3$ [89] y $LaCrO_3$ [90] cuyos valores reportados son 0.35, 0.26 y 0.21 eV, respectivamente, en donde se ha sugerido que los mecanismos de conducción están asociados a ‘pequeños’ polarones.

Estudios previos de termopotencia por Subba, et al. [91] en las ortocromitas LnCrO_3 indicaron un coeficiente Seebeck positivo, estableciendo conducción debido a huecos, por lo que estos materiales son semiconductores tipo p .

El origen de los polarones pequeños en estos materiales no está claramente establecido. Sin embargo, se ha sugerido que debido a la presencia de vacancias de cationes Ln^{3+} , los iones cromo pasan a reducirse al estado Cr^{4+} , provocando una deformación en la red, que acoplado a los huecos genera polarones pequeños con energía de activación en el rango 0.21-0.8 eV.

4.3. Estudio de las propiedades magnéticas.

4.3.1. Susceptibilidad magnética.

Una vez que se han estudiado las propiedades dieléctricas, ahora es posible enfocar la atención sobre el comportamiento magnético de estas cromitas con electrones- f . En este apartado se mostrará y discutirá el comportamiento magnético, mediante medidas de susceptibilidad en función de la temperatura y magnetización en función del campo magnético aplicado.

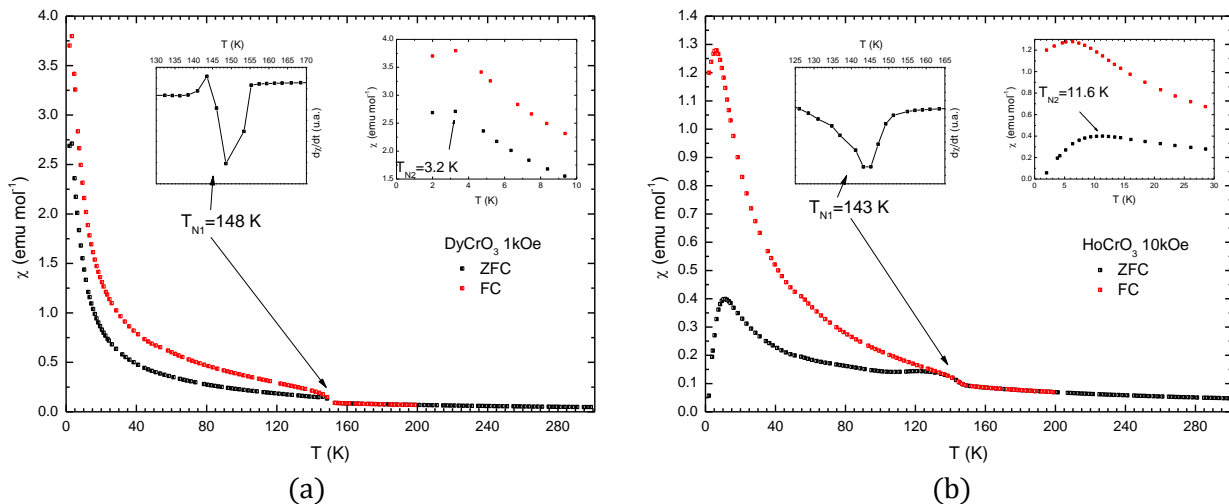


Figura 4.14 Susceptibilidad magnética (χ) como función de la temperatura desde 2-300K con $H = 1 \text{ kOe}$ para DyCrO_3 (a) y con $H = 10 \text{ kOe}$ para HoCrO_3 (b) en los modos de enfriamiento a campo cero (ZFC) y enfriamiento con campo aplicado (FC).

En la fig. 4.14 (a) se observa un cambio en la tendencia de χ , que tiene lugar a la temperatura de 148 K (indicado con una flecha), el cual es claramente observado en el recuadro izquierdo, que muestra la derivada de la susceptibilidad ($d\chi/dT$) alrededor de esta temperatura en el modo ZFC.

Esta temperatura, denominada temperatura de Néel (T_N) es donde ocurre la transición del estado antiferromagnético (AFM) al estado paramagnético (PM) como consecuencia del ordenamiento magnético del ion Cr^{3+} en la perovskita como ha sido reportado en esta familia de compuestos basados en cromo [92].

Se observa en DyCrO_3 , que por abajo de la primer transición (T_{N1}) existe un desdoblamiento de los valores de χ a partir del cual la magnitud de la susceptibilidad se incrementa, siendo mayor en el caso FC con respecto al caso ZFC, alcanzando valores máximos de $3.8 \text{ emu}\cdot\text{mol}^{-1}$. Es importante señalar que la temperatura de transición magnética mostrada en este trabajo concuerda con la reportada por Bertaut et al. [93].

Por otro lado, el inserto derecho muestra un acercamiento de la susceptibilidad a bajas temperaturas, y se observa una anomalía que se manifiesta como una disminución de la susceptibilidad por debajo de 3 K. Esta anomalía ha sido reportada [94] como resultado del ordenamiento AFM del Dy^{3+} en la estructura ortorrómbica de este compuesto. En vista de que en las cromitas con tierras raras existen dos ordenamientos magnéticos de la misma naturaleza (AFM), denominaremos T_{N1} al ordenamiento que sucede a alta temperatura (iones del Cr^{3+}) y T_{N2} al ordenamiento magnético de baja temperatura (iones de las tierras raras).

Para el caso del compuesto HoCrO_3 en la fig. 4.14 (b), la transición AFM–PM como consecuencia del ordenamiento magnético del ion Cr^{3+} ocurre a $T_{N1} = 143 \text{ K}$, la cual es observada como un cambio en la tendencia de la susceptibilidad magnética (flecha) y que es más claro en el recuadro izquierdo por medio de la derivada de los valores de χ como función de la temperatura. Además, el comportamiento de la susceptibilidad a bajas temperaturas muestra un máximo que es típico de una sustancia AFM y cuya temperatura de transición (T_{N2}) es alrededor de 12 K. La magnitud alrededor de este pico alcanza un máximo de $0.4 \text{ emu}\cdot\text{mol}^{-1}$ para el modo ZFC, contra $1.3 \text{ emu}\cdot\text{mol}^{-1}$ en el modo FC. Esto se puede visualizar con mayor detalle en el recuadro de la figura derecha.

Ha sido reportado por N. Kojima et al. [95] que estas transiciones ocurren a 141 K para Cr^{3+} y 7.5 K para Ho^{3+} , y son consecuencia de un ordenamiento AFM de tipo canted. Vale la pena notar que la transición del Cr^{3+} en este trabajo está alrededor de los valores reportados, sin embargo existe una discrepancia de alrededor de 4 K en la transición del Ho^{3+} , con respecto a la literatura [96].

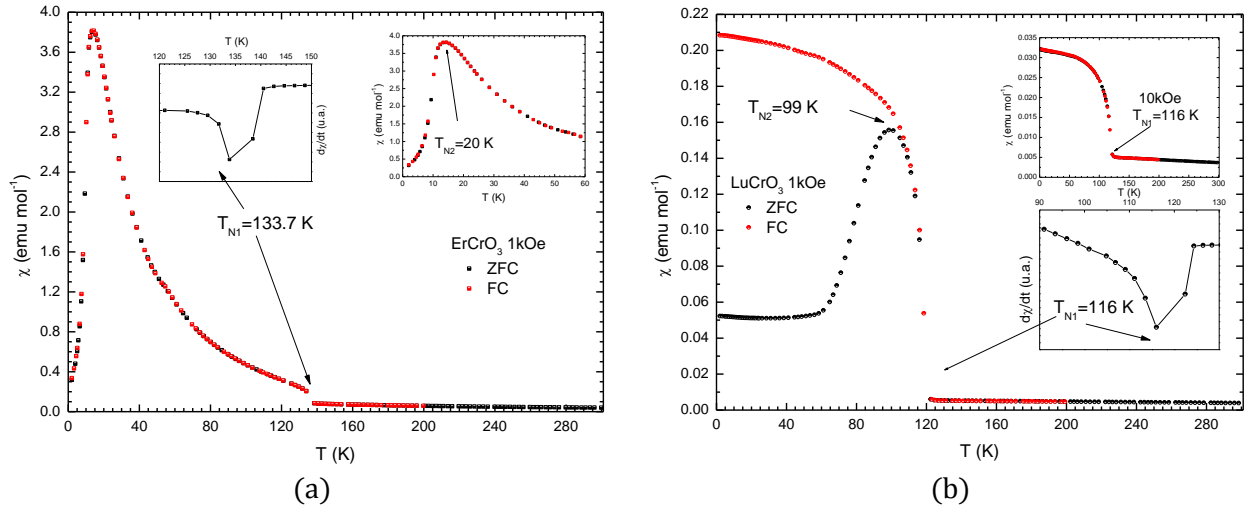


Figura 4.15 χ Vs T para ErCrO_3 (a) y LuCrO_3 (b), con T de 2 hasta 300 K y $H = 1 \text{ kOe}$, en los modos ZFC y FC.

