



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL  
MULTIFERROICO  $\text{BiFeO}_3$  EN SOLUCIÓN SÓLIDA  
CON  $\text{Dy}^{3+}$  Y  $\text{Eu}^{3+}$ .**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**QUÍMICA**

**PRESENTA**

**JAQUELINE RAMÍREZ ROBLES**



**MÉXICO D.F.**

**2013**



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.

## **JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** MARÍA DE LOURDES CHÁVEZ GARCÍA

**VOCAL:** MARÍA ELENA DEL REFUGIO VILLAFUERTE Y CASTREJÓN

**SECRETARIO:** GUSTAVO TAVIZÓN ALVARADO

**1er. SUPLENTE:** JOSÉ MARTÍN ENRIQUE CARRETO CORTÉS

**2° SUPLENTE:** JESÚS CONTRERAS TAPIA

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES,  
LABORATORIO B – 002. QUÍMICA DE MATERIALES CERÁMICOS.  
DEPARTAMENTO DE MATERIALES METÁLICOS Y CERÁMICOS,  
CIUDAD UNIVERSITARIA.  
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.

**ASESOR DEL TEMA:** MARÍA ELENA DEL REFUGIO VILLAFUERTE Y CASTREJÓN.

**SUPERVISOR TÉCNICO:** MARÍA ELENA DEL REFUGIO VILLAFUERTE Y CASTREJÓN.

**SUSTENTANTE:** JAQUELINE RAMÍREZ ROBLES.

# ÍNDICE

Índice de figuras .....	i
Índice de tablas.....	v
Introducción .....	vi
Motivación y objetivos .....	xi
Resumen .....	xii
<b>CAPÍTULO I. ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO .....</b>	<b>1</b>
1.1. Métodos de síntesis. ....	1
1.1.1. Método cerámico o de reacción química en estado sólido .....	1
1.1.2. Método sol-gel. ....	2
1.1.3. Método de Pechini.....	4
1.1.3.1. Química involucrada en el método de Pechini. ....	5
1.2. Caracterización de polvos cerámico. ....	11
1.2.1. Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	11
1.2.2. Difracción de rayos X (DRX).....	14
1.2.2.1. Geometría de la difracción. Ley de Bragg. ....	15
1.2.2.2. El método de refinamiento Rietveld. ....	18
1.3. Perovskitas. ....	18
1.3.1. Deformaciones y distorsiones de la estructura tipo perovskita. ....	20
1.4. Materiales ferromagnéticos. ....	23
1.4.1. Ciclo de histéresis ferromagnético.....	25
1.5. Materiales ferroeléctricos. ....	29
1.6. Materiales multiferroicos. ....	31
1.7. Óxido de hierro y bismuto, BiFeO <sub>3</sub> . ....	31
1.8. Influencia de un ion de tierra rara sobre las propiedades magnéticas de BiFeO <sub>3</sub> ... ..	34
1.9. Diagrama de fases del sistema Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	35
Referencias.....	37

<b>CAPÍTULO II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b> .....	43
2.1. Síntesis de polvos de BiFeO <sub>3</sub> y de las soluciones sólidas Bi <sub>1-x</sub> RE <sub>x</sub> FeO <sub>3</sub> (RE = Dy <sup>3+</sup> , Eu <sup>3+</sup> ) por el método de <i>Pechini modificado</i> .....	44
2.2. Caracterización química, estructural y morfológica de los polvos sintetizados.....	49
2.3. Refinamiento estructural de las muestras sintetizadas.....	49
2.4. Determinación de la densidad experimental de los polvos obtenidos.....	50
2.5. Determinación de los ciclos de histéresis ferromagnéticos de los polvos sintetizados.....	51
2.6. Sinterización de los polvos y densidad de las pastillas sinterizadas.....	52
Referencias.....	57
<b>CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	59
3.1. Óxido de hierro y bismuto, BiFeO <sub>3</sub> .....	59
3.1.1. Resultados de difracción de rayos x (DRX) y refinamiento Rietveld.....	59
3.1.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB) y densidad de polvos.....	62
3.2. BiFeO <sub>3</sub> en solución sólida con Dy <sup>3+</sup> y Eu <sup>3+</sup> .....	64
3.2.1. Resultados de difracción de rayos x (DRX) de polvos de las soluciones sólidas: Bi <sub>1-x</sub> RE <sub>x</sub> FeO <sub>3</sub> .....	64
3.2.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB) de los polvos de las soluciones sólidas: Bi <sub>1-x</sub> RE <sub>x</sub> FeO <sub>3</sub> .....	78
3.2.3. Densidad de polvos de BiFeO <sub>3</sub> y de las soluciones sólidas Bi <sub>1-x</sub> RE <sub>x</sub> FeO <sub>3</sub> .....	82
3.3. Sinterización de pastillas de BiFeO <sub>3</sub> y de las soluciones sólidas: Bi <sub>1-x</sub> RE <sub>x</sub> FeO <sub>3</sub> , por el método convencional.....	86
3.3.1. Resultados de difracción de rayos X (DRX) de las pastillas sinterizadas.....	86
3.3.2. Resultados de microscopía electrónica de barrido (MEB) de las pastillas sinterizadas.....	90
3.3.3. Tamaño promedio de grano y densidad de las muestras sinterizadas.....	95
3.4. Caracterización magnética.....	101
3.4.1. Ciclos de histéresis obtenidos por magnetometría de muestra vibrante de los polvos de las soluciones sólidas Bi <sub>1-x</sub> RE <sub>x</sub> FeO <sub>3</sub> 0 ≤ x ≤ 0.125.....	101
Referencias.....	108
<b>CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES</b> .....	111

## ÍNDICE DE FIGURAS.

<b>Figura 1.1.</b> Pasos esenciales del método de Pechini .....	5
<b>Figura 1.2.</b> Primera reacción involucrada en el método de Pechini: <b>Reacción de Poliesterificación</b> .....	6
<b>Figura 1.3.</b> Segunda reacción involucrada en el método de Pechini: <b>Formación del complejo metal - citrato</b> .....	7
<b>Figura 1.4.</b> Reacciones involucradas en el <i>método de Pechini modificado</i> .....	8
<b>Figura 1.5.</b> Difracción de rayos x por un cristal.....	15
<b>Figura 1.6. a)</b> Celda unitaria de una estructura tipo perovskita ideal $ABO_3$ , <b>b)</b> red tridimensional de octaedros formados por iones $O^{2-}$ unidos por sus vértices, <b>c)</b> dodecaedro formado por 12 átomos de oxígeno, los cuales conforman los vértices del octaedro $[BO_6]$ .....	19
<b>Figura 1.7.</b> Elementos químicos que pueden ocupar los sitios A y B en la estructura perovskita .....	20
<b>Figura 1.8.</b> Tipos de orden magnético de los dipolos en materiales magnéticos: <b>a)</b> paramagnetismo, <b>b)</b> ferromagnetismo, <b>c)</b> diamagnetismo, <b>d)</b> antiferromagnetismo y <b>e)</b> ferrimagnetismo.....	24
<b>Figura 1.9. a)</b> Dominios de un material ferromagnético o ferrimagnético, <b>b)</b> cambio gradual de la orientación de un dipolo magnético a través de las paredes de Bloch .....	25
<b>Figura 1.10.</b> Comportamiento de $B$ vs $H$ en un material ferromagnético o ferrimagnético inicialmente desmagnetizado y representación esquemática de los dominios durante varias etapas de la magnetización .....	27
<b>Figura 1.11.</b> Ciclo de histéresis ferromagnético.....	27
<b>Figura 1.12.</b> Curva esquemática de magnetización para materiales magnéticos duros y blandos .....	28
<b>Figura 1.13.</b> Desplazamiento del catión central (B) dentro del hueco octaédrico en la estructura perovskita .....	30
<b>Figura 1.14. a)</b> Celda unitaria de $BiFeO_3$ en su representación hexagonal, <b>b)</b> Distancias interatómicas entre el catión $Fe^{3+}$ y el anión $O^{2-}$ en el octaedro $[FeO_6]$ .....	32
<b>Figura 1.15.</b> Ordenamiento antiferromagnético de $BiFeO_3$ .....	33
<b>Figura 1.16.</b> Par inerte del ión $Bi^{3+}$ que contribuye a la polarización en el $BiFeO_3$ .....	34
<b>Figura 1.17.</b> Diagrama de fases del sistema $Bi_2O_3 - Fe_2O_3$ .....	36

<b>Figura 2.1.</b> Patrón de Difracción de rayos x de los polvos de la solución sólida: $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$ ( $x = 0, 0.1, 0.125, 0.15$ ) sintetizados por el métodos <i>sol-gel</i> .....	44
<b>Figura 2.2.</b> Resultados preliminares de difracción de rayos X de los polvos de $\text{BiFeO}_3$ calcinados a 500°C <b>(a)</b> , 550°C <b>(b)</b> y 600°C <b>(c)</b> .....	46
<b>Figura 2.3.</b> Resultados preliminares de difracción de rayos X de los polvos de la solución sólida $\text{Bi}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{FeO}_3$ , calcinados a 500°C <b>(a)</b> , 550°C <b>(b)</b> y 600°C <b>(c)</b> ....	47
<b>Figura 2.4.</b> Resultados preliminares de Difracción de Rayos x de los polvos de la solución sólida $\text{Bi}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{FeO}_3$ , calcinados a 500°C <b>(a)</b> , 550°C <b>(b)</b> y 600°C <b>(c)</b> . ....	48
<b>Figura 2.5.</b> Sistema de Vibración en el VSM .....	52
<b>Figura 2.6.</b> Proceso de compactación de polvos .....	53
<b>Figura 2.7.</b> Patrón de DRX de las pastillas de la solución sólida $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$ ( $x= 0.1, 0.125$ y $0.15$ ), sinterizadas a 800 °C, 775°C y 800°C respectivamente....	54
<b>Figura 2.8.</b> Diagrama de flujo experimental.....	56
<b>Figura 3.1.</b> Patrón de difracción de rayos x de polvos de $\text{BiFeO}_3$ calcinados a 600°C por 1 hora, obtenidos por el método de <i>Pechini modificado</i> .....	60
<b>Figura 3.2.</b> Diferencia entre el patrón de difracción calculad y refinado de la fase $\text{BiFeO}_3$ .....	61
<b>Figura 3.3.</b> Imagen de MEB de los polvos de $\text{BiFeO}_3$ calcinados a 600°C por 1 hora. ....	62
<b>Figura 3.4.</b> Distribución del tamaño de partícula de los polvos de $\text{BiFeO}_3$ sintetizados por el método de <i>Pechini Modificado</i> .....	63
<b>Figura 3.5.</b> Patrones de difracción de rayos x de la solución sólida: $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ , <b>a)</b> $x = 0$ , <b>b)</b> $x = 0.1$ , <b>c)</b> $x = 0.115$ , <b>d)</b> $x = 0.125$ y <b>e)</b> $x = 0.15$ .....	65
<b>Figura 3.6.</b> Patrones de difracción de rayos x de la solución sólida: $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$ , <b>a)</b> $x = 0$ , <b>b)</b> $x = 0.05$ , <b>c)</b> $x = 0.075$ , <b>d)</b> $x = 0.1$ y <b>e)</b> $x = 0.125$ y <b>f)</b> $x = 0.15$ ... ..	66
<b>Figura 3.7.</b> Patrón de difracción de rayos x de los polvos de la solución sólida $\text{Bi}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{FeO}_3$ , calcinados a 600°C por 1hora.....	67
<b>Figura 3.8.</b> Desplazamiento de los máximos de difracción de la solución sólida: $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ ( $x = 0.1, 0.115, 0.125$ y $0.15$ ).... ..	69
<b>Figura 3.9.</b> Desplazamiento de los máximos de difracción de la solución sólida: $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$ ( $x = 0.05, 0.075, 0.1, 0.125$ y $0.15$ ). .....	70
<b>Figura 3.10.</b> Parámetros de red <b>a)</b> $a = b$ , <b>b)</b> $c$ y <b>c)</b> volumen de la celda refinados por el método de Rietveld en función de la composición $\text{Eu}^{3+}(x)$ .....	71
<b>Figura 3.11.</b> Parámetros de red <b>a)</b> $a = b$ , <b>b)</b> $c$ y <b>c)</b> volumen de la celda, refinados por el método de Rietveld en función de la composición de $\text{Dy}^{3+}(x)$ .....	72
<b>Figura 3.12.</b> Diferencia entre el patrón de DRX refinado y calculado de <b>a)</b> $\text{Bi}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{FeO}_3$ y <b>b)</b> $\text{Bi}_{0.885}\text{Eu}_{0.115}\text{FeO}_3$ .....	73
<b>Figura 3.13.</b> Diferencia entre el patrón de DRX refinado y calculado de	