En la fig. 4.15 (a), se observa para ErCrO_3 que la temperatura de transición PM-AFM como consecuencia del ordenamiento magnético del ion Cr^{3+} está alrededor de 134 K. Nótese que por debajo de esta transición no se produce el desdoblamiento entre las medidas ZFC y FC; sin embargo, la tendencia de χ alrededor de esta temperatura es un poco más abrupta que la de los sistemas DyCrO_3 y HoCrO_3 . T_{N1} es observada más claramente en la gráfica de derivada de la susceptibilidad ($d\chi/dt$) contra temperatura en el inserto izquierdo.

En este sistema, de igual forma que los anteriormente descritos se observa un máximo, que ocurre a 20 K (inserto derecho), y que es consecuencia del ordenamiento AFM del ion Er^{3+} en la estructura. La magnitud máxima alrededor de este pico es de $3.8 \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$. Las temperaturas reportadas por N. Kojima, et al. [97] son de 133 y 22 K para las reorientaciones magnéticas de los iones Cr^{3+} y Er^{3+} , respectivamente. Los valores reportados de T_{N1} y T_{N2} para el ion Cr^{3+} y Er^{3+} en este trabajo concuerdan con los reportados en la literatura [98].

Por último, la fig. 4.15 (b) muestra el comportamiento magnético del LuCrO_3 . Aquí, observamos que la transición debido al Cr^{3+} en la estructura sucede alrededor de 116 K, cuya transición se muestra más claramente en el recuadro inferior por medio de la derivada de los valores de χ . Este resultado concuerda con el de 115 K, reportado por Sahu, et al. [99]. Esta transición ocurre a la temperatura más baja de todos los sistemas antes discutidos. Alrededor de 99 K se observa una divergencia en los valores de χ , alcanzando una saturación con un valor máximo de $0.21 \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$ en el modo FC.

Por otro lado, para el modo ZFC se observa el comportamiento característico de una transición AFM. Los valores de χ en el ZFC aumentan desde $0.05 \text{ emu}\cdot\text{mol}^{-1}$ hasta un máximo de $0.16 \text{ emu}\cdot\text{mol}^{-1}$ alrededor de 99 K. Esta divergencia en la susceptibilidad desaparece cuando el campo aplicado es incrementado hasta 1 T, tal como se observa en el inserto superior. En el mismo recuadro se observa que T_{N1} no cambia, a pesar del incremento en H. Este comportamiento es muy similar al reportado en el sistema YCrO_3 [100].

Esta similitud puede ser debida a que ambos sistemas, además de ser isoestructurales, poseen un elemento cuya configuración electrónica (en el caso de Lu, el orbital-f está completo con 14 electrones) no es promotora de actividad magnética..

4.3.1.1. Susceptibilidad inversa.

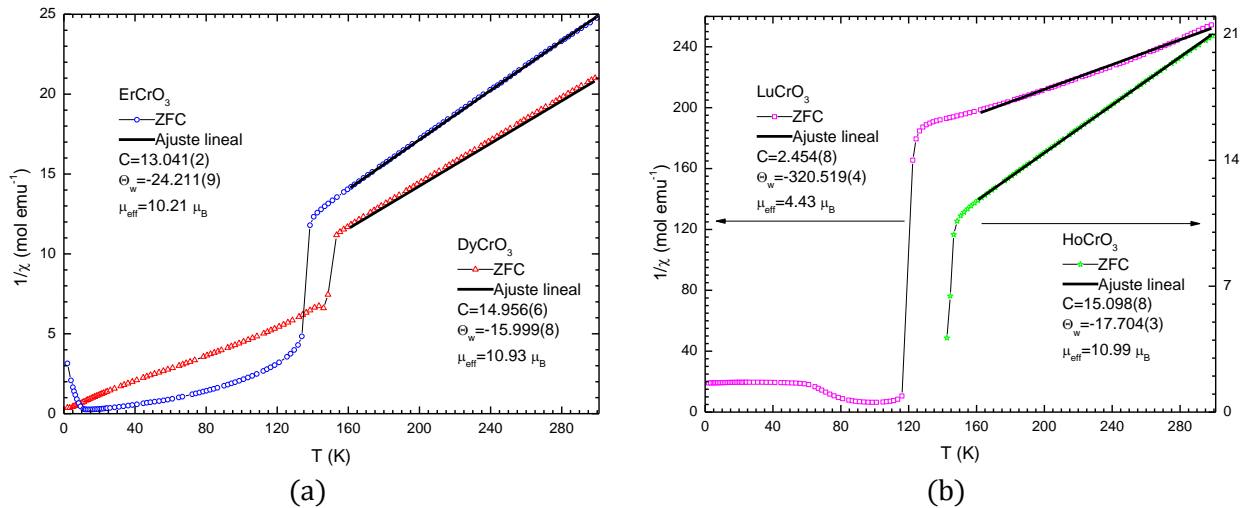


Figura 4.16 Comparación entre las curvas de $1/\chi$, para los pares $\text{ErCrO}_3|\text{DyCrO}_3$ y $\text{HoCrO}_3|\text{LuCrO}_3$.

Con la finalidad de realizar un análisis más profundo utilizando las medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura es posible analizar el estado paramagnético haciendo uso de la ley de Curie-Weiss. Como se ha descrito en el capítulo 2.9.2.2, esta ley es válida sólo en el estado paramagnético y establece que la susceptibilidad magnética es inversamente proporcional a la temperatura de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$\chi(T) = \frac{C}{T - \Theta} \quad \text{Ecuación 21}$$

donde: C es la constante de Curie. Θ es la temperatura de Weiss.

Esta ecuación describe el comportamiento de una recta, de la forma $y(x) = m(x)+b$, siendo:

$$\frac{1}{\chi}(T) = \frac{1}{C}(T) + \Theta \quad \text{Ecuación 22}$$

De esta fórmula, mediante una regresión lineal se obtienen los valores de C y Θ .

En la fig. 4.16 se muestra la susceptibilidad magnética inversa ($1/\chi$) en función de la temperatura, bajo el modo de medición de enfriamiento a campo cero (ZFC) a un campo constante de 1kOe. La gráfica (a) muestra el inverso de la susceptibilidad para la muestra de ErCrO_3 (línea azul) y la de DyCrO_3 (roja), respectivamente. Se observa que dichas curvas exhiben comportamiento Curie-Weiss por arriba de T_{N1} . De acuerdo la ecuación 22 y realizando una regresión lineal tomando solamente los valores en el estado paramagnético, a partir de $T > 160$ K se puede extraer la constante de Curie y la temperatura de Weiss [101].

Esto permite obtener los momentos magnéticos efectivos. Para el caso del ErCrO_3 , $\mu_{\text{eff}} = 10.2\mu_B$, mientras que para DyCrO_3 , $\mu_{\text{eff}} = 10.9\mu_B$. Los momentos efectivos del estado base para los iones Cr^{3+} , Er^{3+} y Dy^{3+} son 3.87, 9.59, y $10.63\mu_B$, respectivamente [102]. Los resultados de este trabajo son más cercanos a los μ_{eff} de los elementos lantánidos que al μ_{eff} del ion cromo. Como hemos mencionado, la ley de Curie-Weiss es válida en el estado paramagnético; se considera que la orientación de los momentos magnéticos en el cristal no están influenciados por los efectos del campo cristalino. En base a esto, el ajuste realizado en este trabajo es suficiente para observar la contribución magnética de los iones lantánidos, ya que sus ordenamientos magnéticos ocurren a temperaturas cercanas a los 10 K, en comparación al ion cromo, que se ordena alrededor de los 140 K. Nosotros creemos que para observar completamente la contribución magnética del cromo en los compuestos, es necesario realizar el análisis hasta un límite de temperatura muy superior al mostrado en este trabajo. Estudios reportados recientemente han medido ambos sistemas hasta 400 K, mostrando valores de $\mu_{\text{eff}} = 10.57\mu_B$ para el ErCrO_3 [103] y $\mu_{\text{eff}} = 11.13\mu_B$ para el DyCrO_3 [104]. Estos resultados confirman que el incrementar el rango de temperatura tiene un efecto directamente proporcional en la contribución del ion cromo en la perovskita.