<b>c) Bi<sub>0.875</sub>Eu<sub>0.125</sub>FeO<sub>3</sub> y d) Bi<sub>0.85</sub>Eu<sub>0.15</sub>FeO<sub>3</sub>.....</b>	<b>74</b>
<b>Figura 3.14.</b> Diferencia entre el patrón de DRX refinado y calculado de:	
<b>e) Bi<sub>0.95</sub>Dy<sub>0.05</sub>FeO<sub>3</sub> y f) Bi<sub>0.925</sub>Dy<sub>0.075</sub>FeO<sub>3</sub>.....</b>	<b>75</b>
<b>Figura 3.15.</b> Diferencia entre el patrón de DRX refinado y calculado de	
Bi <sub>0.9</sub> Dy <sub>0.1</sub> FeO <sub>3</sub> .....	76
<b>Figura 3.16.</b> Micrográficas de los polvos de las composiciones: <b>a) Bi<sub>0.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>FeO<sub>3</sub>,</b>	
<b>b) Bi<sub>0.885</sub>Eu<sub>0.115</sub>FeO<sub>3</sub>, c) Bi<sub>0.875</sub>Eu<sub>0.125</sub>FeO<sub>3</sub> y d) Bi<sub>0.85</sub>Eu<sub>0.15</sub>FeO<sub>3</sub> obtenidas por</b>	
<b>MEB.....</b>	<b>78</b>
<b>Figura 3.17.</b> Micrográficas de los polvos de las composiciones: <b>a) Bi<sub>0.95</sub>Dy<sub>0.05</sub>FeO<sub>3</sub>,</b>	
<b>b) Bi<sub>0.925</sub>Dy<sub>0.075</sub>FeO<sub>3</sub>, c) Bi<sub>0.9</sub>Dy<sub>0.1</sub>FeO<sub>3</sub>, d) Bi<sub>0.875</sub>Dy<sub>0.125</sub>FeO<sub>3</sub> y e) Bi<sub>0.85</sub>Dy<sub>0.15</sub>FeO<sub>3</sub>,</b>	
<b>obtenidas por MEB.....</b>	<b>79</b>
<b>Figura 3.18.</b> Tamaño promedio de partícula en función de la composición de Eu <sup>3+</sup>	
(x).....	81
<b>Figura 3.19.</b> Tamaño promedio de partícula en función de la composición de Dy <sup>3+</sup>	
(x).....	81
<b>Figura 3.20.</b> Densidad teórica y experimental en función de la composición de	
Eu <sup>3+</sup> .....	84
<b>Figura 3.21.</b> Densidad teórica y experimental en función de la composición de	
Dy <sup>3+</sup> .....	85
<b>Figura 3.22.</b> Patrón de difracción de rayos x de una pastilla de BiFeO <sub>3</sub> sinterizada	
a 775°C por 1 hora. ....	87
<b>Figura 3.23.</b> Difracción de rayos x de las pastillas sinterizadas de las soluciones	
sólidas: <b>a) Bi<sub>0.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>FeO<sub>3</sub>, b) Bi<sub>0.885</sub>Eu<sub>0.115</sub>FeO<sub>3</sub>, c) Bi<sub>0.875</sub>Eu<sub>0.125</sub>FeO<sub>3</sub>.....</b>	<b>88</b>
<b>Figura 3.24.</b> Difracción de rayos x de las pastillas sinterizadas de las soluciones	
sólidas: <b>c) Bi<sub>0.95</sub>Dy<sub>0.05</sub>FeO<sub>3</sub>, b) Bi<sub>0.925</sub>Dy<sub>0.075</sub>FeO<sub>3</sub>, a) Bi<sub>0.9</sub>Dy<sub>0.1</sub>FeO<sub>3</sub>. ....</b>	<b>89</b>
<b>Figura 3.25.</b> Micrografía obtenida por MEB de una pastilla de BiFeO <sub>3</sub> , sinterizada	
a 775°C por 1 hora.....	91
<b>Figura 3.26.</b> Imágenes de MEB de las pastillas sinterizadas a 775°C por 1 hora de	
<b>a) Bi<sub>0.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>FeO<sub>3</sub>, b) Bi<sub>0.885</sub>Eu<sub>0.115</sub>FeO<sub>3</sub>, y c) Bi<sub>0.875</sub>Eu<sub>0.125</sub>FeO<sub>3</sub>.....</b>	<b>91</b>
<b>Figura 3.27.</b> Imágenes de MEB de pastillas sinterizadas a 775°C por una hora de:	
a) Bi <sub>0.95</sub> Dy <sub>0.05</sub> FeO <sub>3</sub> , b) Bi <sub>0.925</sub> Dy <sub>0.075</sub> FeO <sub>3</sub> y c) Bi <sub>0.9</sub> Dy <sub>0.1</sub> FeO <sub>3</sub> .....	92
<b>Figura 3.28.</b> Tamaño promedio de grano en función de la composición de Eu <sup>3+</sup> .	96
<b>Figura 3.29.</b> Tamaño promedio de grano en función de la composición de Dy <sup>3+</sup> .	96
<b>Figura 3.30.</b> Distribución del tamaño de grano en muestras sinterizadas:	
<b>a) Bi<sub>0.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>FeO<sub>3</sub>, b) Bi<sub>0.885</sub>Eu<sub>0.115</sub>FeO<sub>3</sub>, c) Bi<sub>0.875</sub>Eu<sub>0.125</sub>FeO<sub>3</sub>, d) Bi<sub>0.95</sub>Dy<sub>0.05</sub>FeO<sub>3</sub>,</b>	
<b>e) Bi<sub>0.925</sub>Dy<sub>0.075</sub>FeO<sub>3</sub> y f) Bi<sub>0.9</sub>Dy<sub>0.1</sub>FeO<sub>3</sub>.....</b>	<b>97</b>
<b>Figura 3.31.</b> Distribución del tamaño de partícula de la pastilla sinterizada de	
BiFeO <sub>3</sub> .....	98
<b>Figura 3.32.</b> Porcentaje de densificación en función de la composición de	
europio.....	99

**Figura 3.33.** Curvas M - H a temperatura ambiente de los polvos de la solución sólida:  $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$  ( $x= 0, 0.1, 0.115$  y  $0.125$ ) sintetizados por el método de *Pechini modificado*.....102

**Figura 3.34.** Curvas M - H a temperatura ambiente de los polvos de la solución sólida:  $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$  ( $x= 0, 0.05, 0.075$  y  $0.1$ ) sintetizados por el método de *Pechini modificado*.....102

**Figura 3.35.** Parámetros magnéticos obtenidos a temperatura ambiente por VSM en función de la composición de disprosio y europio. ....104

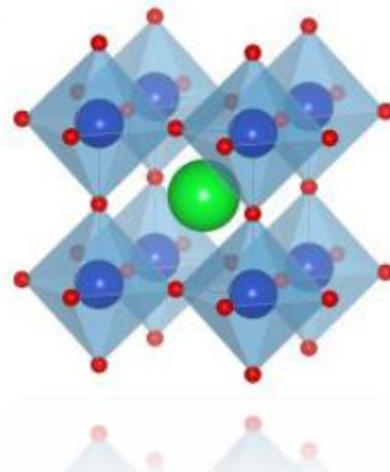
**Figura 3.36.** Parámetros magnéticos obtenidos a temperatura ambiente por VSM en función del tamaño de partícula de polvos dopados con **a)**  $\text{Eu}^{3+}$  y **b)**  $\text{Dy}^{3+}$  ...106

## ÍNDICE DE TABLAS.

<b>Tabla 1.1.</b> Ventajas y desventajas del método sol - gel .....	3
<b>Tabla 1.2.</b> Características que se desean en un polvo para la fabricación de cerámicas avanzadas.....	11
<b>Tabla 1.3.</b> Información que proporcionan las señales emitidas por interacción del haz de electrones en el espécimen en MEB.....	12
<b>Tabla 3.1.</b> Parámetros estructurales de $\text{BiFeO}_3$ , informados y obtenidos por refinamiento Rietveld.....	61
<b>Tabla 3.2.</b> Parámetros estructurales de la solución sólida $\text{Bi}_{1-x}\text{RE}_x\text{FeO}_3$ (RE = $\text{Dy}^{3+}$ y $\text{Eu}^{3+}$ ), obtenidos por Refinamiento Rietveld.....	68
<b>Tabla 3.3.</b> Radios iónicos de los cationes $\text{Dy}^{3+}$ , $\text{Eu}^{3+}$ y $\text{Bi}^{3+}$ .....	76
<b>Tabla 3.4.</b> Tamaño promedio de partícula de los polvos sintetizados obtenidos mediante el programa <i>ImageJ</i> .....	80
<b>Tabla 3.5.</b> Densidad calculada y experimental de los polvos que se obtuvieron libres de fases secundarias .....	83
<b>Tabla 3.6.</b> % atómico calculado de Bi, Fe, O, Dy y Eu, presentes en las fases $\text{BiFeO}_3$ , $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ y soluciones sólidas $\text{Bi}_{1-x}\text{RE}_x\text{FeO}_3$ .....	93
<b>Tabla 3.7.</b> % atómico de Bi, Fe, O, Dy y Eu; obtenidos al realizar un análisis puntual por EDS en MEB .....	94
<b>Tabla 3.8.</b> Tamaño promedio de grano de todas las muestras sinterizadas, obtenidos mediante el programa <i>ImageJ</i> .....	95
<b>Tabla 3.9.</b> Densidad experimental de todas las muestras sinterizadas determinadas mediante el principio de Arquímedes.....	98
<b>Tabla 3.10.</b> Parámetros magnéticos obtenidos a temperatura ambiente por VSM .....	103

# INTRODUCCIÓN.

Se inicia la presente tesis describiendo una breve introducción acerca de los materiales cerámicos y su importancia tecnológica. Así mismo, se habla del ferrato de bismuto ( $\text{BiFeO}_3$ ), un material con estructura tipo perovskita que ha llamado la atención en los últimos años debido a sus propiedades multiferroicas.



*Estructura tipo perovskita  $\text{ABO}_3$*

---

## INTRODUCCIÓN.

Los materiales cerámicos, definidos como sólidos inorgánicos no metálicos [1], han existido en la humanidad desde las antiguas civilizaciones. La palabra **cerámica** se deriva del griego: κεραμοζ (kéramos) que significa *arcilla* y fue introducida en las lenguas modernas por el arqueólogo Passeri en una obra impresa en Venecia en 1768 [2].

Uno de los primeros cerámicos utilizados por el hombre fue el *pedernal*, el cual data del período Neolítico alrededor del año 6400 a.C. El *pedernal* era utilizado para la elaboración de herramientas y armas; posteriormente la arcilla cobró vital importancia para la fabricación de vasijas, refractarios y materiales de construcción como el ladrillo. A este conjunto de cerámicas utilizadas en esta época se les conoce como *cerámicas tradicionales* y representan todavía gran parte de la industria cerámica de hoy en día [3].

A mediados del siglo XX la aparición de nuevas tecnologías aplicadas en computación, radio, teléfono, televisión, entre otros; ha conllevado al desarrollo de las denominadas *cerámicas avanzadas*. Las *cerámicas avanzadas* presentan marcadas diferencias en cuanto a procesamiento, composición química y propiedades, con respecto a las cerámicas tradicionales y constituyen más de la cuarta parte de la industria cerámica teniendo un índice de crecimiento acelerado [3]. Una gran parte del avance de la industria electrónica y de otros sectores tecnológicos de vanguardia, ha sido posible gracias a la disponibilidad de las cerámicas avanzadas, las cuales, pueden presentar propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas, dieléctricas, mecánicas, térmicas, químicas y biológicas; y gracias a estas propiedades es que pueden funcionar como piezoeléctricos, semiconductores, aislantes, capacitores, sensores, láseres, electrolitos, catalizadores, implantes biológicos, entre otras aplicaciones [1].

Las propiedades de las cerámicas avanzadas dependen de su estructura a escala atómica (como el tipo de enlace y estructura cristalina), así como de su microestructura (naturaleza y distribución de los elementos estructurales o fases presentes en el cerámico). La microestructura de un cerámico es un resultado de la forma en la que éste ha sido procesado [4].

Los materiales multiferroicos, constituyen un tipo de materiales que se caracterizan por exhibir propiedades ferromagnéticas y ferroeléctricas de manera simultánea en una misma fase. El acoplamiento entre las características ferroeléctricas y ferromagnéticas en un mismo material puede dar lugar al *efecto magnetoeléctrico*, en el cual la dirección de la magnetización puede cambiar por un campo eléctrico aplicado y viceversa, lo que ha conllevado a que este tipo de materiales presente aplicaciones potenciales en almacenamiento de información, tales como dispositivos de memoria y sensores, donde ambas polarizaciones, eléctrica y magnética puedan acoplarse [5 - 11].

Una importante línea de investigación se basa en multiferroicos con estructura tipo perovskita que contienen bismuto, uno de ellos es el  $\text{BiFeO}_3$ . Este material fue sintetizado por primera vez a finales de los años 1950's [12], presenta una estructura romboédrica tipo perovskita distorsionada, con grupo espacial  $R3c$  [13] y corresponde a uno de los pocos sistemas magnetoeléctricos conocidos.

El  $\text{BiFeO}_3$  es un material antiferromagnético a temperatura ambiente, y por tanto, no posee un momento magnético macroscópico, ya que los momentos magnéticos de los cationes  $\text{Fe}^{3+}$  en la estructura cristalina, se encuentran alineados antiparalelamente; lo cual representa un problema para que este material pueda tener aplicaciones prácticas. Así mismo, la síntesis de este material es complicada debido a la frecuente formación de fases secundarias de óxidos ternarios como  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  y  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  [14], principalmente cuando se utiliza el método cerámico como ruta de síntesis [15].

Además del método cerámico, se han informado en la literatura otros métodos de síntesis tales como coprecipitación, sol – gel, combustión, hidrotermal, entre otros [16].

Las propiedades funcionales de un material se verán afectadas por la presencia de fases secundarias, es por ello que la ruta de síntesis es importante para lograr obtener polvos con estequiometría controlada y microestructura homogénea, debido a esto, se han buscado otros métodos de síntesis que permitan obtener este material puro.

Se ha demostrado, que la sustitución química del bismuto en el  $\text{BiFeO}_3$ , por  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$  [17], por metales de transición como  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  [18 - 20] y por elementos de tierras raras como  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Sm}^{3+}$  [21 - 24], puede contrarrestar la presencia de fases secundarias y ayudar a estabilizar la fase  $\text{BiFeO}_3$ . Muchos autores están interesados en utilizar tierras raras como elementos sustitucionales, ya que debido a sus propiedades magnéticas, éstos pueden cambiar significativamente las propiedades multiferroicas del  $\text{BiFeO}_3$ , lo cual podría incrementar el efecto magnetoeléctrico [25]. La sustitución química del bismuto por  $\text{Dy}^{3+}$  o  $\text{Eu}^{3+}$  ha sido poco explorada [26]. A comparación de otras tierras raras, el  $\text{Dy}^{3+}$  tiene uno de los momentos magnéticos más grandes ( $\mu_{\text{eff}} = 10.83 \text{ MB}$ ), al igual que el  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\mu_{\text{eff}} = 8.48 \text{ MB}$ ) [27], lo cual permitiría incrementar la magnetización del  $\text{BiFeO}_3$ .

En la presente tesis, se plantea la síntesis y caracterización del material multiferroico  $\text{BiFeO}_3$ , así como de sus soluciones sólidas con  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$ .