En la fig. 4.16 (b) se observa $1/\chi$ Vs T a 1kOe para los compuestos LuCrO_3 (curva rosa), y HoCrO_3 , (verde). Se aprecia como ambos siguen el comportamiento Curie-Weiss por arriba de T_{N1} . Se realiza una regresión lineal, indicada por la línea continua sobre cada curva y se obtienen los valores correspondientes de C y Θ de acuerdo a la ecuación 22. Con los valores obtenidos se utiliza la ecuación 21 para obtener el momento magnético efectivo para cada compuesto.

El compuesto HoCrO_3 produce un valor de $\mu_{\text{eff}} = 10.99\mu_B$. Este valor es muy similar al reportado por Sardar et al. [105] de $10.93\mu_B$, obtenido hasta la temperatura de 400 K.

Por otro lado, el valor obtenido para el compuesto LuCrO_3 es $4.43\mu_B$ el cual es muy similar a los valores reportados de $4.51\mu_B$ por Sahu et al. [106]. Los momentos magnéticos efectivos del estado base para los iones Ho^{3+} y Cr^{3+} son 10.60 y $3.87\mu_B$, respectivamente [107]. Como en la fig. 4.16 (a), μ_{eff} del compuesto HoCrO_3 se aproxima a aquél del ion lantánido ($10.60\mu_B$) pues la temperatura de transición de la tierra rara es mucho menor que la del metal de transición. De manera paralela al caso anterior, nosotros creemos que la contribución del Cr^{3+} se inhibe debido a que la temperatura es demasiado baja para que esta contribución sea predominante. Por otro lado, μ_{eff} obtenido en este trabajo para el LuCrO_3 es cercano al μ_{eff} del estado base del ion Cr^{3+} .

Esto es debido a que el ion Lu^{3+} no posee momento magnético alguno en el estado base pues cuenta con 14 electrones- f que al llenar ese orbital cancelan cualquier momento magnético total en el átomo. La diferencia de aprox. $0.7\mu_B$, se ha atribuido a que en este compuesto por debajo de T_{NI} , el cromo adiciona magnetización como consecuencia del ‘canteamiento’ de los espines [108].

4.3.2. Histéresis magnética.

Como complemento a los resultados anteriores, se midió la magnetización obtenida en función del campo magnético aplicado, desde 0 hasta ± 5 T, a una temperatura constante de 5 K con el fin de observar la contribución magnética debido al canteamiento del ion Cr^{3+} .

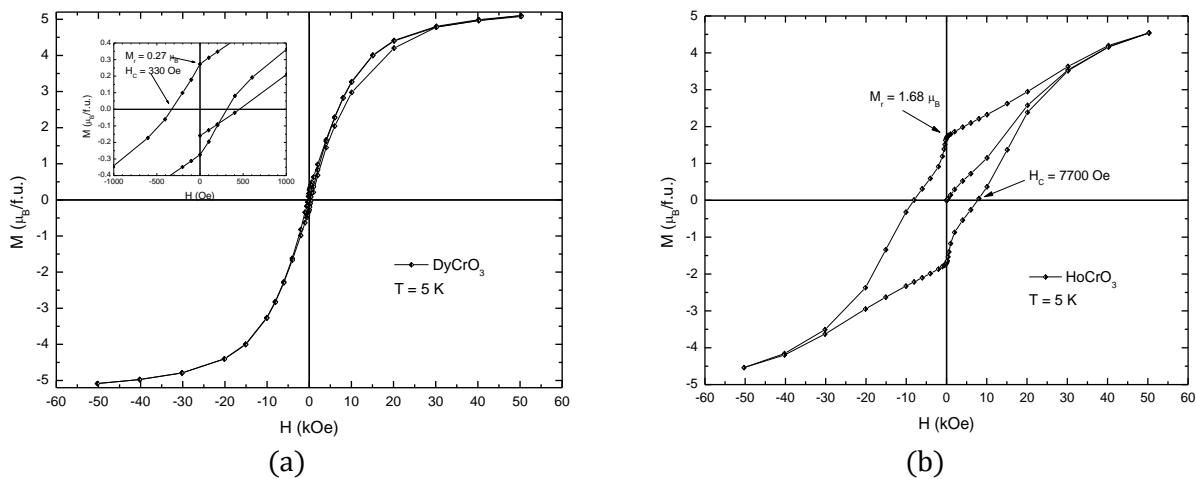


Figura 4.17 Resultados de la medición de M Vs H para el DyCrO_3 y HoCrO_3 .

Es inmediatamente visible en la fig. 4.17 (a) como la muestra no presenta una coercitividad (H_C) significativa ni un alto valor de remanencia magnética (M_r). Se observa una tendencia hacia la saturación con una magnetización de $5 \mu_B/f.u.$ a ± 5 T. Un acercamiento a bajos campos magnéticos es mostrado en el recuadro en el que es posible observar una débil magnetización, cuyos valores alcanzan una magnetización remanente de $0.27 \mu_B/f.u.$ y un campo coercitivo de 330 Oe.

En la fig. 4.17 (b) se observa un comportamiento muy distinto, pues la muestra de $HoCrO_3$ presenta una histéresis más pronunciada. Aquí, es posible observar que no hay saturación; la magnetización alcanzada es de $4.5 \mu_B/f.u.$ a ± 5 T. Por otro lado, se puede observar una coercitividad que alcanza ~ 8000 Oe con una M_r de $1.68 \mu_B/f.u.$

Recientes estudios realizados por N. Kojima, et al. [109] midieron la histéresis magnética a diferentes temperaturas mostrando una coercitividad de alrededor de 1 T a 10 K. Este valor es cercano al reportado en este trabajo.

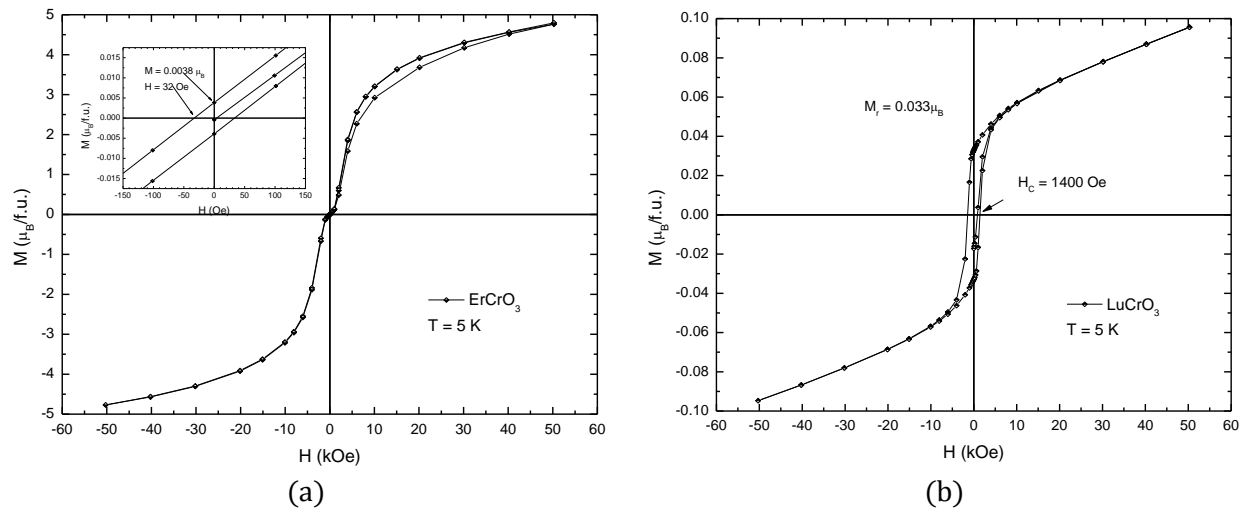


Figura 4.18 M Vs H para $ErCrO_3$ y $LuCrO_3$.

Para $ErCrO_3$, el comportamiento de la magnetización es muy similar a la del compuesto $DyCrO_3$; es decir, hay una tendencia hacia la saturación a ± 5 T con valores muy bajos de campo coercitivo y remanencia en la región de bajos campos magnéticos (ver fig. 4.18 (a)). Aquí, el valor máximo es de $4.9 \mu_B/f.u.$ A ± 5 T. El recuadro muestra un acercamiento en la escala a bajos campos donde se observa que el H_C es de 32 Oe y la M_r alcanza $0.004 \mu_B/f.u.$ Este último valor es dos órdenes de magnitud más bajo que el alcanzado en la muestra de $DyCrO_3$.

En la fig. 4.18 (b) se muestra el comportamiento magnético para el compuesto de LuCrO_3 . Se observa la presencia de histéresis, con valores de $H_C = 1400$ Oe y $M_r = 0.03 \mu_B/\text{f.u.}$ A ± 5 T no se observa una tendencia hacia la saturación, alcanzando una magnetización de $0.095 \mu_B/\text{f.u.}$

Vale la pena mencionar que en este sistema al igual que el compuesto YCrO_3 , la única contribución magnética es la del sitio B de la perovskita ya que en ambos compuestos, el sitio A es no-magnético. La curva se comporta como la del sistema YCrO_3 , es decir, no hay tendencia hacia la saturación a ± 5 T y la magnetización remanente a campos bajos es de $0.02 \mu_B/\text{f.u.}$, sin embargo, la coercitividad alcanza valores muy por arriba de los obtenidos en LuCrO_3 . (12,000 Oe para Y, contra 1,400 Oe)

Tabla 8 Resultados de medición para RCrO_3 . Temperatura de transición, momento magnético efectivo, temperatura de Weiss, magnetización remanente, y campo coercitivo.

Compuesto	H (kOe)	T_{N1} (K)	T_{N2} (K)	μ_{eff} (μ_B)	Θ_w	μ_{effcalc} (μ_B)	Cr^{3+} μ_{eff} (μ_B)
DyCrO_3	1	148	3.2	10.93	-15.99	$\text{Dy}^{3+} = 10.63$	3.87
	10	148	-	10.95	-13.80		
HoCrO_3	1	143	-	10.99	-17.70	$\text{Ho}^{3+} = 10.60$	
	10	143	11.6	10.95	-16.22		
ErCrO_3	1	134	20	10.21	-24.21	$\text{Er}^{3+} = 9.59$	
	10	134	-	10.17	-22.07		
LuCrO_3	1	116	99	4.43	-320.5	$\text{Lu}^{3+} = 0$	
	10	116	-	4.24	-309.5		
Compuesto			$M_r(\mu_B/\text{f.u.})$		H_c (Oe)		
DyCrO_3			± 0.3		330		
HoCrO_3			± 1.68		7,700		
ErCrO_3			± 0.004		32		
LuCrO_3			± 0.033		1,400		

En la Tabla 8 se muestran los resultados del estudio magnético de las perovskitas isoestructurales RCrO_3 en dos partes.

En la primera parte, se resume la medición de susceptibilidad a 1 o 10 kOe para cada compuesto, indicando las temperaturas de transición, los magnetones efectivos de cada muestra, la temperatura de Weiss, y los magnetones efectivos de los cationes que se encuentran en la estructura.

En la segunda parte, se resume la medición de lazo de histéresis, mostrando la magnetización remanente, y el campo coercitivo, medidos a una temperatura constante de 5 K.

5. CONCLUSIONES

Se logró sintetizar con éxito, mediante el método de combustión auto iniciada, las cromitas de tierras raras (RCrO_3 , $\text{R} = \text{Dy, Ho, Er, Lu}$), a partir de nitratos precursores, con 2-metoxietanol como combustible, y se confirmó por difracción de rayos X la existencia de una sola fase cristalina en los compuestos estudiados. La síntesis por combustión es un método confiable para la síntesis veloz del sistema RCrO_3 . Estos resultados son reproducibles utilizando combustibles distintos como urea, sacarosa, glicina, glicerol.

Los resultados de DRX indicaron que los productos de combustión son amorfos. En los compuestos a base de Dy, Ho, Lu existen picos de baja intensidad que indicaron que existe cristalinidad incipiente en la red amorfa. Los picos de baja intensidad fueron indexados como CrO_2 y Lu_2O_3 en el compuesto a base de Lu y cúmulos cristalinos de HoCrO_3 en el compuesto a base de Ho. Una vez que se concluyó la síntesis y se les dio el tratamiento térmico apropiado, los compuestos uniformemente exhibieron una única fase cristalina, perteneciente al grupo espacial *Pbnm*.

La morfología de los productos de combustión se puede describir como capas delgadas altamente porosas, sobrepuestas, y de escala micrométrica. Una vez realizado el tratamiento térmico, fue posible obtener tamaños de grano de escala nanométrica (200 nm), dichos granos se aglomeran, disminuyendo su porosidad.

Los productos de la reacción de combustión presentaron evoluciones similares, con la evaporación inicial de la humedad, acompañada de la descomposición de subproductos de la síntesis, seguido se dio una ganancia de oxígeno atmosférico para formar el compuesto RCrO_4 correspondiente. Este compuesto recristalizó en RCrO_3 a los 746, 742, 792 y 760°C para DyCrO_3 , HoCrO_3 , ErCrO_3 y LuCrO_3 , respectivamente. Los compuestos ErCrO_3 y LuCrO_3 mostraron dos transiciones de fase a temperaturas de 965 y 930°C, respectivamente.

El refinamiento Rietveld dio como resultado, la observación de una tendencia en el tamaño de la celda unitaria, donde se aprecia reducción de volumen de celda unitaria y reducción de longitud promedio de enlace Cr-O a medida que disminuye el radio iónico del catión del sitio A, esto tiene como resultado el aumento de rotación e inclinación de los octaedros en este sistema, lo que proponemos tiene repercusiones en la temperatura de transición FE-PE.

Las perovskitas ortorrómbicas RCrO_3 ($\text{R} = \text{Dy, Ho, Er}$) con grupo espacial centrosimétrico $Pbnm$ presentaron transición PE-FE a la temperatura de 380, 391, 424 K a la frecuencia de medición 500 Hz, para la perovskita LuCrO_3 , medida a 50 kHz, esto ocurrió a los 453 K. Todas presentaron una transición de fase difusa, caracterizada por un valor de α de 1.99, 1.94, 2 y 1.3, respectivamente. Todas presentan un aumento de la magnitud de σ con respecto a la temperatura, sugiriendo que el mecanismo de conductividad se activa con la temperatura. A $T < 330\text{K}$, cada compuesto mostró un singular mecanismo de conducción, y la energía de activación para dicho mecanismo es de 0.22, 0.26, 0.19 y 0.26 eV, respectivamente, estas energías de activación corresponden a mecanismos de conducción asociados a polarones pequeños.

Además, todos los compuestos estudiados en este trabajo mostraban un ordenamiento de tipo antiferromagnético. Este ordenamiento se hace cada vez más antiparalelo, en función del ion en el sitio A de la estructura, como se muestra en la temperatura de Weiss. También se observó que todas las muestras poseen dos temperaturas de ordenamiento, T_{N1} y T_{N2} , donde la primera es la de a mayores temperaturas, y es debida al momento del ion Cr^{3+} y la segunda al ion R^{3+} ($\text{R} = \text{Dy, Ho, Er, Lu}$) correspondiente. Se observó como T_{N1} disminuye para el ion Cr^{3+} al ir disminuyendo el volumen de la celda, mientras que T_{N2} se incrementa.

También se observó que el momento efectivo de las muestras se asemeja más al momento efectivo del ion lantánido (calculado) que al del ion Cr^{3+} . Para el caso de la magnetización, se observó como en el Ho es donde se tiene una remanencia magnética y coercitividad mayor que en las demás, esto se atribuyó al ordenamiento helicoidal que tienen los espines de la tierra rara. Sin embargo, el comportamiento en los demás lantánidos no es lineal, ya que tanto Dy como Er poseen remanencia y coercitividad de 2 o hasta 3 órdenes de magnitud inferior.