**Referencias:**

- [1] Yanagida, H.; Koumoto, K.; Miyayama, M. *The Chemistry of Ceramics*. Maruzen Co: Tokyo, Japan; 1996, pp. 2.
- [2] Morales, G. J. *Tecnología de los materiales cerámicos*. Díaz de Santos: Madrid, España; 2005, pp. XVII – XIV.
- [3] Carter, C.; Norton, M. *Ceramic Materials. Science and Engineering*. Springer: New York, USA; 2007, pp. 3 – 29.
- [4] Rahaman, M. *Processing and Sintering Ceramic*. 2th edition. CRC Press: USA, 2003, pp. 1 – 5.
- [5] Wan, J.; Neato, J. B.; Zheng, H.; Naragajan, V. *Epitaxial BiFeO<sub>3</sub> Multiferroic Thin Film Heterostructures*. *Science*. 2003, Vol. 299, 1719 - 1722.
- [6] Hur, H.; Park, S.; Sharma, P. A.; Ahn, J. S.; Guha, S.; Cheong, S. W. *Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields*. *Nature*. 2004, Vol. 429, 392 - 395.
- [7] Dho, J.; Leung, C. W.; MacManus Discroll, J. L.; Blamire, M. G. *Epitaxial and oriented YMnO<sub>3</sub> film growth by pulsed laser deposition*. *Journal of Crystal Growth*. 2004, Vol. 267, 548 - 553.
- [8] Kimura, T.; Kawamoto, S.; Yamada, I.; Azuma, M.; Takano, M.; Tokura Y. *Magnetocapacitance effect in multiferroic BiMnO<sub>3</sub>*. *Physical Review B*. 2003, Vol. 67, 180401.
- [9] Ye, Z. G. *Effects of chemical modification on the electrical properties of 0.67BiFeO<sub>3</sub>-0.33PbTiO<sub>3</sub> ferroelectric ceramics*. *Ceramics International*. 2004, Vol. 30, 1435 - 1442.
- [10] Spaldin, N. A.; Manfred, F. *The Renaissance of Magnetoelectric Multiferroics*. *Science*. 2005, Vol. 309, 391 - 392.
- [11] Eerenstein, W.; Mathur, N. D.; Scott, J. F. *Multiferroic and magnetoelectric materials*. *Nature*. 2006, Vol. 442, 759 - 765.
- [12] Kizelev, S. V.; Ozerov, R. P.; Zhdanov, G. S. *Direction of magnetic order in ferroelectric BiFeO<sub>3</sub> by neutron diffraction*. *Soviet Physics Doklady*. 1963, Vol. 7, 742 – 744.
- [13] Palewicz, A.; Sosnowska, I.; Przenioslo, R.; Hewat, H. *BiFeO<sub>3</sub> Crystal Structure at Low Temperatures*. *Acta Phisca Polonica A*. 2010. Vol. 2, 296 - 301.
- [14] Blaauw, C.; Van der Woude, F. *Magnetic and structural properties of BiFeO<sub>3</sub>*. *Solid State Physics*. 1973, Vol. 6, 1422.
- [15] Nalwa, K. S.; Garg, A. *Solid state synthesis and characterization of multiferroic BiFeO<sub>3</sub> ceramics*. *Journal of Engineering and Materials Sciences*. 2009, Vol. 15, 91 – 94.
- [16] Silva, J.; Reyes, A.; Esparza, H.; Camacho, H.; Fuentes, L. *BiFeO<sub>3</sub>: A Review on Synthesis, Doping and Crystal Structure*. *Integrated Ferroelectrics: An International Journal*. 2011, Vol. 126, 47 – 59.

- [17] Khomchenko, V. A.; Kiselev, D. A.; Selezneva, E. K.; Vieira, J. M.; Lopes, A. M. L.; Pogorelov, Y. G.; Araujo, J. P.; Kholkin, A. *Weak Ferromagnetism in diamagnetically – doped  $Bi_{1-x}A_xFeO_3$  ( $A = Ca, Sr, Pb, Ba$ ) multiferroics*. Material Letters. 2008, Vol. 62, 1927 – 1929.
- [18] Qi, X.; Dho, J.; Tomov, R.; Blamire, M.; McManus Driscoll, J. L. *Greatly reduced leakage current and conduction mechanism in aliovalent-ion-doped  $BiFeO_3$* . Applied Physics Letters. 2005, Vol. 86, 062903.
- [19] Kumar, M.; Yadav, K. L. *Study of room temperature magnetoelectric coupling in Ti substituted bismuth ferrite system*. Journal of Applied Physics. 2006, Vol. 100, 074111.
- [20] Singh, S. K.; Ishiwara, H. *Room temperature ferroelectric properties of Mn-substituted  $BiFeO_3$  thin films deposited on Pt electrodes using chemical solution deposition*. Applied Physics Letters. 2006, Vol. 88, 292908.
- [21] Yuan, G. L.; Or, S.; Liu, J. M.; Liu, Z. G. *Structural transformation and ferromagnetic behavior in single phase  $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$  multiferroic ceramics*. Applied Physics Letters. 2006, Vol. 89, 052905.
- [22] Palkar, V. Darshan, C.; Kundaliya, S. *Magnetoelectricity at room temperature in the  $Bi_{0.9}Tb_xLa_{0.1}FeO_3$  system*. Physical Review B. 2004, Vol. 69, 212102.
- [23] Mathe, V. L. *Structural, dielectric and electrical properties of  $Sm_xBi_{1-x}FeO_3$  ceramics*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2003, Vol. 263, 344 – 352.
- [24] Jyoti, R. S.; Rao, C. N. *Beneficial modification of the properties of multiferroic  $BiFeO_3$  by cation substitution*. Solid State Sciences. 2007, Vol. 9, 950 – 954.
- [25] Ederer, C.; Spaldin, N. A. *Weak ferromagnetism and magnetoelectric coupling in bismuth ferrite*. Physical Review B. 2005, Vol. 71, 060401.
- [26] Sung, W. H.; Kang, R. C.; Chul, S. K. *The Magnetic Properties for Europium Doped  $BiFeO_3$* . Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. 2011, Vol. 24, 635 – 639.
- [27] Lide, D. *Handbook of Chemistry and Physics*. 88<sup>th</sup> edition. Editor – in – Chief: USA, 2007 – 2008, pp. 4 – 127, 4 – 130.

## MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS.

- ◆ Encontrar un método de síntesis para obtener polvos de  $\text{BiFeO}_3$ , y en solución sólida con  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$ .
- ◆ Sinterizar los polvos obtenidos por el método convencional.
- ◆ Determinar el tratamiento térmico adecuado que dé como resultado polvos y muestras sinterizadas con la menor cantidad de fases secundarias.
- ◆ Caracterizar estructural, química y morfológicamente los productos obtenidos mediante difracción de rayos x (DRX), y microscopía electrónica de barrido (MEB).
- ◆ Estudiar el efecto del ion RE (RE =  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$ ) sobre la estructura cristalina del  $\text{BiFeO}_3$  y sobre sus propiedades magnéticas.

## RESUMEN

Uno de los métodos de síntesis más utilizados para obtener polvos de  $\text{BiFeO}_3$  y sus soluciones sólidas con un ion de tierra rara (RE), es el *método cerámico*. En este método, los polvos obtenidos se calcinan a temperaturas entre 800 y 870°C, lo cual favorece la formación de fases secundarias como  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  y  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ .

En este trabajo, se sintetizó el material multiferroico  $\text{BiFeO}_3$  y las soluciones sólidas  $\text{Bi}_{1-x}\text{RE}_x\text{FeO}_3$  (RE =  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$ ), mediante el método de *Pechini modificado*. A comparación del método cerámico, los polvos se calcinaron y sinterizaron a temperaturas inferiores a 800°C, para tratar de evitar la formación de fases secundarias.

Todas las muestras se caracterizaron por difracción de rayos x (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB). Se realizaron mediciones de densidad, tamaño de partícula, y grano (para el caso de las muestras sinterizadas); y las propiedades magnéticas se determinaron por magnetometría de muestra vibrante.

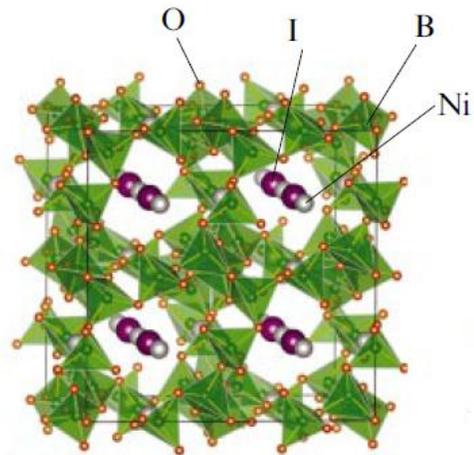
Se observó que el  $\text{Dy}^{3+}$  y el  $\text{Eu}^{3+}$  distorsionan la celda cristalina del  $\text{BiFeO}_3$  e inhiben el crecimiento de partícula. Estos dos factores tuvieron un efecto significativo sobre las propiedades magnéticas del material, ya que las muestras que presentaron la mayor concentración de estos iones, y los tamaños de partícula más pequeño, incrementaron su magnetización y respuesta ferromagnética, lo cual no se mostró para el caso de la muestra pura.

En muestras sinterizadas, se obtuvo la mayor densificación en muestras que presentaron el tamaño de partícula y grano más pequeño, y la mayor concentración de  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$ .

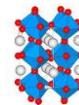
# CAPÍTULO I.

## ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO.

En el presente capítulo, se revisarán algunos temas importantes como algunos métodos de síntesis que pueden usarse para la fabricación de cerámicas avanzadas y que se han utilizado para obtener  $\text{BiFeO}_3$ . Así mismo, se menciona el fundamento de algunas de las técnicas de caracterización utilizadas en ciencia de materiales: difracción de rayos x (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB). Se describen las características básicas de las perovskitas y de los materiales ferromagnéticos, ferroeléctricos y multiferroicos. Y finalmente se aborda la estructura cristalina del  $\text{BiFeO}_3$ , sus propiedades multiferroicas y el diagrama de fases del sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ .



***Boracita de Níquel – Yodo,  $\text{N}_3\text{Bi}_7\text{O}_{13}\text{I}$   
El primer material multiferroico descubierto [72].***



## I. ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO.

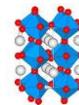
### 1.1. Métodos de síntesis.

El proceso de síntesis, constituye uno de los pasos más importantes en la fabricación de cerámicas avanzadas, ya que el método de síntesis impondrá las características fisicoquímicas del polvo obtenido, las cuales determinarán las propiedades finales del material. Existen una gran variedad de métodos [1], la elección de alguno de ellos dependerá del costo de producción y la capacidad de éste, para lograr las características deseadas del polvo a sintetizar.

A continuación, se describen algunos de los métodos de síntesis que pueden usarse para la fabricación de cerámicas avanzadas, y que se han utilizado para obtener el multiferroico  $\text{BiFeO}_3$ .

#### 1.1.1. Método cerámico o de reacción química en estado sólido.

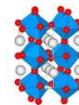
Este método consiste en mezclar homogéneamente por un proceso de molienda, las cantidades estequiométricas de los precursores sólidos que contienen los elementos que se desean, dichos precursores pueden ser óxidos, carbonatos, u otros compuestos. El proceso de molienda, puede llevarse a cabo en un mortero ágata con acetona, en un molido de bolas convencional o en molinos que suministran mayor cantidad de energía, como los de atrición o planetario. Los polvos molidos se calcinan a una temperatura adecuada, según el compuesto que se desea sintetizar. Por lo general, el tratamiento térmico debe realizarse por varias horas, y en algunos casos, se requieren de temperaturas altas para promover el proceso de difusión y obtener polvos cristalinos, lo cual puede favorecer la formación de fases secundarias. El tamaño de partícula que se obtiene por este método es de  $\sim 1\text{-}2 \mu\text{m}$ .



El método cerámico fue el primero que se informó para la síntesis de polvos de  $\text{BiFeO}_3$ . Uno de los primeros trabajos lo realizaron Achenbach y sus colaboradores, quienes informaron que la cinética de formación de la fase  $\text{BiFeO}_3$ , en el sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ , puede llevar fácilmente a la formación de fases secundarias (como  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  y  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ) cuando se calcinan los polvos entre 800 y 870°C. Estas fases secundarias también han sido informadas por otros investigadores [2– 8], e interpretadas como intermediarias para la formación del  $\text{BiFeO}_3$  [9 – 10]. Se han sugerido diferentes razones de su aparición, entre ellas: la pureza de los reactivos [11] (los cuales deben ser ultrapuros, ya que trazas de impurezas pueden aparecer en el producto final), evaporación de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y cierto grado de metaestabilidad de la fase  $\text{BiFeO}_3$  [10, 12]. Debido a esto, se buscan otros métodos de síntesis que proporcionen las condiciones adecuadas, como temperaturas bajas y tiempos de reacción cortos, para producir polvos puros y con las características deseadas; entre estos métodos se encuentran sol – gel y Pechini.

### 1.1.2. Método sol-gel.

El término *sol-gel* se utiliza en general para describir la obtención de materiales cerámicos, por un proceso que involucra la preparación de un *sol*, la gelación de éste y la eliminación del líquido. Un *sol*, es una suspensión de partículas coloidales en un líquido o una solución de moléculas de polímero. El término *gel*, se refiere a una masa sumergida formada cuando las partículas coloidales se unen para formar una red o cuando las moléculas de polímero se entrecruzan. Los precursores para la preparación del sol consisten de sales inorgánicas o de compuestos organometálicos; los alcóxidos metálicos son la clase de precursores más utilizados en este método. El método consiste en mezclar los precursores estequiométricamente en un disolvente orgánico, a esta mezcla se le agrega agua, y se mantiene bajo agitación constante a una temperatura entre 50 y 90°C, en esta etapa de la síntesis se lleva a cabo una reacción de hidrólisis y condensación, así

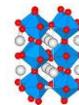


como un incremento en la viscosidad de la mezcla y la subsecuente formación de una cadena polimérica (resina), la cual se seca y calcina para obtener polvos cerámicos cristalinos. Las reacciones químicas que ocurren durante la conversión de la solución precursora al gel, tienen una influencia significativa en su estructura y homogeneidad, la velocidad de estas reacciones son controladas por diferentes variables del proceso, tales como la composición química de los precursores; la concentración de reactantes; el pH de la disolución, y la temperatura [13, 14]. La tabla 1.1 muestra las ventajas y desventajas que presenta el método sol-gel.

**Tabla 1.1.** Ventajas y desventajas del método sol-gel.

<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
Polvos con tamaño de partícula pequeño	Materiales de partida caros
Pureza alta	Períodos de tiempo prolongados en el secado de la resina
Homogeneidad química alta	Estricto control de las condiciones de reacción
Control de la morfología de las partículas	Algunas veces es necesario usar atmósfera inerte
Temperaturas de calcinación bajas	
Fácil preparación de películas y fibras	

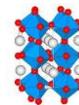
Jong Ku Kim y sus colaboradores [15], sintetizaron polvos de  $\text{BiFeO}_3$  por el método sol-gel, para ello, mezclaron cantidades estequiométricas de nitrato de bismuto y hierro en una disolución de 2 – metoxietanol y ácido acético, después de calentar la mezcla, se formó una resina y los polvos obtenidos se calcinaron y caracterizaron por difracción de rayos x, lo cual reveló la presencia de fases secundarias como  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Bi}_6\text{Fe}_{24}\text{O}_{57}$  y  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Por su parte, Jia Huan Xu y sus colaboradores [16], usaron un procedimiento experimental diferente, ellos añadieron ácido cítrico a la mezcla de reacción y obtuvieron las mismas fases secundarias en el producto final.