Por lo tanto, como conclusión final tenemos la existencia un intervalo de temperaturas en el cual los compuestos DyCrO_3 , ErCrO_3 , y HoCrO_3 , poseen tanto ordenamiento antiferromagnético (con su correspondiente lazo de histéresis), como ferroeléctrico, lo que los hace ser materiales biferroicos, aun cuando no se conozca una clara relación entre el efecto que tiene el ordenamiento magnético en la polarización eléctrica, y viceversa.

6. TRABAJOS FUTUROS.

Tanto en la industria como en los centros de investigación, existe la motivación y el interés en continuar la línea de investigación que resulte en materiales multiferroicos a temperatura ambiente.

En cuanto a las cromitas de tierras raras, restan por resolver muchas dudas, pues las posibles aplicaciones tecnológicas y la aportación al campo de estudio de los materiales biferroicos sugieren grandes descubrimientos más adelante.

Probables rutas de investigación incluyen la sustitución de los cationes del sitio A, por el resto de los lantánidos faltantes (Tm, Tb, Pd, Nd, Gd, etc.), o la búsqueda de un dopaje específico con otro elemento (posiblemente de la familia IIA) que mejore alguna característica específica deseada.

También es necesario conocer más a fondo los parámetros importantes del método de síntesis, y así controlar la morfología y el tamaño de partícula de forma tal que sean viables para sintetizarse en cantidades mayores y aplicarse en soluciones tecnológicas, o bien, como precursores para realizar el estudio del sistema en forma de películas delgadas, pues queda pendiente por ver el efecto que tendría eso en las características dieléctricas (principalmente).

Además, queda pendiente la caracterización del lazo de histéresis ferroeléctrico, y la búsqueda de una relación entre los dos ordenamientos, quizá debe de investigarse a fondo el magnetismo, por medio de la difracción de neutrones. Los autores expresamos interés en conocer las propiedades ópticas que estos compuestos exhiben, y no fueron el foco de este trabajo.

Mas aparte, otras rutas de investigación completamente ajenas a nuestro trabajo reportan la utilización del YCrO_3 como un material con aplicaciones catalíticas para la reducción de contaminación, o inclusive como material para la formación de celdas de combustible de estado sólido. Estas son solo algunas de las posibles aplicaciones de estos compuestos con la versátil estructura perovskita, con estas y otras investigaciones se enriquece aun más el acervo de conocimiento al respecto de este sistemas.

7. ANEXOS

7.1. Lista de figuras.

<i>Figura 1.1 Variación de la temperatura de transición ferroeléctrica y magnética en las cromitas de tierra rara.....</i>	<i>8</i>
<i>Figura 2.1 Celda unitaria de la estructura perovskita cúbica ABO_3.</i>	<i>10</i>
<i>Figura 2.2 Distorsión ortorrómbica resultante de un giro de octaedros.</i>	<i>12</i>
<i>Figura 2.3 Celda unitaria de la estructura perovskita ortorrómbica $Pbnm$ para el sistema $GdMnO_3$.</i>	<i>13</i>
<i>Figura 2.4 Mecanismo de la polarización electrónica.</i>	<i>16</i>
<i>Figura 2.5 Mecanismo de polarización iónica.</i>	<i>17</i>
<i>Figura 2.6 Mecanismo de polarización por desplazamiento en el $BaTiO_3$.</i>	<i>17</i>
<i>Figura 2.7 Diagrama de energía contra desplazamiento atómico, junto con la representación de una estructura polarizada por desplazamiento atómico.</i>	<i>18</i>
<i>Figura 2.8 Mecanismo de polarización de carga espacial.....</i>	<i>19</i>
<i>Figura 2.9 Gráfico de frecuencia Vs. permitividad, a temperatura constante, para $BaTiO_3$.</i>	<i>19</i>
<i>Figura 2.10 Conformación de un capacitor de placas paralelas, con vacío (aire) como medio dieléctrico, o con un medio sólido como el dieléctrico.</i>	<i>20</i>
<i>Figura 2.11 Diagramas de bandas de energía para un metal, un semiconductor, y un aislante.</i>	<i>22</i>
<i>Figura 2.12 Lazo de histéresis típico de una película delgada de un material en el estado ferroeléctrico.....</i>	<i>24</i>
<i>Figura 2.13 Lazo de histéresis en un ferroeléctrico, visto en términos del doble potencial de energía.</i>	<i>24</i>
<i>Figura 2.14 Distintos dominios de un cristal, con orientación aleatoria.</i>	<i>26</i>
<i>Figura 2.15 Gráficos de polarización espontánea contra temperatura, y el diagrama de potencial de energía, para una transición de primer orden y otra de segundo orden.</i>	<i>26</i>
<i>Figura 2.16 Fases de la celda unitaria del $BaTiO_3$. Las líneas punteadas en (b), (c) y (d) demarcan la celda cúbica original.</i>	<i>27</i>
<i>Figura 2.17 Estructura básica del $BaTiO_3$.</i>	<i>28</i>
<i>Figura 2.18 Proyecciones de la celda unitaria de $BaTiO_3$, donde se indica el desplazamiento de los átomos en la estructura en nanómetros.</i>	<i>29</i>

<i>Figura 2.19 Tres características que distinguen a un ferroeléctrico normal (superior) de uno relajador (inferior): la forma del pico de la transición, el efecto de la temperatura sobre la polarización, y la forma del lazo de histéresis.</i>	30
<i>Figura 2.20 Dos fuentes de momento magnético que aporta el electrón a cada átomo.</i>	33
<i>Figura 2.21 Tipos de ordenamiento magnético principales.</i>	35
<i>Figura 2.22 Diamagnetismo. Los dipolos magnéticos se orientan en oposición al campo aplicado</i>	35
<i>Figura 2.23 Susceptibilidad diamagnética de los materiales.</i>	36
<i>Figura 2.24 Susceptibilidad magnética y su recíproco en un paramagneto.</i>	37
<i>Figura 2.25 Comportamiento de susceptibilidad en función de temperatura para un material ferromagnético.</i>	38
<i>Figura 2.26 Susceptibilidad y la susceptibilidad inversa para un material que tiene una transición del estado paramagnético al antiferromagnético.</i>	39
<i>Figura 2.27 Susceptibilidad recíproca en función a la temperatura de distintos materiales magnéticos.</i>	40
<i>Figura 2.28 Ordenamiento antiferromagnético presente en el sistema RCrO₃.</i>	41
<i>Figura 2.29 Comportamiento de B en función de H para un material magnético. Las flechas indican los dominios en el material.</i>	42
<i>Figura 2.30 Acoplamiento de los lazos de histéresis para un material ferroeléctrico y un ferromagnético, creando un multiferroico.</i>	44
<i>Figura 2.31 Interrelaciones entre los diferentes parámetros de orden y sus causas.</i>	45
<i>Figura 2.32 Diagrama de Venn mostrando el traslape de los grupos puntuales que permiten la polarización y los que permiten la magnetización.</i>	46
<i>Figura 3.1 Ciclo de calcinación de los productos de síntesis para su sinterización.</i>	53
<i>Figura 4.1 Difractogramas de DRX que se superponen a los de los productos de combustión. A la izquierda se superponen los patrones de RCrO₃, CrO₂. A la derecha, los patrones de RCrO₄, Lu₂O₃.</i>	58
<i>Figura 4.2 Análisis de termogravimetría (ATG, en rojo) y el análisis térmico diferencial (ATD, en azul) desde temperatura ambiente hasta 1000°C, para DyCrO₃ y HoCrO₃.</i>	61
<i>Figura 4.3 Curva de ATG y ATD (ATG en rojo, ATD en azul) para ErCrO₃ en (a) y solamente ATG para LuCrO₃ en (b), desde temperatura ambiente hasta 1000°C.</i>	61