### 1.1.3. Método de Pechini.

El origen de este método, se remonta a la patente realizada por Maggio P. Pechini en 1967, quien preparó titanatos y niobatos para la fabricación de capacitores [17], y desarrolló un método de preparación de óxidos basado en precursores poliméricos. Este método, también llamado *método del complejo polimerizable* (PC) o método de *mezclas líquidas* (ML), es una variante del método sol-gel. La implementación más sencilla de su técnica requiere de compuestos químicos baratos, un vaso, un agitador magnético, una parrilla de calentamiento y un horno, no requiere de atmósfera inerte, incluso sin un control cuidadoso de la temperatura durante la formación del gel, pueden obtenerse muestras de homogeneidad excepcional. La combinación de todos estos factores explica la popularidad de este método, ya que una gran cantidad de óxidos se han sintetizado por esta ruta [17]. El método consiste en formar quelatos metálicos entre un ácido  $\alpha$ -hidroxicarboxílico (como el ácido cítrico) y una mezcla de cationes (disueltos como sales metálicas en una disolución acuosa). Estos quelatos se someten a una reacción de poliesterificación cuando se calientan en presencia de un polihidroxi alcohol (como por ejemplo etilenglicol); la evaporización subsecuente de esta disolución forma una red polimérica tridimensional, con un complejo metálico incorporado en la mezcla. Un tratamiento térmico posterior de la resina a una temperatura entre 300 y 400°C causa que el polímero se rompa (pirólisis), y se forme una mezcla de óxidos metálicos (distribuidos homogéneamente), los cuales se muelen y calcinan, para producir polvos cerámicos cristalinos.

En este método se utilizan como precursores diferentes sales metálicas, como cloruros, carbonatos, hidróxidos, isopropóxidos y nitratos. La idea es distribuir los cationes a escala atómica a lo largo de la estructura polimérica para dificultar su movilidad y prevenir su segregación. La segregación catiónica en la superficie y en los límites de grano puede formar fases secundarias, y disminuir la velocidad de difusión, lo cual es un factor indeseable para producir una muestra sinterizada altamente densificada.



Un esquema general de los pasos esenciales del método se muestran en la figura 1.1, donde A y B representan a un catión metálico en particular y las líneas a un ácido  $\alpha$ -hidroxicarboxílico (agente quelatante).

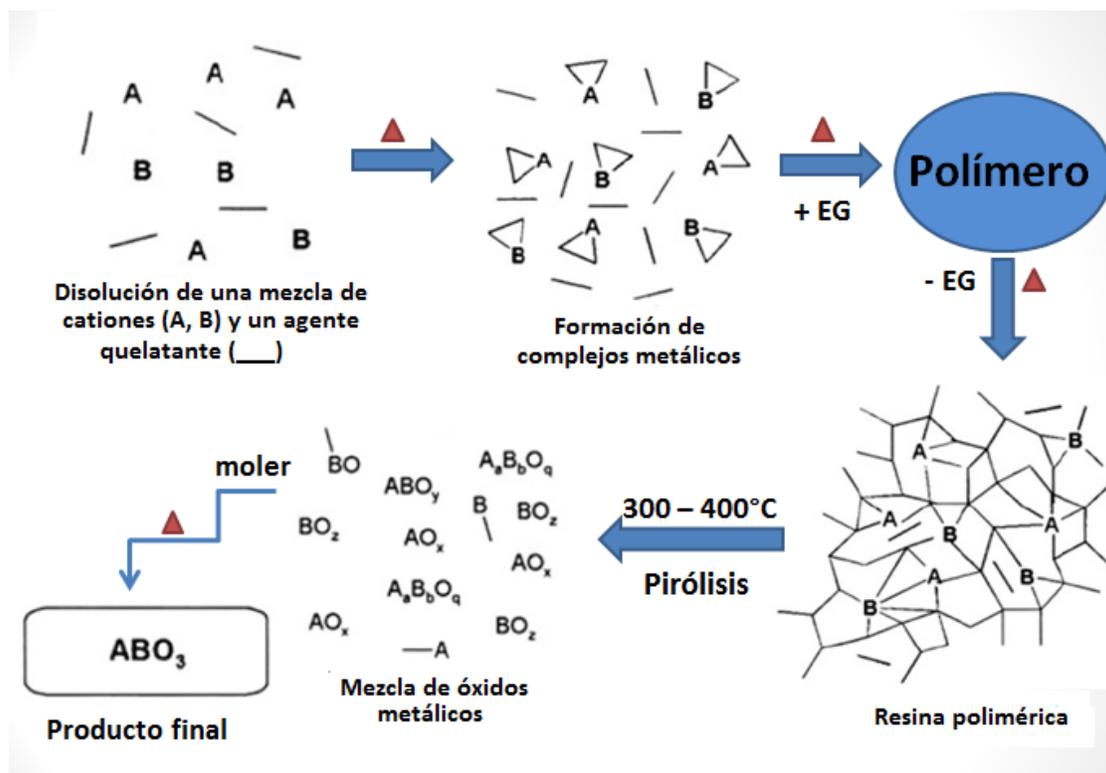
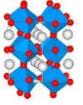


Figura 1.1. Pasos esenciales del método de Pechini [19].

### 1.1.3.1. Química involucrada en el método de Pechini.

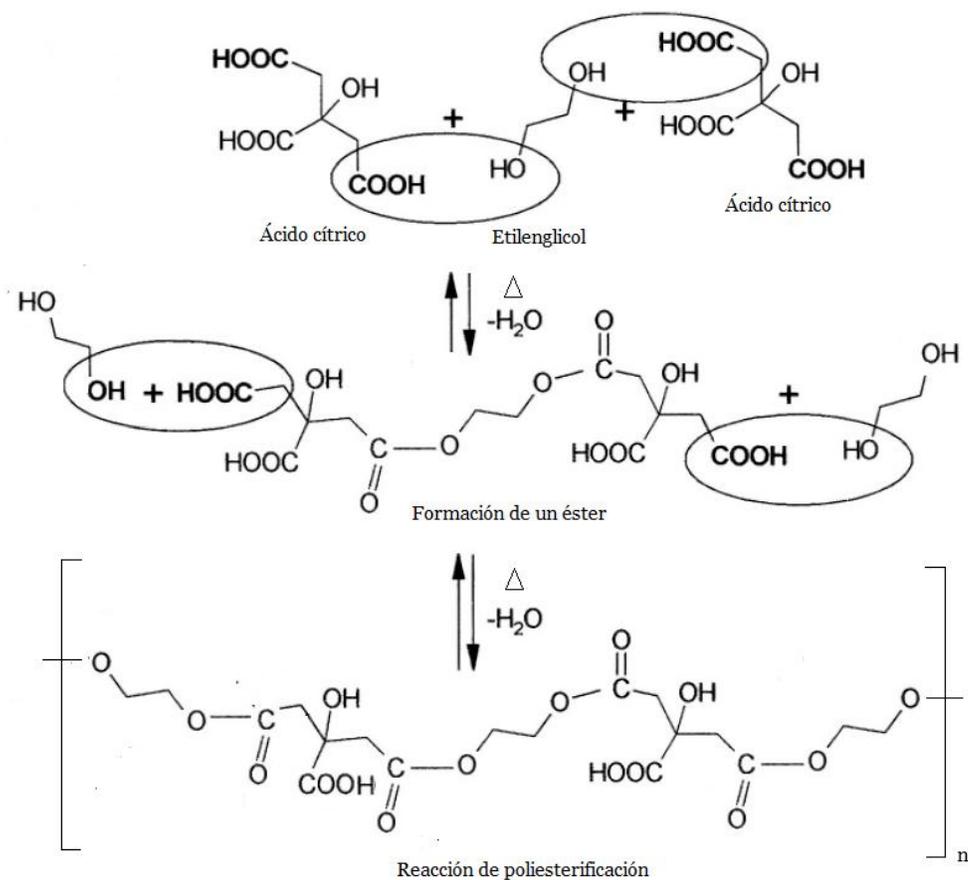
La patente original, señala la preparación previa de una disolución de ácido cítrico (AC) y etilenglicol (EG), a la cual, posteriormente se le añade una disolución acuosa de una sal metálica. A continuación se describen las reacciones químicas involucradas en el proceso [19].

1.- **Reacción de esterificación:** Esta reacción ocurre entre una molécula de etilenglicol y dos moléculas de ácido cítrico. Una molécula de etilenglicol tiene dos sitios reactivos, dos grupos  $\text{OH}^-$  en su molécula, cada uno de los cuales

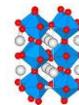


reaccionará con un grupo carboxilo de una molécula de ácido cítrico, dando lugar a la formación de un éster y una molécula de agua.

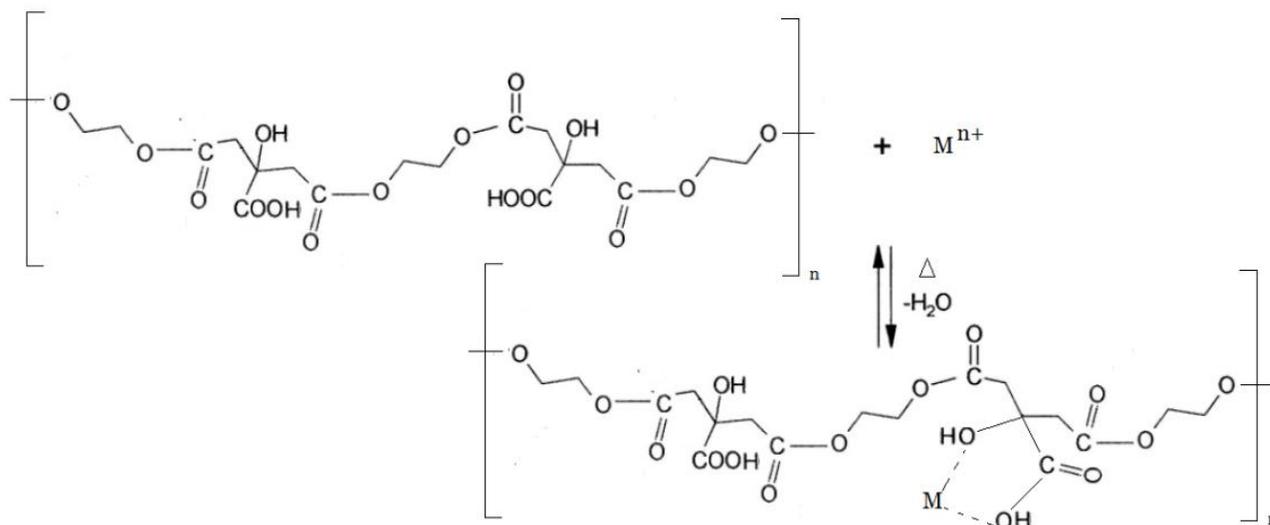
2. **Reacción de poliesterificación:** El éster que se formó en la primera reacción (punto 1) presenta dos grupos carboxilo, cada uno de ellos reaccionará con un grupo OH<sup>-</sup> de una molécula de etilenglicol y se formará otro éster. Esta reacción continua hasta formar una cadena polimérica (poliesterificación) (figura 1.2).



**Figura 1.2.** Primera reacción involucrada en el método de Pechini:  
**Reacción de Poliesterificación [19].**



3.- Al añadir una disolución acuosa de una sal metálica a la mezcla EG/AC, el catión  $M^{n+}$  se coordinará con un grupo  $OH^-$  y un grupo carboxilo del ácido cítrico (el cual se encuentra incorporado a la red polimérica) (figura 1.3).

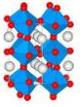


**Figura 1.3.** Segunda reacción involucrada en el método de Pechini:  
**Formación del complejo Metal-Citrato [19].**

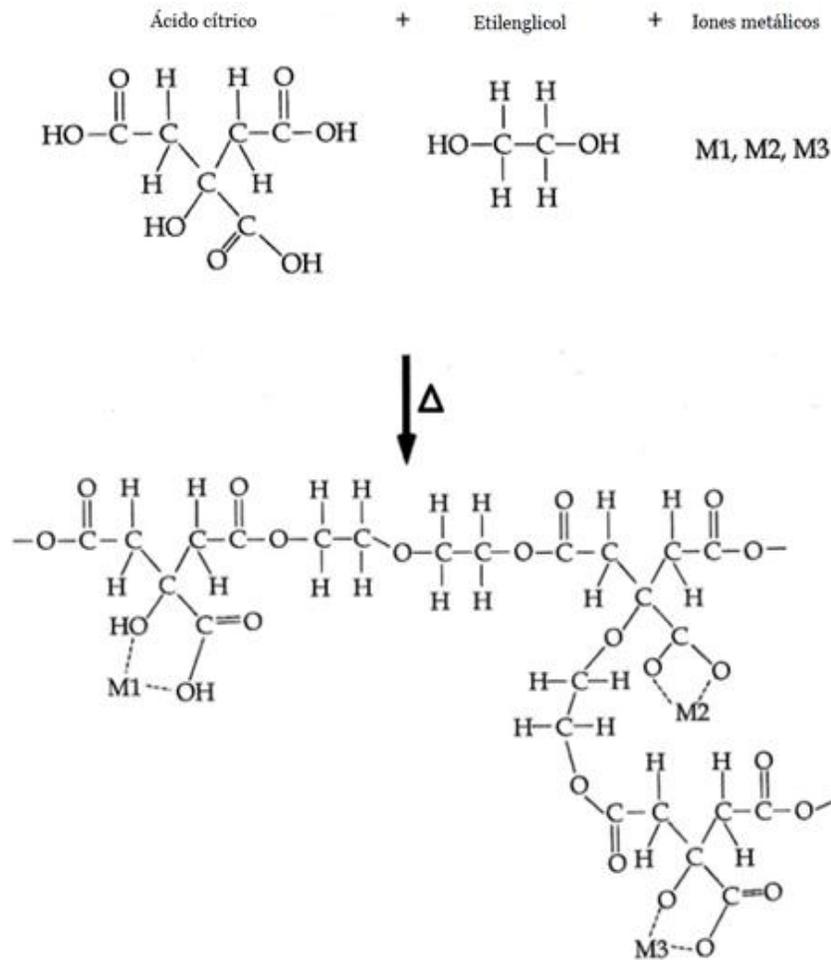
Desde la publicación de la patente, el método se ha estudiado intensamente, y en ocasiones modificado, para satisfacer las necesidades particulares de la síntesis o para superar los obstáculos que pueden presentarse durante ésta, como por ejemplo: precipitación de los precursores [19].

Erer y Anderson propusieron la síntesis para un sistema de tres cationes metálicos  $M_1$ ,  $M_2$  y  $M_3$  donde el producto que se desea obtener es la solución sólida:

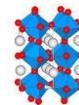
$M_{1-x}M_2M_3O_y$ ; si el caso fuera la síntesis de  $Bi_{1-x}RE_xFeO_3$ , donde RE = tierra rara;  $M_1$ ,  $M_2$  y  $M_3$  serían  $Bi^{3+}$ ,  $RE^{3+}$  y  $Fe^{3+}$  respetivamente. Para realizar la síntesis, ellos cambiaron el orden de mezclar los reactivos, prepararon tres disoluciones, cada una constituida de una mezcla estequiométrica de ácido cítrico, etilenglicol y la sal metálica correspondiente [18].