<i>Figura 4.4 Difractogramas de DRX para cada uno de los compuestos estudiados, junto con una amplificación del pico más intenso de cada compuesto.</i>	<i>64</i>
<i>Figura 4.5 Resultado del refinamiento Rietveld, con la comparación entre el patrón de difracción obtenido por la medición, y el calculado con software FullProf.</i>	<i>65</i>
<i>Figura 4.6 Longitud de enlace Cr-O promedio y volumen de la celda unitaria en función del radio iónico del ion lantánido.</i>	<i>66</i>
<i>Figura 4.7 Celda unidad para el compuesto RCrO₃. Comenzando arriba a la izquierda, en el sentido de las manecillas: Dy, Ho, Lu, Er.</i>	<i>68</i>
<i>Figura 4.8 Ejemplo de superestructura, para LuCrO₃.</i>	<i>68</i>
<i>Figura 4.9 Imágenes obtenidas por el MEB de la muestra de productos de combustión: previo (a), posterior (b) a la calcinación, y sinterizados (c) para ErCrO₃.</i>	<i>69</i>
<i>Figura 4.10 (a)-(d) Mediciones de permitividad (ϵ') y pérdidas dieléctricas ($\tan \delta$) contra temperatura a 0.5, 1, 5, y 10 kHz. En (e) y (f), se aplica la ley de Curie-Weiss, graficando el logaritmo natural de $1\epsilon\omega i - 1\epsilon m'\omega i$ contra el logaritmo natural de $(T-T_m)$ a 1 y 10 kHz, para las muestras DyCrO₃ y HoCrO₃.</i>	<i>70</i>
<i>Figura 4.11 Medición de ϵ' vs T (a) y (b), pérdidas dieléctricas vs T (c) y (d) a 0.5, 1, 5, 10 kHz y 50, 80, y 100 kHz. Aplicación de la ley de Curie-Weiss, graficando el logaritmo natural de $1\epsilon\omega i - 1\epsilon m'\omega i$ contra el logaritmo natural de $(T-T_m)$ a 1 y 10 kHz, y 800 y 1000 Hz, para los ErCrO₃ y LuCrO₃, respectivamente.</i>	<i>72</i>
<i>Figura 4.12 Conductividad (σ) en función de la temperatura a 1kHz, para RCrO₃.</i>	<i>74</i>
<i>Figura 4.13 Aplicación de ley de Arrhenius. Logaritmo natural de σ contra $1000/T$, a 1 kHz para RCrO₃.</i>	<i>76</i>
<i>Figura 4.14 Susceptibilidad magnética (χ) como función de la temperatura desde 2-300K con $H = 1kOe$ para DyCrO₃ (a) y con $H = 10kOe$ para HoCrO₃ (b) en los modos de enfriamiento a campo cero (ZFC) y enfriamiento con campo aplicado (FC).</i>	<i>77</i>
<i>Figura 4.15 χ Vs T para ErCrO₃ (a) y LuCrO₃ (b), con T de 2 hasta 300 K y $H = 1kOe$, en los modos ZFC y FC.</i>	<i>79</i>
<i>Figura 4.16 Comparación entre las curvas de $1/\chi$, para los pares ErCrO₃/DyCrO₃ y HoCrO₃/LuCrO₃.</i>	<i>80</i>
<i>Figura 4.17 Resultados de la medición de M Vs H para el DyCrO₃ y HoCrO₃.</i>	<i>82</i>
<i>Figura 4.18 M Vs H para ErCrO₃ y LuCrO₃.</i>	<i>83</i>

7.2. Lista de tablas.

<i>Tabla 1 Posiciones de Wyckoff y coordenadas del grupo espacial ortorrómbico $Pbnm$</i>	<i>13</i>
<i>Tabla 2 Ejemplos de materiales basados en la estructura perovskita, su propiedad física más relevante, y su aplicación tecnológica.....</i>	<i>14</i>
<i>Tabla 3 Materiales dieléctricos más comunes, valor promedio de su constante dieléctrica, y su estado de agregación en condiciones ambientales.....</i>	<i>23</i>
<i>Tabla 4 Condiciones de calentamiento para la calcinación de los productos de combustión.....</i>	<i>52</i>
<i>Tabla 5 Resultados del refinamiento. Parámetros de red, volumen de celda, posiciones atómicas, factor de temperatura, y factores de confiabilidad para $R\text{CrO}_3$ ($R = \text{Dy, Ho, Er, Lu}$).....</i>	<i>66</i>
<i>Tabla 6 Longitudes y ángulos de enlace Cr-O y Cr-O-Cr.....</i>	<i>67</i>
<i>Tabla 7 Valores de conductividad, a temperatura ambiente y a 453 K, junto con la energía de activación para $R\text{CrO}_3$.</i>	<i>76</i>
<i>Tabla 8 Resultados de medición para $R\text{CrO}_3$. Temperatura de transición, momento magnético efectivo, temperatura de Weiss, magnetización remanente, y campo coercitivo.....</i>	<i>84</i>

8. REFERENCIAS

-
- ¹ A. M. J. G. Run, D. R. Terrell and J. H. Scholing, 'An in Situ Grown Eutectic Magnetoelectric Composite Material', *Journal of Materials Science*, 9 (1974), 1710-1714 <doi:10.1007/BF00540771>.
- ² L D Landau and E M Lifshitz, *Electrodynamics of Continuous Media, American Journal of Physics*, ed. by L D Landau and E M Lifshitz (Pergamon Press, 1961), xxix, 647 <doi:10.1119/1.1937882>.
- ³ I E Dzyaloshinskii, 'On the Magneto-electrical Effect in Antiferromagnets', *Soviet Physics JETP USSR*, 10 (1960), 628-629.
- ⁴ D N Astrov, 'Experimental Magnetoelectricity', *Soviet Physics JETP USSR*, 11 (1960), 708-709.
- ⁵ E Ascher et al., 'Some Properties of Ferromagnetoelectric Nickel-Iodine Boracite, Ni₃B₇O₁₃I', *Journal of Applied Physics*, 37 (1966), 1404-1405 <doi:10.1063/1.1708493>.
- ⁶ G.V. Subba Rao, B.M. Wanklyn and C.N.R. Rao, 'Electrical Transport in Rare Earth Ortho-chromites, -manganites and -ferrites', *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 32 (1971), 345-358 <doi:10.1016/0022-3697(71)90019-9>.
- ⁷ Shamir, Shaked and Shtrikman, 6642-6651.
- ⁸ H. B. Lal, R. D. Dwivedi and Kanchan Gaur, 'Pyroelectric and Dielectric Properties of Some Light Rare-earth Orthochromites', *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 1 (1990), 204-208 <doi:10.1007/BF00696078>.
- ⁹ Maxim V Kuznetsov and Ivan.P Parkin, 'Convenient, Rapid Synthesis of Rare Earth Orthochromites LnCrO₃ by Self-propagating High-temperature Synthesis', *Polyhedron*, 17 (1998), 4443-4450 <doi:10.1016/S0277-5387(98)00250-2>.
- ¹⁰ Claudy Serrao et al., 'Biferroic YCrO₃', *Physical Review B*, 72 (2005) <doi:10.1103/PhysRevB.72.220101>.
- ¹¹ Jyoti Ranjan Sahu et al., 'Rare Earth Chromites: a New Family of Multiferroics', *Journal of Materials Chemistry*, 17 (2007), 42 <doi:10.1039/b612093h>.
- ¹² Nirat Ray and Umesh Waghmare, 'Coupling Between Magnetic Ordering and Structural Instabilities in Perovskite Biferroics: A First-principles Study', *Physical Review B*, 77 (2008) <doi:10.1103/PhysRevB.77.134112>.
- ¹³ J W Anthony et al., *Handbook of Mineralogy, Society*, ed. by J W Anthony et al. (Mineral Data Publishing, 2003), v.
- ¹⁴ John N Lalena and David A Cleary, *Principles of Inorganic Materials Design, Materials Today* (John Wiley and Sons, 2005), viii, 585, <doi:10.1002/anie.200585329>.
- ¹⁵ Mats Johnsson and Peter Lemmens, 'Crystallography and Chemistry of Perovskites', *Most*, 20 (2005), 11.
- ¹⁶ J B Goodenough, 'Electronic and Ionic Transport Properties and Other Physical Aspects of Perovskites', *Reports on Progress in Physics*, 67 (2004), 1915-1993, <doi:10.1088/0034-4885/67/11/R01>.
- ¹⁷ V M Goldschmidt, 'Geochemische Verteilungsgesetze Der Elemente VIII', *Videnskapsselskapets Skrifter I Matematik Klasse*, 3 (1926), 7-156.
- ¹⁸ A Muñoz and others, 'Magnetic Structure Evolution of NdMnO₃ Derived from Neutron Diffraction Data', *J Phys Condens Matter*, 12 (2000), 1361 <doi:10.1088/0953-8984/12/7/319>.
- ¹⁹ J L García-Muñoz, J Rodríguez-Carvajal and P Lacorre, 'Electronically Induced Structural Anomalies Across the Metal-insulator Transition in RNiO₃ (R = Pr, Nd)', *Physica B: Condensed Matter*, 180-181 (1992), 306-308.
- ²⁰ Chuanlong Lin and others, 'Pressure-induced Structural Change in Orthorhombic Perovskite GdMnO(3).', *Journal of Physics. Condensed Matter: an Institute of Physics Journal*, 24 (2012), 115402 <doi:10.1088/0953-8984/24/11/115402>.
- ²¹ J Valasek, 'Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt', *Physical Review*, 17 (1921), 475-481 <doi:10.1103/PhysRev.17.475>.
- ²² Leander W. Matsch and J. Derald Morgan, *Electromagnetic and Electromechanical Machines*, 3rd edn (John Wiley & Sons, 1986).
- ²³ Karin M Rabe and Matthew Dawber, 'Modern Physics of Ferroelectrics: Essential Background', *Physics*, ed. by K Rabe, C H Ahn and J M Triscone, 30 (2007), 1-30 <doi:10.1007/978-3-540-34591-6_1>.
- ²⁴ Ulrich Böttger, 'Dielectric Properties of Polar Oxides', in *Polar Oxides* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004), pp. 11-38 <doi:10.1002/3527604650.ch1>.
- ²⁵ Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th edn (Wiley, 2004).