Las tres disoluciones se mezclan, y ésta se calienta para formar una resina polimérica. Este procedimiento recibió el nombre de **Método de Pechini Modificado**. La figura 1.4 muestra las reacciones involucradas, para un sistema de tres cationes M1, M2 y M3.



**Figura 1.4.** Reacciones involucradas en el método de *Pechini modificado* [20].



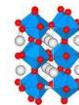
Tanto el método de Pechini, como el método de Pechini modificado, son procesos complicados que presentan diferentes variables experimentales que afectan el producto final, entre estas variables se encuentran:

**1. Relación AC: EG:  $M^{n+}$ :** El ácido cítrico es soluble en etilenglicol, lo cual proporciona un amplio intervalo de relaciones AC:EG, de modo que es posible ajustar las condiciones de síntesis para cualquier sistema en particular.

Tai y Lessing [21], definieron el “punto de gel” como la composición crítica de una mezcla de AC/EG, en la cual, comienza a formarse un gel polimérico insoluble, en este punto, la disolución pierde fluidez significativamente y se forma una red tridimensional. Ellos encontraron que el intervalo de concentración de AC, donde se obtiene la máxima viscosidad del gel, es del 50 al 60% en mol. La presencia de un catión metálico en la mezcla aumentará considerablemente la viscosidad del precursor polimérico, independientemente de la naturaleza de éste [22, 23].

La reacción de polimerización se favorece cuando uno de los reactivos se añade en exceso; generalmente prefiere añadirse un exceso de EG, por su bajo costo y alta solubilidad, además de que éste, puede servir como un disolvente para la formación del complejo M-Citrato y posteriormente participar en la reacción de poliesterificación. Si se añadiese un exceso de AC a la mezcla, éste no podría disolverse por completo, ya que a una concentración mayor al 80% es insoluble, además, el AC libre en el gel polimérico que no reaccionó, podría descomponerse y formar otro tipo de ésteres, estos subproductos derivados de dicha descomposición pueden reaccionar con los nitratos metálicos o con el EG en la disolución precursora, lo que podría complicar la reacción de esterificación y formar otras especies poliméricas. Todos estos factores explican por qué en la patente de Pechini se utiliza una relación molar 1:4 de AC : EG.

**2. Presencia de agua en el medio de reacción:** Algunas sales metálicas se hidrolizan con facilidad en medio acuoso y forman un precipitado, el cual elimina la homogeneidad del medio de reacción, por lo que es importante elegir un precursor adecuado (sal metálica) que sea soluble en agua y que no precipite en presencia



de ésta. Por otro lado, el agua al evaporarse, puede modificar la viscosidad del precursor polimérico y prolongar el tiempo de formación de la resina intermediaria. La energía de evaporación del agua mantendrá rota la resina y formará una red polimérica débil.

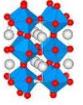
**3. Morfología de los polvos cerámicos:** La morfología de los polvos cerámicos depende de la morfología de la resina polimérica, y ésta, de la relación AC:EG:M<sup>n+</sup> que se utilice. Una resina rígida y densa formará aglomerados; mientras que una suave y porosa producirá polvos finos.

Tanto el método de Pechini, como el de Pechini modificado; proporcionan una homogeneidad alta de los precursores a temperaturas bajas y un tamaño de grano del orden de nm. La desventaja de estos métodos es la formación de aglomerados en el producto final.

Mónica Popa y sus colaboradores [24], utilizaron el método de Pechini para sintetizar polvos de BiFeO<sub>3</sub>, ellos calcinaron los polvos entre 350 y 600°C por 3 horas; los patrones de difracción de rayos x (DRX) revelaron la presencia de una fase secundaria rica en bismuto (Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>) a una temperatura de calcinación de 350°C, y trazas de la fase Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> a 400°C; sin embargo, estos autores informan que a 600°C se forman polvos puros de BiFeO<sub>3</sub>. Por su parte, Elidía y sus colaboradores [25], también realizaron la síntesis de BiFeO<sub>3</sub> por este método. Ellos calcinaron los polvos a 800°C por 2 horas, y obtuvieron la fase α-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el producto final.

Una vez que se sintetizan los polvos, por cualquiera de los métodos antes descritos, éstos se prensan y calientan para obtener una pieza densificada con baja porosidad, proceso que recibe el nombre de *sinterización*.

En este proceso, la velocidad de densificación se incrementa cuando el tamaño de partícula de los polvos es menor a ~1µm y su morfología es esférica o equiaxial (con la misma longitud en todas direcciones); su distribución, también juega un papel importante en el proceso, lo deseable es evitar los aglomerados, ya que



éstos pueden formar grandes poros en la muestra sinterizada; así mismo, las impurezas pueden producir pequeña cantidades de fase líquida y generar un crecimiento selectivo de granos. La tabla 1.2 resume las características que se desean obtener en un polvo cerámico en la primera etapa del procesamiento.

**Tabla 1.2.** Características que se desean en un polvo para la fabricación de cerámicas avanzadas.

<b>Características del polvo</b>	<b>Propiedad deseada</b>
Tamaño de partícula	Fino ( $< \sim 1\mu\text{m}$ )
Forma de la partícula	Esférica o equiaxial
Estado de aglomeración	No aglomerado o aglomerado débil
Composición química	Puro
Composición de la fase	Una fase

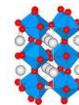
## 1.2. Caracterización de polvos cerámico.

La caracterización del tamaño, distribución, forma, grado de aglomeración, composición química y pureza de las partículas que constituyen el polvo cerámico sintetizado; pueden determinarse por microscopía electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos x (DRX). A continuación se describe en qué consisten estas técnicas de caracterización y en que se fundamentan.

### 1.2.1. Microscopía electrónica de barrido (MEB).

La microscopía electrónica de barrido, surge del descubrimiento en 1897 de los rayos catódicos, nombre con que eran conocidos inicialmente los electrones.

El funcionamiento de un MEB se basa en el barrido de la superficie de un espécimen por medio de un haz de electrones cuyo diámetro se encuentra entre 4 y 200 nm. Después de que el haz de electrones interacciona con la muestra, se generan varios tipos de señales: (1) electrones secundarios, (2) rayos x

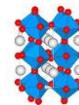


característicos, (3) electrones Auger, (4) fluorescencia de rayos X, (5) electrones retrodispersados y (6) radiación continua. Cada una de estas señales proporciona diferente información (Tabla 1.3.), las cuales, son colectadas en un detector específico. Finalmente, se produce una imagen en el monitor de una computadora, y se almacena en una placa fotográfica o digitalmente.

El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE - SEM), es un instrumento que proporciona aumentos desde 25 X hasta 1,000, 000 X con 1 nm de resolución, lo que permite observar la morfología fina de microestructuras. Este tipo de microscopio combina dos tecnologías: una columna electrónica con detectores dentro de la lente objetivo y un cañón de emisión de campo térmico. Éstas juntas, producen ultra alta resolución, en un amplio intervalo de corrientes del haz de electrones (desde 1 pA hasta 200 nA) y voltajes de aceleración desde 0.1 KV hasta 30 KV. La fuente de electrones es un emisor de  $ZrO_2/W$ , que se calienta hasta aproximadamente 1600 °C [32].

**Tabla 1.3.** Información que proporcionan las señales emitidas por interacción del haz de electrones en el espécimen en MEB [26].

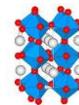
Señal	Resolución	Información	Referencia
Electrones secundarios (SEI)	10 nm	Topografía (descripción de la superficie)	[27]
Electrones retrodispersados (LBE)	100 nm	Composición química por contraste en la imagen (identificación de impurezas en la muestra)	[27]
Electrones Auger	Varios 10 nm	Topografía, composición química	[28], [29]
Radiación característica de rayos x	1 $\mu$ m	Composición química	[30],[31]
Catodoluminiscencia	100 nm	Luminiscencia visible o infrarroja	[27], [30]



Cualquier material sólido libre del aceite y agua puede ser observado en un MEB, el requisito fundamental es que la muestra sea conductora, y si no es así, la muestra debe ser recubierta con una película delgada de material conductor, con un grosor del orden de unos pocos nanómetros, hasta 10 nm (por ej.: grafito, oro, plata, platino, entre otros.), debido a que cuando el haz de electrones irradia la muestra, se emiten algunos electrones como los secundarios o retrodispersados, pero el resto de los irradiados se absorben por la muestra y, si éste no es conductor, se cargará eléctricamente, lo cual ocasionaría problemas en su observación (imágenes borrosas). Otra opción es utilizar, en un FE SEM, un voltaje de aceleración bajo (de alrededor de 1 KV) para evitar la carga por efecto del haz de electrones primero en especímenes no conductores.

La microscopía electrónica de barrido es una técnica sencilla que ofrece la ventaja de observar simultáneamente la forma, distribución y grado de aglomeración de las partículas (a partir de la micrografía obtenida de los polvos), así como composición química. Generalmente el tamaño de partícula se obtiene midiendo directamente cada una de las partículas observadas en la micrografía, para ello, puede utilizarse un software para facilitar la medición, uno de los más utilizados es el *ImageJ* [33]. En MEB pueden observarse hasta tamaños de partículas menores a 1  $\mu\text{m}$ .

La determinación de la composición química se lleva a cabo mediante la técnica de espectrometría por dispersión de energía de rayos x (EDS) y se aplica en: (1) estudio de la composición química de pequeñas partículas de material desconocido, (2) análisis de la distribución de la concentración de elementos químicos en una muestra heterogénea, ya sea en un punto, o a lo largo de una línea o en un área y (3) en la composición química de películas delgadas depositadas sobre un sustrato. La técnica EDS se caracteriza por analizar los elementos de la tabla periódica con número atómico  $Z \geq \text{Be}$  (Berilio), la concentración mínima detectada varía desde un 0.1% a 1% en peso, con una exactitud en el análisis cuantitativo del 2 - 5% para elementos con  $Z > 9$  (F) y del 5-10% para elementos ligeros como el B, C, N, O y F. El tiempo de análisis

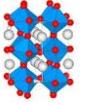


controlado por el tiempo de adquisición en la computadora es menor a 2 minutos, la resolución espacial es de  $\approx 1\mu\text{m}$  y la profundidad de análisis varía desde 0.5 a 10  $\mu\text{m}$  (según la densidad atómica de la muestra y del voltaje de aceleración). El análisis cualitativo por EDS consiste en identificar los elementos presentes en la muestra y el análisis cuantitativo en conocer la concentración de los elementos presentes en ella; para lo cual, las intensidades de las líneas de rayos x, emitidas del espécimen, son comparadas con las producidas por estándares de composición conocida.

Además de su composición elemental, la disposición de átomos en el espacio es lo que determina la diferencia en los materiales. El *estado cristalino* se caracteriza por una estructura atómica tridimensional de orden perfecto. En el *estado amorfo* el orden de los átomos se presentan a corto alcance. Un material cristalino está formado por repeticiones periódicas de una pequeña unidad llamada *celda unitaria* cuya repetición produce la red completa del cristal. La celda unitaria es la unidad básica que describe la red en su conjunto. Bravais demostró cómo a partir de 7 sistemas de redes sencillas o primitivas es posible deducir todas las redes. De esta manera el número de posibilidades se vuelve 14, éstas son las llamadas 14 redes de Bravais [34].

### 1.2.2. Difracción de rayos X (DRX).

Para el estudio de los cristales, donde las distancias interplanares son del orden de  $d \approx 0.1 \text{ nm}$  ( $1 \text{ \AA}$ ), se necesitan radiaciones con longitud de onda  $\lambda \approx d$ . Tres de las más importantes entre tales radiaciones son los rayos x (X), los electrones ( $\beta$ ) y los neutrones ( $n$ ). Los rayos x se definen como una radiación electromagnética producida por la desaceleración en el impacto de un haz de electrones de gran energía contra los átomos de un obstáculo, generalmente un metal. También se originan durante las transiciones electrónicas en los orbitales más internos de los átomos. Los rayos x fueron descubiertos en 1895 por el físico alemán Röntgen, y en 1912 Von Laue descubrió la difracción de rayos x en cristales, después de este



hecho, la aplicación de la difracción de rayos x al estudio de los cristales fue inmediato, debido a que por primera vez se disponía de un método capaz de proporcionar información sobre el arreglo interno de un cristal, es decir, su *estructura cristalina*. En 1917 Debye y Scherrer en Alemania y Hull en los Estados Unidos, publicaron sus resultados sobre el desarrollo de un nuevo método de difracción de rayos x conocido como *método de polvos*. Se llamó así por el uso de un espécimen policristalino. Se considera que por lo menos el 80% de los análisis realizados por este método, están orientados a la identificación de los compuestos químicos presentes en una muestra policristalina, lo cual, la hace ser una técnica valiosa y única, pues la mayoría de otros métodos químicos de análisis, sólo revelan los elementos químicos constituyentes de la muestra en estudio.

### 1.2.2.1. Geometría de la difracción. La Ley de Bragg.

W. L. Bragg supuso que los planos de átomos presentes en el cristal actúan como espejos casi transparentes, donde al incidir un haz monocromático de rayos x, ocurre el proceso de la difracción, el cual se representa muy apropiadamente por una “reflexión”, la figura 1.5 muestra un diagrama de la difracción de rayos x por un cristal.

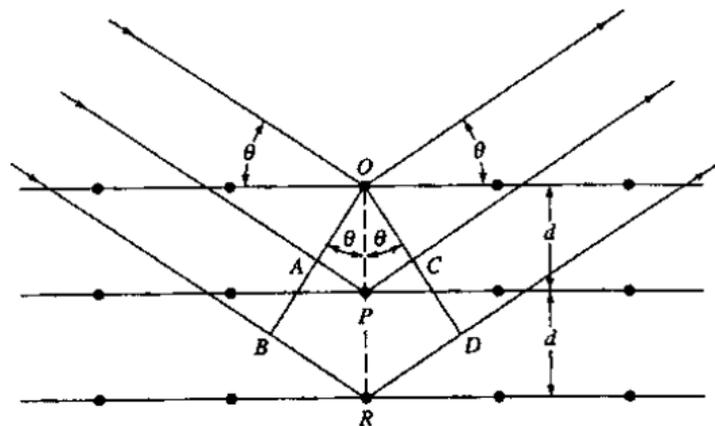
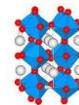


Figura 1.5. Difracción de rayos x por un cristal.