-
- ²⁶ Kittel..
- ²⁷ Haizhong Guo, Lifeng Liu, Zhenghao Chen, Shuo Ding, Hubin Lu, Kui-juan Jin, Yueliang Zhou and Bolin Cheng, *Europhys. Lett.*, 73 (1), pp. 110–115 (2006)
- ²⁸ *Science and Technology of Electroceramic Thin Films*, ed. by O. Auciello and Rainer Waser, 1st edn (Springer, 1995).
- ²⁹ K Uchino, *Ferroelectric Devices, Composites Engineering*, ed. by Marcel Dekker Inc (Marcel Dekker, 2000), xvi, 324.
- ³⁰ M Dawber, K M Rabe and J F Scott, ‘Physics of Thin-film Ferroelectric Oxides’, *Reviews of Modern Physics*, 77 (2005), 1083-1130.
- ³¹ M Dawber and others, ‘Unusual Behavior of the Ferroelectric Polarization in PbTiO₃/SrTiO₃ Superlattices’, *Physical Review Letters*, 95 (2005), 2-5 <doi:10.1103/PhysRevLett.95.177601>.
- ³² HF Kay and P Vousden, ‘Symmetry Changes in Barium Titanate at Low Temperatures and Their Relation to Its Ferroelectric Properties’, *Philosophical Magazine*, 40 (1949), 1019-1040.
- ³³ M M Vijatovic, J D Bobic and B D Stojanovic, ‘History and Challenges of Barium Titanate: Part I’, *Science of Sintering*, 40 (2008), 155-165 <doi:10.2298/SOS0802155V>.
- ³⁴ HD Megaw, ‘Changes in Polycrystalline Barium-strontium Titanate at Its Transition Temperature’, *Nature*, 157 (1946), 20-21.
- ³⁵ S. A. Prosandeev et al., ‘The Significance of the Burns Temperature in Relaxor PMN’, 2005.
- ³⁶ T Tsurumi et al., ‘Mechanism of Diffuse Phase-Transition in Relaxor Ferroelectrics’, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1 Regular Papers Short Notes Review Papers*, 33 (1994), 1959-1964.
- ³⁷ Gurvinderjit Singh and V.S. Tiwari, ‘Electro-caloric Effect in Relaxor and Ferroelectric Compositions of Pb(Mg(1-x)/3Nb2(1-x)/3Zrx)O₃ Ceramics’, *Journal of Alloys and Compounds*, 523 (2012), 30-35 <doi:10.1016/j.jallcom.2012.01.130>.
- ³⁸ Gerald Burns and F Dacol, ‘Crystalline Ferroelectrics with Glassy Polarization Behavior’, *Physical Review B*, 28 (1983), 2527-2530 <doi:10.1103/PhysRevB.28.2527>.
- ³⁹ Zong-Yang Cheng, Liang-Ying Zhang and Xi Yao, ‘Investigation of Glassy Behavior of Lead Magnesium Niobate Relaxors’, *Journal of Applied Physics*, 79 (1996), 8615 <doi:10.1063/1.362685>.
- ⁴⁰ Kripasindhu Sardar et al., ‘Direct Hydrothermal Synthesis and Physical Properties of Rare-earth and Yttrium Orthochromite Perovskites’, *Chemistry of Materials*, 23 (2011), 48-56.
- ⁴¹ Michael De Podesta, *Understanding the Properties of Matter*, 2nd edn (Taylor & Francis, 2002).
- ⁴² <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ferromagnetic/curie-weiss.php>
- ⁴³ http://www.irm.umn.edu/hg2m/hg2m_b/hg2m_b.html
- ⁴⁴ "ferrimagnetism." *Encyclopædia Britannica*. *Encyclopædia Britannica Online Academic Edition*. *Encyclopædia Britannica Inc.*, 2012. Web. 11 Apr. 2012.
- ⁴⁵ N. Shamir, H. Shaked and S. Shtrikmir, ‘Magnetic Structure of Some Rare-earth Orthochromites’, *Physical Review B*, 24 (1981), 6642-6651 <doi:10.1103/PhysRevB.24.6642>.
- ⁴⁶ Hans Schmid, ‘Multi-ferroic Magnetolectrics’, *Ferroelectrics*, 162 (1994), 317-338 <doi:10.1080/00150199408245120>.
- ⁴⁷ I. H. Ismailzade et al., ‘Magnetolectric Investigation of the System BiFeO₃-Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃’, *Physica Status Solidi (a)*, 57 (1980), 99-103 <doi:10.1002/pssa.2210570108>.
- ⁴⁸ J Wang et al., ‘Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures.’, *Science (New York, N.Y.)*, 299 (2003), 1719-22 <doi:10.1126/science.1080615>.
- ⁴⁹ Nicola A. Hill, ‘Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics?’, *The Journal of Physical Chemistry B*, 104 (2000), 6694-6709 <doi:10.1021/jp000114x>.
- ⁵⁰ Daniel Khomskii, ‘Classifying Multiferroics: Mechanisms and Effects’, *Physics*, 2 (2009) <doi:10.1103/Physics.2.20>.
- ⁵¹ Nicola A Spaldin and Manfred Fiebig, ‘Materials Science. The Renaissance of Magnetolectric Multiferroics.’, *Science (New York, N.Y.)*, 309 (2005), 391-2 <doi:10.1126/science.1113357>.
- ⁵² Hill, 6694-6709.
- ⁵³ Hans Schmid, ‘Some Symmetry Aspects of Ferroics and Single Phase Multiferroics’, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20 (2008), 434201.