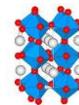


Los rayos x penetran bajo la superficie del cristal y los rayos “reflejados” de la familia de planos atómicos sucesivos, pueden o no estar en fase. La condición para lograr un máximo de intensidad reflejada es que la contribución de los planos sucesivos deben estar en fase para generar una interferencia constructiva. Si el espaciamiento interplanar se denomina  $d$  esta condición se expresa por la ecuación (1).

$$2d\sin\theta = n\lambda \dots\dots\dots(1)$$

$d$  es la distancia interplanar,  $\theta$  es el ángulo de incidencia (o reflexión),  $n$  es un entero (algunas veces referido como el orden de difracción) y  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos x (para una radiación Cu  $K_{\alpha}$  la  $\lambda = 0.15406$  nm)

Cuando el ángulo de reflexión  $\theta$  no satisface la ecuación (1), ocurre una interferencia destructiva. La ecuación (1) es conocida como la Ley de Bragg. La radiación difractada es detectada por medio de un contador electrónico. Este rearrreglo instrumental es conocido como “difractómetro”. El difractómetro está constituido por un goniómetro para medir los ángulos de difracción, el cual está acoplado a un sistema de “conteo” y circuitos electrónicos para determinar la intensidad de la difracción a cualquier ángulo. La difracción, recibida en el contador, se transforma a pulsos electrónicos, los cuales son alimentados y amplificados a diversos circuitos para su medición, ya sea en cuentas por segundo, o en una gráfica de intensidad vs ángulo de difracción, a la que se le denomina “difractograma”. Se estima un error de 0.002 a 0.005 en  $2\theta$  en la determinación del ángulo. El goniómetro ideal para un difractómetro, es aquel que introduce un error sistemático de  $\pm 0.01^{\circ}$  en  $2\theta$  en el intervalo de  $0 - 160^{\circ}$  en  $2\theta$ , con una repetibilidad y precisión por incrementos que supera al valor de  $\pm 0.0004^{\circ}$  en  $2\theta$ . El límite de detección de DRX es de  $10^3 - 10^4$  ppm, la precisión es de 0.2 - 0.5% y la exactitud es de 0.5 - 5% [35, 36].

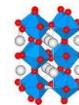


La información que puede obtenerse de un análisis de difracción de rayos x se enlista a continuación [37].

**1. Análisis cualitativo de fases:** El patrón de difracción de rayos x de un polvo cristalino es una huella digital, existe una relación biunívoca entre patrón y sustancia. De aquí que se haya sistematizado el conjunto de los patrones de difracción de las sustancias conocidas, para su identificación. Esta tarea la lleva a cabo el Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). La información se encuentra en forma de tarjetas escritas, bandas magnéticas y discos ópticos para ser procesada por computadoras. En la imagen del difractograma de una sustancia conocida o no, sobre el monitor, es posible realizar la sustracción de las líneas del patrón de difracción de una fase ya identificada en una mezcla o la sobreposición del patrón de difracción de una fase descrita en las tarjetas JCPDS como un medio rápido de comparación entre los datos experimentales obtenidos y los consignados en el archivo JCPDS. De tal manera que se identifican las fases presentes en la muestra.

**2. Análisis cuantitativo de fases.** Si el patrón que se estudia, es producido por una mezcla de fases, entonces los máximos de difracción de cada fase tendrán intensidades proporcionales a las respectivas concentraciones. Esto se utiliza para realizar determinaciones cuantitativas de las concentraciones presentes.

**3. Medición del parámetro reticular.** Si se usa adecuadamente la información contenida en los máximos de difracción es posible medir con buena precisión las distancias interplanares y, de éstas, calcular los parámetros reticulares. La medición se vuelve imprecisa cuando se tienen señales traslapadas, por lo que se recurre a otra técnica para determinar los parámetros red como por ejemplo el *método de refinamiento Rietveld*.

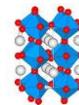


### 1.2.2.2. Método de refinamiento Rietveld.

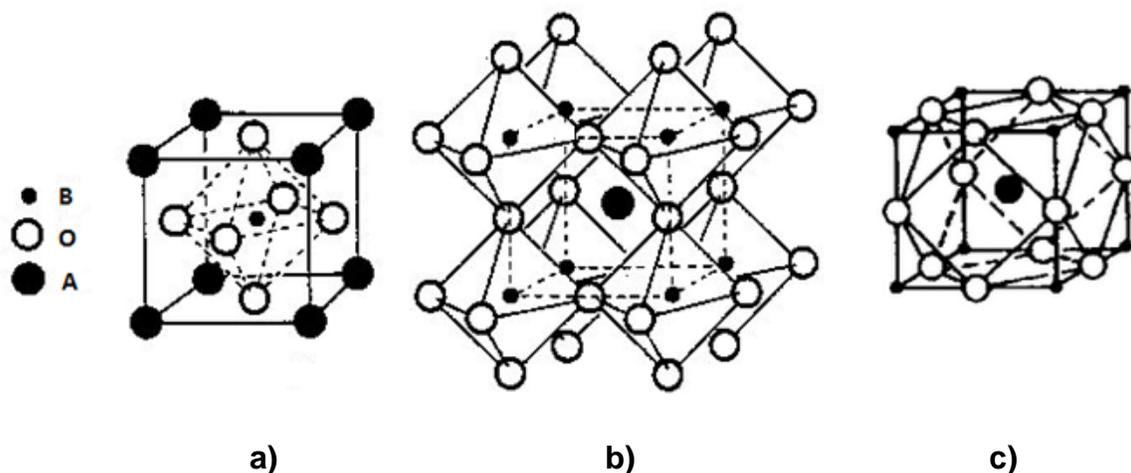
El Método de Refinamiento Rietveld, se emplea en la caracterización estructural de materiales cristalinos desde 1969. Este método consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón experimental de difracción de rayos x, hasta obtener el mejor ajuste entre ambos. Uno de los programas más populares en Europa y América es el denominado “**FULLPROF**” del Dr. Juan Rodríguez Carvajal, del Instituto Laue-Langevin, Saclay (Francia). Un refinamiento Rietveld requiere de un programa ejecutable (Fullprof en nuestro caso) y al menos dos ficheros de trabajo. El primer fichero es el patrón de difracción que contiene el intervalo angular del experimento, el paso entre mediciones y la lista de las intensidades punto a punto. El segundo fichero (“**CODFIL.PCR**”) contiene datos del experimento y de la muestra (como las longitudes de onda de la radiación y los grupos espaciales de los cristales investigados), más las aproximaciones iniciales a los parámetros por determinar, y los comandos para su refinamiento. Un proceso de refinamiento implica editar un número de veces el fichero CODFIL.PCR, y correr en reiteradas ocasiones el programa. En las primeras corridas se refinan unos pocos parámetros que acercan a grosso modo los cálculos del experimento, y luego gradualmente el ajuste se hace más fino a medida que se refinan más parámetros instrumentales, cristalográficos y de la muestra [37].

### 1.3. Perovskitas.

Una de las familias de compuestos que ha tomado un lugar especial dentro de los materiales cerámicos, son aquellas que presentan una estructura del tipo  $ABX_3$ , y reciben el nombre de **perovskitas**. En los años 30’s el geólogo alemán Gustav Rose, describió al mineral  $CaTiO_3$  como la estructura típica de una *perovskita*, la cual más tarde recibió este nombre por el mineralogista ruso, Count Lev Perovskii. En su fórmula general  $ABX_3$ , A es generalmente un elemento de los bloques s, d o f de la tabla periódica, el catión B es un metal de transición y X es un anión, por lo general oxígeno, pero también puede encontrarse flúor o cloro [38].



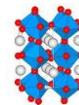
Debido a que la mayoría de los compuestos que presentan este tipo de estructura son óxidos, la fórmula para describirlos también puede escribirse como  $ABO_3$ . La perovskita ideal corresponde a una celda cúbica con grupo espacial  $Pm\bar{3}m$ , la figura 1.6 muestra las diferentes formas en que ésta puede representarse.



**Figura 1.6.** a) Celda unitaria de un estructura tipo perovskita ideal  $ABO_3$ ,  
**b)** red tridimensional de octaedros formados por iones  $O^{2-}$  unidos por sus vértices,  
**c)** dodecaedro formado por 12 átomos de oxígeno, los cuales conforman los vértices del octaedro  $[BO_6]$  [39].

En a), el catión más pequeño (B) se encuentra ubicado en el centro de un octaedro, formado por 6 átomos de oxígeno, cada átomo de oxígeno se encuentra ubicado en el centro de las caras del cubo, los vértices de éste, lo ocupan los cationes A. En b), un octaedro  $[BO_6]$  se une otro por sus vértices, hasta formar una red tridimensional de 8 octaedros, los cuales forman un cubo, los vértices de éste, están ocupados por el catión B y su centro por el catión A, el cual se encuentra coordinado por 12 átomos de oxígeno. En c) los átomos de oxígeno forman un dodecaedro, dentro de éste, se ubica el catión A; de tal manera que cada átomo de oxígeno está coordinado por dos cationes B y cuatro cationes A.

En las perovskitas, las cargas de los cationes ubicados en el sitio A y B pueden combinarse de la siguiente manera:  $A^+B^{5+}O_3$ ,  $A^{2+}B^{4+}O_3$ ,  $A^{3+}B^{3+}O_3$ ,  $A^{4+}B^{2+}O_3$ . Así mismo, se pueden introducir dos cationes diferentes en el sitio B, tal cual es el



caso de las siguientes perovskitas:  $Pb(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$ , donde  $B' = Sc, Fe$  y  $B'' = Nb, Ta$  o  $La(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$ , donde  $B' = Ni, Mg$  y  $B'' = Ru(IV)$  o  $Ir(IV)$ . La perovskita es una estructura flexible, ya que permite no sólo la sustitución de diferentes cationes en la posición A y B en un amplio intervalo de composiciones, sino también, la introducción de sitios vacantes.

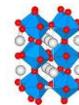
La figura 1.7 muestra los elementos químicos de la tabla periódica que pueden ocupar el sitio A y B en dicha estructura [40], donde es evidente que casi todos los elementos, a excepción de los gases nobles, pueden ocupar cualquiera de las posiciones A o B dentro de la red. Algunos compuestos que poseen este tipo de estructura son  $BaTiO_3$ ,  $KNbO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $BiFeO_3$ ,  $GdFeO_3$ ,  $YFeO_3$ , etc.

	IA	IIA												III B MB VB VIB VI B					0
1	H																		He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
3	Na	Mg	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII	IX	X	IB	IIB	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	Fr	Ra	Ac	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
				Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

**Figura 1.7.** Elementos químicos que pueden ocupar los sitios A y B en la estructura perovskita [40].

### 1.3.1. Deformaciones y distorsiones de la estructura tipo perovskita.

La mayoría de los compuestos que cristalizan en esta estructura, presentan ligeras distorsiones con respecto a la ideal adoptando otras fases cristalinas como la romboédrica, monoclinica, triclinica, entre otras; inclusive más tarde se descubrió



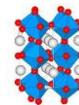
que el  $\text{CaTiO}_3$  no presentaba una estructura cúbica ideal, sino una celda ortorrómbica a temperatura ambiente.

Como una medida de la desviación de la idealidad, Goldschmidt introdujo un factor de tolerancia  $t$  definido por la ecuación (2).

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

Donde  $r_A$  y  $r_B$  son los radios iónicos de los iones en las posiciones A y B, y  $r_O$  el radio iónico del átomo de oxígeno. Los valores numéricos de los radios iónicos, deben ser aquellos, correspondientes al número de coordinación de cada ión, según el compuesto. El factor de tolerancia para compuestos que presentan una estructura tipo perovskita se encuentra en un intervalo de  $0.78 < t < 1.05$  [41]; sin embargo, Zhang y sus colaboradores [42], propusieron un nuevo intervalo de  $t$  (0.822 – 1.139). Para mantener la estabilidad de la estructura, los radios iónicos de aquellos cationes que sustituyan los átomos en las posiciones A y/o B en la estructura deben ser similares.

El factor de tolerancia, es un parámetro cristaloquímico que depende de la temperatura y la presión, y puede ser un factor útil para predecir una distorsión estructural; así mismo, refleja la fuerza del enlace entre los cationes involucrados, la rotación y la inclinación de los octaedros  $[\text{BO}_6]$ . Las distorsiones en la estructura se producen con el objeto de minimizar la energía, donde la estructura estable a temperatura ambiente, será aquella para la cual, todas las fuerzas que interactúen entre diferentes iones se equilibren de manera favorable, para minimizar la energía total. Las distorsiones estructurales estarán determinadas entonces, por la relación de los radios iónicos de los elementos involucrados, así como de sus cargas electrónicas y el tipo de enlace que se favorezca dentro de la celda unitaria. Para una perovskita ideal,  $t = 1$ , para valores de  $t < 0.97$  el tamaño de la celda unitaria es gobernada por el tamaño del catión B, siendo éste, más grande que el catión A, lo cual conlleva a que este último catión vibre y baje la simetría de la estructura, ya que el enlace B-O se hace más corto y el enlace A-O crece, lo



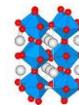
cual genera que el octaedro  $[BO_6]$  se incline, y se favorezca la fase ortorrómbica, siempre y cuando los iones que ocupan el sitio A sean pequeños o tengan una carga de +1.

Cuando  $t > 1$ , el catión B en el sitio octaédrico tiene demasiado espacio para vibrar, por ser más pequeño que el catión A, a consecuencia, el enlace B-O se tensiona y el enlace A-O se comprime. En este caso, la estructura hexagonal se favorece, en donde los octaedros se encuentran más cerca uno del otro. Si se tiene un factor de tolerancia  $0.975 < t < 1.01$  la estructura romboédrica se favorecerá, siempre y cuando, la carga del ion A sea grande, de +2 o +3.

El átomo que ocupa el sitio A en la estructura  $ABO_3$ , también juega un papel importante ya que si la cavidad dodecaedra donde estará, es más grande que su volumen, el sistema tenderá a acomodarlo, de tal manera que los iones oxígeno se reacomodarán, lo cual provocará un cambio en las distancias de enlace, y una disminución en el grado de coordinación, de 12 a 9, 8, 7 e incluso en algunos casos a 6 [43 – 45]. Más tarde se encontró que los compuestos con estructura tipo perovskita pueden ser estables si  $r_A \geq 0.90 \text{ \AA}$  y  $0.51 \text{ \AA} \leq r_B \leq 1.1 \text{ \AA}$ . Si  $r_A > r_O$  el tamaño de los octaedros se incrementa, de tal forma que cationes con  $r_B$  mayor a  $0.41 \text{ \AA}$   $r_O$  pueden ser colocados en el hueco octaédrico. Por lo tanto, la estructura perovskita tiene una gran versatilidad.

Bajo condiciones normales más del 80% de las perovskitas conocidas se caracterizan por tener una estructura distorsionada. En muchos casos, pequeñas distorsiones producen cambios en las propiedades físicas.

Los compuestos que presentan una estructura tipo perovskita son importantes ya que la mayoría son multiferroicos. Antes de abordar las características que presentan este tipo de materiales, se describirán las características de los materiales ferromagnéticos y ferroeléctricos.