-
- ⁵⁴ Ronald Cohen and Henry Krakauer, 'Electronic Structure Studies of the Differences in Ferroelectric Behavior of BaTiO₃ and PbTiO₃', *Ferroelectrics*, 136 (1992), 65-83 <doi:10.1080/00150199208016067>.
- ⁵⁵ R. D. Shannon, 'Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides', *Acta Crystallographica Section A*, 32 (1976), 751-767 <doi:10.1107/S0567739476001551>.
- ⁵⁶ T. Mizokawa, D. Khomskii and G. Sawatzky, 'Interplay Between Orbital Ordering and Lattice Distortions in LaMnO₃, YVO₃, and YTiO₃', *Physical Review B*, 60 (1999), 7309-7313 <doi:10.1103/PhysRevB.60.7309>.
- ⁵⁷ A. Yu. Ostashchenko, V. L. Preobrazhenskii and P. Pernod, 'Magnetoelectric Effect in an Asymmetric Layered Magnet-piezoelectric Structure', *Physics of the Solid State*, 50 (2011), 463-468 <doi:10.1134/S1063783408030116>.
- ⁵⁸ A P Levanyuk and Daniil G Sannikov, 'Improper Ferroelectrics', *Soviet Physics Uspekhi*, 17 (1974), 199-214 <doi:10.1070/PU1974v017n02ABEH004336>.
- ⁵⁹ J F Scott, 'Data Storage. Multiferroic Memories.', *Nature Materials*, 6 (2007), 256-7 <doi:10.1038/nmat1868>.
- ⁶⁰ Alexander G. Merzhanov, 'The Chemistry of Self-propagating High-temperature Synthesis', *Journal of Materials Chemistry*, 14 (2004), 1779 <doi:10.1039/b401358c>.
- ⁶¹ Vinila Bedekar, R Shukla and A K Tyagi, 'Nanocrystalline YCrO₃ with Onion-like Structure and Unusual Magnetic Behaviour', *Nanotechnology*, 18 (2007), 155706 <doi:10.1088/0957-4484/18/15/155706>.
- ⁶² http://www.bruker-axs.de/fileadmin/user_upload/xrfintro/sec1_8.html
- ⁶³ A. Durán et al., 'Magneto-thermal and Dielectric Properties of Biferroic YCrO₃ Prepared by Combustion Synthesis', *Journal of Solid State Chemistry*, 183 (2010), 1863-1871 <doi:10.1016/j.jssc.2010.06.001>.
- ⁶⁴ <http://www.anasys.co.uk/library/dsc1.Htm>
- ⁶⁵ Sardar et al., 48-56.
- ⁶⁶ <http://www.qdusa.com/sitedocs/productbrochures/mag3-07.Pdf>
- ⁶⁷ Durán et al., 1863-1871.
- ⁶⁸ Durán et al., 1863-1871.
- ⁶⁹ S.Sundar Manoharan and K.C. Patil, 'Combustion Route to Fine Particle Perovskite Oxides', *Journal of Solid State Chemistry*, 102 (1993), 267-276 <doi:10.1006/jssc.1993.1031>.
- ⁷⁰ Alexander S Mukasyan et al., 'Perovskite Membranes by Aqueous Combustion Synthesis: Synthesis and Properties', *Separation and Purification Technology*, 25 (2001), 117-126 <doi:10.1016/S1383-5866(01)00096-X>.
- ⁷¹ Kuznetsov and Parkin, 4443-4450.
- ⁷² S. Biamino and C. Badini, 'Combustion Synthesis of Lanthanum Chromite Starting from Water Solutions: Investigation of Process Mechanism by DTA-TGA-MS', *Journal of the European Ceramic Society*, 24 (2004), 3021-3034 <doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2003.10.005>.
- ⁷³ Durán et al., 1863-1871.
- ⁷⁴ Anna Portell et al., 'Ziprasidone Malate, a New Trimorphic Salt with Improved Aqueous Solubility', *CrystEngComm*, 11 (2009), 791 <doi:10.1039/b813401d>.
- ⁷⁵ Biamino and Badini, 3021-3034.
- ⁷⁶ Keka R Chakraborty et al., 'Structural Study of La(0.75)Sr(0.25)CrO(3) at High Temperatures.', *Journal of Physics. Condensed Matter : an Institute of Physics Journal*, 18 (2006), 8661-72 <doi:10.1088/0953-8984/18/37/022>.
- ⁷⁷ Chakraborty and others, 8661-72.
- ⁷⁸ M. Siemons, A. Leifert and U. Simon, 'Preparation and Gas Sensing Characteristics of Nanoparticulate p-Type Semiconducting LnFeO₃ and LnCrO₃ Materials', *Advanced Functional Materials*, 17 (2007), 2189-2197 <doi:10.1002/adfm.200600454>.
- ⁷⁹ Durán and others, 1863-1871.
- ⁸⁰ Claudy Serrao and others.
- ⁸¹ K Ramesha and others, 'Observation of Local Non-centrosymmetry in Weakly Biferroic YCrO₃', *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19 (2007), 102202 <doi:10.1088/0953-8984/19/10/102202>.
- ⁸² Ilya Grinberg and others, 'Relationship Between Local Structure and Relaxor Behavior in Perovskite Oxides', *Physical Review Letters*, 99 (2007) <doi:10.1103/PhysRevLett.99.267603>.
- ⁸³ Q. Zhuang, M. P. Harmer, D. M. Smyth, and R. E. Newnham, *MRS Bulletin*, 22, (1987) 1329.

-
- ⁸⁴ O. Raymond et al., 'Frequency-temperature Response of Ferroelectromagnetic Pb(F_{1/2}Nb_{1/2})O₃ Ceramics Obtained by Different Precursors. Part I. Structural and thermo-electrical characterization', *Journal of Applied Physics*, 97 (2005), 084108 <doi:10.1063/1.1870100>.
- ⁸⁵ Subba Rao, Wanklyn and C.N.R. Rao, 345-358.
- ⁸⁶ Sardar and others, 48-56.
- ⁸⁷ O. Raymond et al., 'Frequency-temperature Response of Ferroelectromagnetic Pb(F_{1/2}Nb_{1/2})O₃ Ceramics Obtained by Different Precursors. Part I. Structural and thermo-electrical characterization', *Journal of Applied Physics*, 97 (2005), 084108 <doi:10.1063/1.1870100>.
- ⁸⁸ Durán and others, 1863-1871.
- ⁸⁹ Ken Hirota and others, 'Formation, Sintering, and Electrical Conductivity of Perovskite Sm(Cr_{1-x}Mg_x)O₃ (0<x<0.23) Prepared by the Hydrazine Method', *Journal of Solid State Chemistry*, 174 (2003), 80-86 <doi:10.1016/S0022-4596(03)00178-6>.
- ⁹⁰ Anuchit Ruangvittayanon and Sutin Kuharuangrong, 'Effects of Sr and Ni-Dopants on the Structure and Conductivity of Lanthanum Chromite', *Advanced Materials Research*, 93-94 (2010), 558-561 <doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.93-94.558>.
- ⁹¹ Subba Rao, Wanklyn and C.N.R. Rao, 345-358.
- ⁹² Sahu and others, 42.
- ⁹³ E.F. Bertaut and J. Mareschal, 'Structure Magnétique De DyCrO₃', *Journal De Physique*, 29 (1968), 67-73 <doi:10.1051/jphys:0196800290106700>.
- ⁹⁴ I. B. Krynetskii and V. M. Matveev, 'Metamagnetism and Magnetostriction of the Ising Antiferromagnet DyCrO₃', *Physics of the Solid State*, 39 (1997), 584-585 <doi:10.1134/1.1129935>.
- ⁹⁵ N. Kojima, 'Recent Progress in Magneto-optics and Research on Its Application (Review)', *Low Temperature Physics*, 28 (2002), 480 <doi:10.1063/1.1496656>.
- ⁹⁶ Kojima, 480.
- ⁹⁷ L. Holmes, 'Field-Induced spin Reorientation in ErCrO₃', *Journal of Applied Physics*, 41 (1970), 1184 <doi:10.1063/1.1658870>.
- ⁹⁸ Kojima, 480.
- ⁹⁹ Jyoti Ranjan Sahu, Claudy Rayan Serrao and C.N.R. Rao, 'Modification of the Multiferroic Properties of Y CrO₃ and LuCrO₃ by Mn Substitution', *Solid State Communications*, 145 (2008), 52-55 <doi:10.1016/j.ssc.2007.09.027>.
- ¹⁰⁰ Durán and others, 1863-1871.
- ¹⁰¹ Stephen Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, 1st edn (OUP Oxford, 2001), p. 256.
- ¹⁰² Blundell, p. 256.
- ¹⁰³ Holmes, 1184.
- ¹⁰⁴ E.F. Bertaut and J. Mareschal, 'Structure Magnétique De DyCrO₃', *Journal De Physique*, 29 (1968), 67-73 <doi:10.1051/jphys:0196800290106700>.
- ¹⁰⁵ Sardar and others, 48-56.
- ¹⁰⁶ Sahu and others, 42.
- ¹⁰⁷ Blundell, p. 256.
- ¹⁰⁸ Sardar and others, 48-56.
- ¹⁰⁹ Kojima, 480.