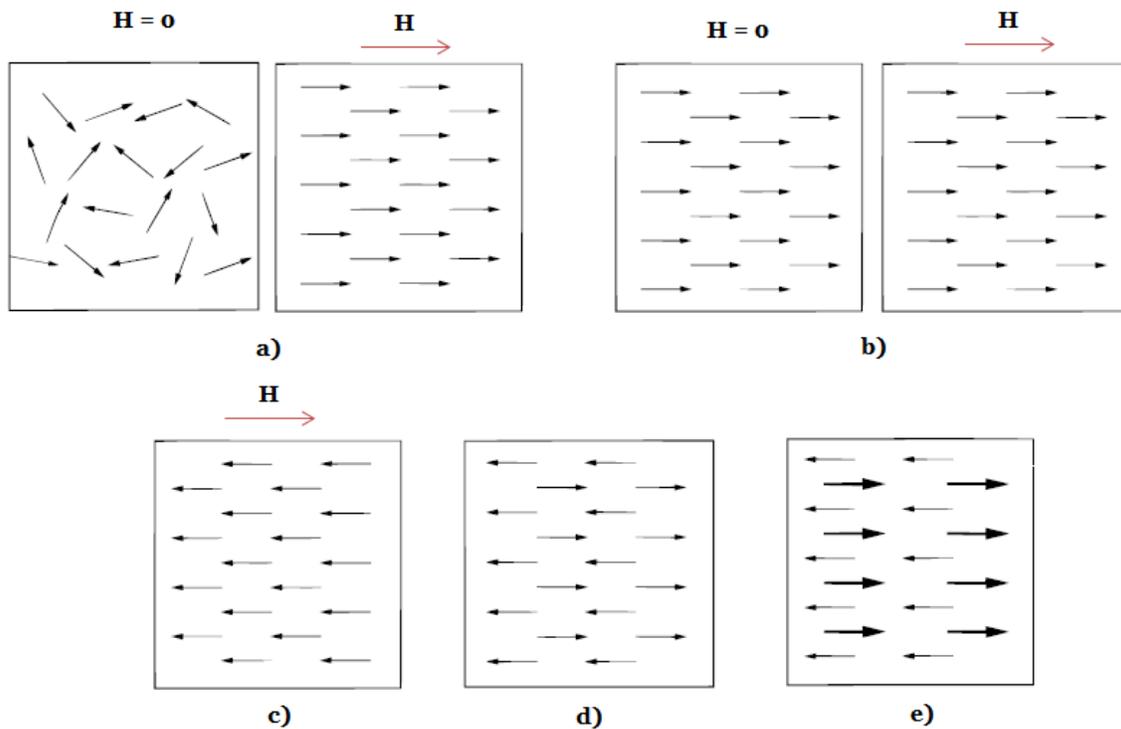
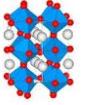


## 1.4. Materiales ferromagnéticos.

El magnetismo es el fenómeno mediante el cual, los materiales ejercen fuerzas atractivas o repulsivas sobre otros. Muchos de los dispositivos tecnológicos modernos se basan en el magnetismo y en los materiales magnéticos.

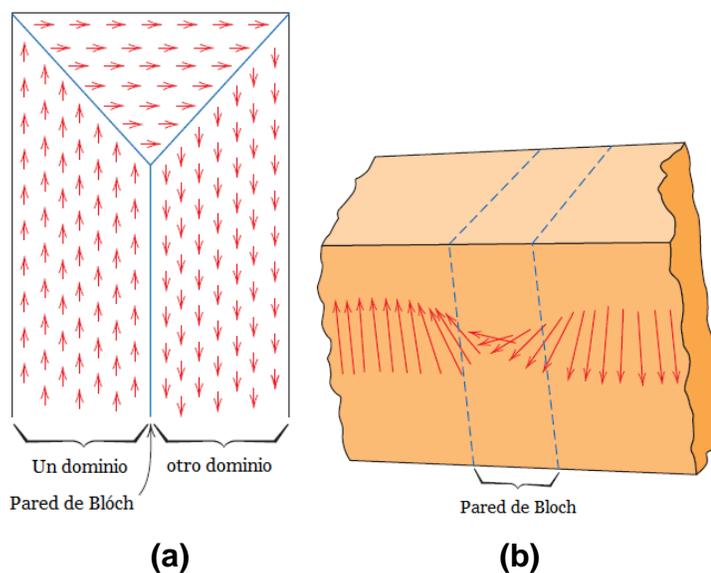
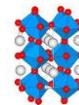
Las fuerzas magnéticas se generan mediante el movimiento de partículas cargadas eléctricamente; de esta manera, la circulación de electrones en una bobina genera un campo magnético; la magnitud y orientación de dicho campo se representan mediante líneas de fuerza. Los materiales magnéticos están formados por polos magnéticos, éstos, se pueden considerar como pequeños imanes formados por un polo norte y uno sur; los momentos magnéticos dipolares se representan como flechas. Las propiedades magnéticas macroscópicas de los materiales son consecuencia de los momentos magnéticos asociados con los electrones individuales, los electrones son partículas eléctricas en movimiento, que dan lugar a dos momentos magnéticos, uno de ellos denominado *momento magnético de espín*, el cual proviene del giro del electrón sobre sí mismo, y el otro, *momento magnético orbital*, proveniente del movimiento del electrón alrededor del núcleo. En cada átomo, el momento magnético resultante, será la suma de las contribuciones de los momentos orbital y de espín de todos sus electrones. Cuando todas las capas electrónicas están completamente llenas, todas las contribuciones se cancelan entre sí, de manera que el momento magnético global es nulo, y el sistema no puede presentar una imanación permanente. Existen diferentes tipos de orden magnético según la respuesta de los dipolos magnéticos a la aplicación de un campo magnético externo (figura 1.8).

Los momentos magnéticos de un material ferromagnético, se encuentran orientados en la misma dirección; cuando se aplica un campo magnético externo, los momentos magnéticos se orientan en la dirección del campo aplicado (figura 1.8 (b)), cuando éste es retirado, los momentos permanecen orientados en la dirección del campo, manifestándose una magnetización permanente en el material [48].



**Figura 1.8.** Tipos de orden magnético de los dipolos en materiales magnéticos: **a)** paramagnetismo, **b)** ferromagnetismo, **c)** diamagnetismo, **d)** antiferromagnetismo y **e)** ferrimagnetismo [46, 47].

Cualquier material ferromagnético o ferrimagnético a temperaturas inferiores a la temperatura de Curie (temperatura por arriba de la cual, un material ferromagnético se vuelve paramagnético), están formados por pequeñas regiones tridimensionales, en las cuales, los momentos magnéticos están alineados en la misma dirección, estas regiones se denominan *dominios magnéticos* y, cada uno está magnetizado hasta la saturación. Cada dominio está separado de otro por límites de dominio o paredes denominadas *paredes de Bloch*, a través de las cuales, la dirección de la magnetización cambia gradualmente. El espesor de las paredes de Bloch es del orden de los 100 nm, mientras que los dominios pueden llegar a medir 0.05 mm. En un material policristalino, cada grano puede contener más de un dominio y todos pueden tener orientaciones de magnetización distintas (figura 1.9). La magnitud del campo  $M$  para todo el sólido es la suma vectorial de las magnetizaciones de todos los dominios.

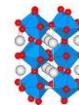


**Figura 1.9. (a)** Dominios de un material ferromagnético o ferrimagnético, **(b)** cambio gradual de la orientación de un dipolo magnético a través de las paredes de Bloch [47].

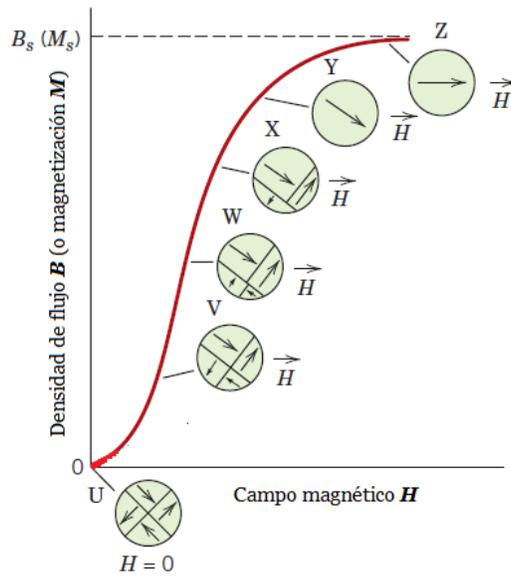
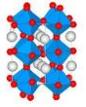
El término *ferromagnetismo débil* es utilizado para describir materiales que presentan comportamiento antiferromagnético, con un pequeño canteo del spin, es decir, que los dipolos magnéticos no se encuentran totalmente alineados en la dirección antiparalela; lo cual resulta en una pequeña magnetización neta usualmente a bajas temperaturas; el  $\text{BiFeO}_3$  es uno de los materiales que presenta este tipo de orden magnético.

#### 1.4.1. Ciclo de histéresis ferromagnético.

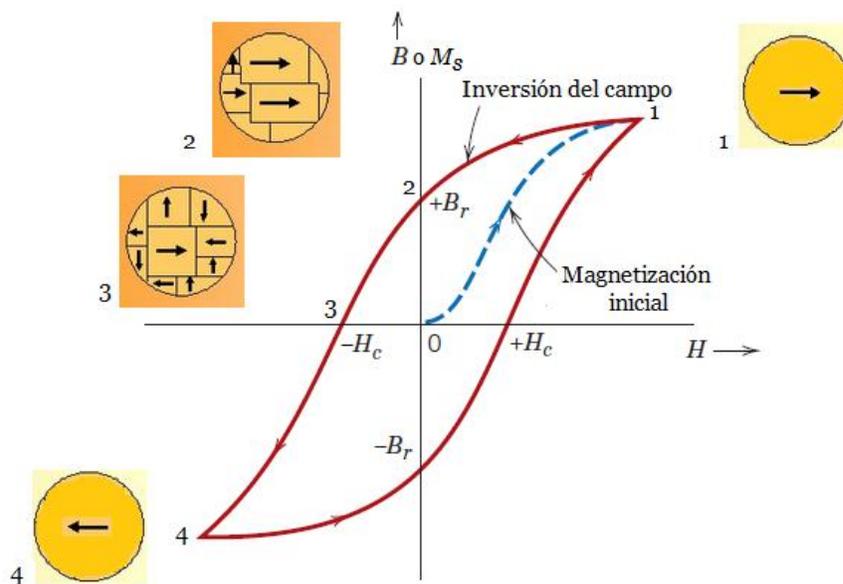
La *densidad de flujo magnético*,  $B$ , representa la magnitud de la intensidad de campo magnético dentro de una sustancia que es sometida a un campo magnético externo, este último recibe el nombre de *intensidad del campo magnético* y se encuentra designado por la letra  $H$ .  $B$  y  $H$  no son proporcionales en el caso de los materiales ferromagnéticos, y ferrimagnéticos. Si el material se encuentra inicialmente no magnetizado,  $B$  varía en función de  $H$ . A medida que se aplica el campo  $H$ , los dominios cambian de forma y tamaño debido al movimiento de los límites de dominio. El esquema de la estructura de los dominios se



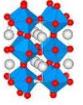
encuentra representado en diferentes puntos a lo largo de la curva  $B$  vs  $H$  denotados como letras de la U a la Z en la figura 1.10. Inicialmente, los momentos de los dominios constituyentes se encuentran orientados al azar, de tal manera que no existe un campo de momento neto  $B$  (o  $M$ ), (sea  $M$  la magnetización del material) representada en el punto U de la figura 1.10. A medida que se aplica el campo externo  $H$ , los dominios que están orientados en direcciones favorables al campo aplicado (o casi alineados con ellos), crecen a expensas de aquellos que no están favorablemente orientados (punto V a X). Este proceso continúa al aumentar la intensidad del campo hasta que la muestra macroscópica se convierte en un solo dominio, el cual casi está completamente alineado con el campo (punto Y). La saturación se alcanza cuando este dominio gira y se orienta con el campo  $H$  (punto Z). En este momento, el material presentará una imanación máxima conocida como *imanación de saturación*, ( $B_s$  o  $M_s$ ), donde se observa una línea recta, ya que conforme se incrementa  $H$ ,  $B_s$  o  $M_s$  ya no aumenta más. La no linealidad de esta curva se relaciona con las características termodinámicas de la deformación de los dominios magnéticos y las interacciones entre dominios. La curva mostrada en la figura 1.10 recibe el nombre de *curva de magnetización inicial*. A partir de la saturación, a medida que el campo  $H$  se reduce, debido a la inversión de su dirección, se produce un efecto de *histéresis* (figura 1.11), en el cual, el campo  $B$  disminuye más lentamente. Cuando el campo  $H$  es cero existe un campo residual  $B$  que se denomina remanencia, o densidad de flujo remanente  $B_r$ ; en este punto el material permanece magnetizado en ausencia de un campo externo  $H$ . El comportamiento de histéresis y la magnetización remanente se puede explicar por el movimiento de las paredes de los dominios. En el punto 2 de la figura 1.11 se ilustra la orientación de los momentos magnéticos, y el movimiento que se produce en los dominios, cuando el campo es igual 0. Los dominios, con los momentos magnéticos alineados con el nuevo campo, crecen a expensas de los primeros; en este punto, es crucial la resistencia al movimiento de las paredes de los dominios que ocurre en respuesta al aumento del campo magnético, en la dirección opuesta, lo cual explica el fenómeno de histéresis.



**Figura 1.10.** Comportamiento de  $B$  vs  $H$  en un material ferromagnético o ferrimagnético inicialmente desmagnetizado y representación esquemática de los dominios durante varias etapas de la magnetización [47].

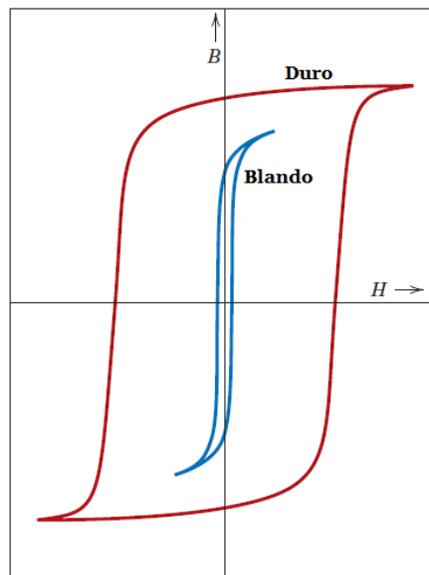


**Figura 1.11.** Ciclo de histéresis ferromagnético [47].

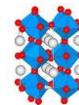


Para reducir a cero el campo  $B$  dentro de la muestra se debe aplicar un campo  $H$  de magnitud igual a  $-H_c$ , en la dirección opuesta al campo original (punto 3 de la figura 1.11);  $H_c$  se denomina *fuerza coercitiva*. Al continuar aplicando el campo en la dirección contraria, finalmente se alcanza la saturación en la dirección opuesta (punto 4 de la figura 1.11). Una segunda inversión del campo, hasta el punto de saturación inicial, completa el ciclo de histéresis simétrico y también produce una remanencia negativa ( $-B_r$ ) y una fuerza coercitiva positiva ( $+H_c$ ) [47].

El tamaño y la forma de la curva de histéresis de los materiales ferromagnéticos, y ferrimagnéticos son de importancia práctica considerable. El área dentro de un ciclo de histéresis, representa la pérdida de energía magnética por unidad de volumen por ciclo de magnetización – desmagnetización; esta pérdida se manifiesta en forma de calor. Tanto los materiales ferromagnético como los ferrimagnéticos, se clasifican en blandos y duros de acuerdo a las características de su ciclo de histéresis. La figura 1.12 esquematiza la forma del ciclo de histéresis para un material magnético blando y duro [47].



**Figura 1.12.** Curva esquemática de magnetización para materiales magnéticos duros y blandos [47].



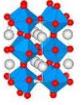
Un material magnético blando, presenta una baja fuerza coercitiva, un material que presenta estas propiedades, puede alcanzar la saturación con un campo aplicado relativamente pequeño, es decir, fácilmente magnetizable y desmagnetizable. Un valor bajo de coercitividad corresponde a un movimiento fácil de las paredes de dominio en respuesta a los cambios en magnitud, y/o dirección del campo. Los defectos estructurales, tales como, la presencia de partículas de una fase no magnética, o bien, de poros en el material magnético, tienden a restringir el movimiento de las paredes de dominio, y por tanto a aumentar la coercitividad. Los materiales magnéticos blandos se utilizan en generadores, motores, dínamos y en circuitos conmutadores [47].

Un material magnético duro tiene una magnetización remanente, campo coercitivo y magnetización de saturación altas; este tipo de materiales se utilizan en imanes permanentes, los cuales, deben tener una alta resistencia a la desmagnetización. En los últimos años, los materiales magnéticos han alcanzado importancia en el área de almacenamiento de información. El ciclo de histéresis para el almacenamiento magnético debe ser relativamente grande y cuadrado [47].

Estas características permiten que el almacenamiento sea permanente, y además, que la inversión de la magnetización se realice en un intervalo estrecho de intensidades del campo. La magnetización de saturación está comprendida entre 0.4 y 0.6 tesla para estos materiales [47].

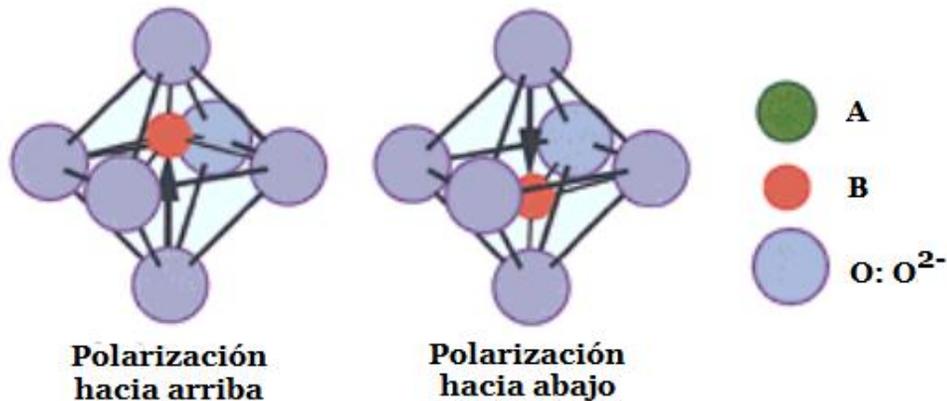
### **1.5. Materiales ferroeléctricos.**

El fenómeno de la ferroelectricidad en un material se describe como la existencia de dipolos eléctricos en las celdas individuales del sólido, la existencia de estos dipolos eléctricos se genera por un desplazamiento cooperativo del catión ubicado en el sitio B, en la estructura perovskita, el cual puede moverse fuera de su centro de simetría; este desplazamiento cooperativo es del orden de  $0.1 \text{ \AA}$  [49]. Así como en los materiales ferromagnéticos, los materiales ferroeléctricos están constituidos de pequeñas zonas llamados *dominios ferroeléctricos* donde un gran número de celdas cristalinas tienen la misma orientación de los dipolos eléctricos; sin



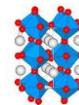
embargo, en materiales policristalinos, los dipolos dentro de un dominio, se cancelan con los dominios vecinos, ya que los dipolos se encuentran desordenados. La aplicación de un campo eléctrico permite la orientación de la polarización de los dominios ferroeléctricos en la dirección del campo aplicado [50].

El desplazamiento del catión B puede ocurrir también en la dirección opuesta, lo cual permite invertir la polarización P de un cristal en presencia de un campo eléctrico aplicado E, en un ciclo de histéresis ferroeléctrico P - E, análogo al ciclo de histéresis ferrromagnético y ferrimagnético M - H. La figura 1.13 muestra el desplazamiento del catión ubicado en el sitio B de la perovskita, la cual genera el fenómeno de la ferroelectricidad [50].



**Figura 1.13.** Desplazamiento del catión central (B) dentro del hueco octaédrico en la estructura perovskita [50].

El desplazamiento total de un material ferroeléctrico en bulto, es la suma de los desplazamientos generados en cada una de las celdas unitarias que conforman al material, lo cual es suficientemente grande para que éste tipo de materiales puedan ser utilizados como capacitores, transductores, actuadores y en almacenamiento de datos [50].



## 1.6. Materiales multiferroicos.

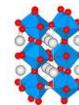
De acuerdo a la definición original presentada por Schmid [51], los materiales multiferroicos son aquellos, que poseen ferroelectricidad y ferromagnetismo en una misma fase. El acoplamiento entre las características ferroeléctricas y magnéticas en un mismo material, da lugar al *efecto magnetoeléctrico*, en el cual la dirección de la magnetización puede cambiar por un campo eléctrico aplicado y viceversa. No todos los materiales multiferroicos presentan el efecto magnetoeléctrico y no todos los materiales que muestran un acoplamiento magnetoeléctrico son simultáneamente multiferroicos [48].

En los últimos años, el estudio de los materiales multiferroicos ha sido de gran interés debido a sus potenciales aplicaciones en dispositivos magnetoeléctricos o espintrónicos, se sugirió inicialmente que ambos, magnetización y polarización podrían de manera independiente codificar información en un solo “bit” multiferroico en 4 estados lógicos, por ejemplo, polarización hacia arriba y hacia abajo y magnetización hacia arriba y hacia abajo. Este acoplamiento podría permitir que los datos sean escritos eléctricamente y leídos magnéticamente. Desafortunadamente el desarrollo de materiales importantes se requiere para generar materiales magnetoeléctricos que pudieran hacer una contribución real a la industria de almacenamiento de datos. [52].

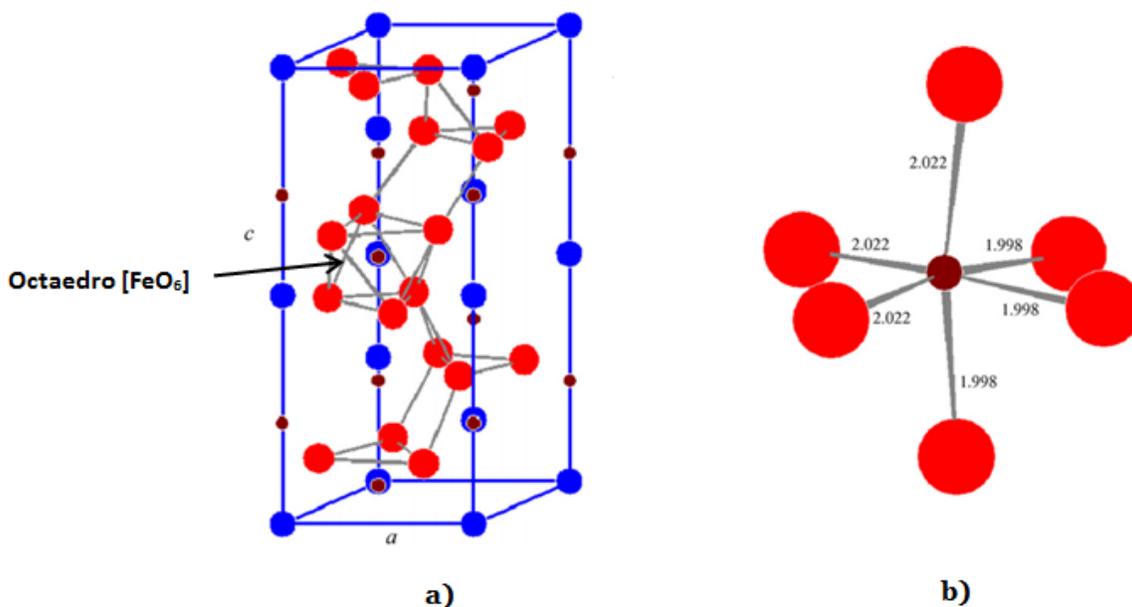
La habilidad para acoplar cualquiera de las dos polarizaciones magnéticas o eléctricas ofrece un campo amplio para el diseño de actuadores convencionales y transductores [72]. Es por ello, que una importante línea de investigación se basa en multiferroicos con estructura perovskita que contienen bismuto, como  $\text{BiFeO}_3$ .

## 1.7. Óxido de hierro y bismuto, $\text{BiFeO}_3$ .

El  $\text{BiFeO}_3$  fue sintetizado por primera vez en 1957 por Royen y Swars [52] y ha sido uno de los materiales más estudiados en los últimos años debido a sus propiedades multiferroicas. La estructura cristalina de este compuesto fue determinada por primera vez en el año 1969 por Michel y sus colaboradores; su

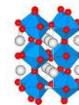


estructura y propiedades, han sido estudiadas experimentalmente en materiales policristalinos, y en los últimos años, en forma de películas delgadas [53 - 55]. Esta fase presenta una estructura romboédrica tipo perovskita distorsionada, con grupo espacial R3c (No. 161) [56]. La figura 1.14a muestra la celda unitaria de  $\text{BiFeO}_3$  descrita como un sistema hexagonal con parámetros de red  $a = b = 5.5876 \text{ \AA}$  y  $c = 13.867 \text{ \AA}$ , medidos a temperatura ambiente.



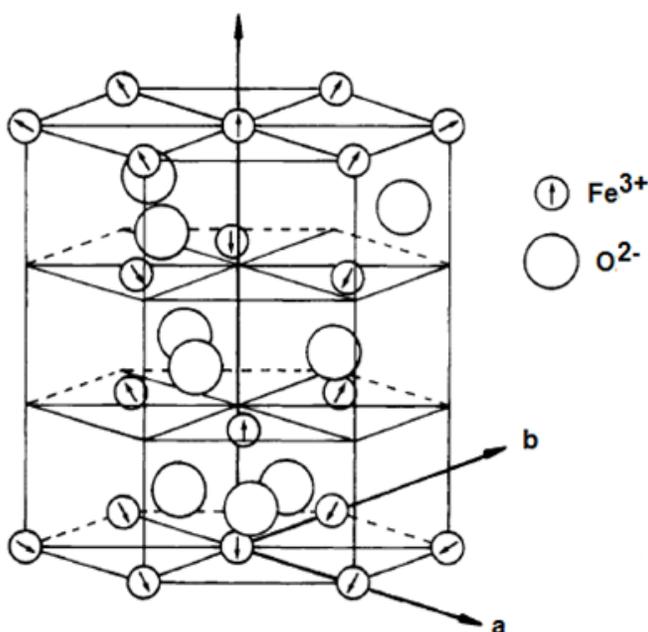
**Figura 1.14. (a)** Celda unitaria de  $\text{BiFeO}_3$  en su representación hexagonal; los iones  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{O}^{2-}$  se muestran en color azul, café y rojo respectivamente, **(b)** distancias interatómicas en  $\text{Å}$  entre el catión  $\text{Fe}^{3+}$  (en color marrón) y el anión  $\text{O}^{2-}$  (en color rojo) en el octaedro  $[\text{FeO}_6]$  [57].

En la celda unitaria, los iones  $\text{Bi}^{3+}$  están coordinados por 12 átomos de oxígeno  $\text{O}^{2-}$ , los cuales forman un dodecaedro; mientras que el ion  $\text{Fe}^{3+}$  está ubicado dentro del octaedro  $[\text{FeO}_6]$  y coordinado por 6 átomos de oxígeno. Los octaedros  $[\text{FeO}_6]$  se encuentran distorsionados y las distancias interatómicas entre el Fe y el O, en dicho octaedro, se muestran en la figura 1.14b.



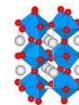
El  $\text{BiFeO}_3$  presenta un orden antiferromagnético a temperatura ambiente, con una temperatura de Néel,  $T_N = 643 \text{ K}$  [57], por arriba de esta temperatura el efecto antiferromagnético en el material desaparece. También se utiliza el término *ferromagnetismo débil* para describir sus propiedades magnéticas (comportamiento antiferromagnético con un pequeño canteo del spin) [58, 59].

La figura 1.15 muestra la orientación de los momentos magnéticos de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  en una representación hexagonal de la estructura  $\text{BiFeO}_3$ .

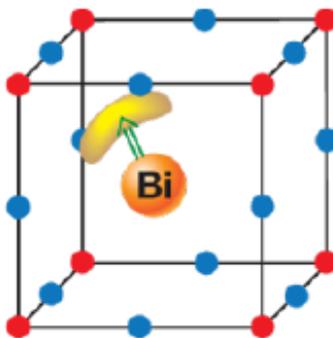


**Figura 1.15.** Ordenamiento antiferromagnético de  $\text{BiFeO}_3$ , las flechas indican la dirección de los momentos magnéticos de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  [60].

El  $\text{BiFeO}_3$  es ferroeléctrico, con una temperatura de Curie,  $T_C = 1103 \text{ K}$ , presenta una polarización  $\mathbf{P}$  muy pequeña de  $3 - 6 \mu\text{C cm}^{-2}$  [61]. El  $\text{Bi}^{3+}$  juega un papel importante en el origen de la ferroelectricidad de este material; ya que éste, presenta dos electrones en los orbitales  $6s$  que no participan en el enlace químico, los cuales reciben el nombre de par inerte; estos electrones muestran una alta



polarizabilidad (condición requerida para la ferroelectricidad) que se manifiesta en la estructura cristalina, dando lugar a la ferroelectricidad (Figura 1.16).

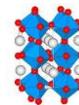


**Figura 1.16.** Par inerte (lóbulo amarillo) del ion  $\text{Bi}^{3+}$  que contribuye a la polarización (flecha verde). Los círculos en azul y rojo corresponden a los iones  $\text{O}^{2-}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  respectivamente [61].

## 1.8. Influencia de un ion de tierra rara sobre las propiedades magnéticas de $\text{BiFeO}_3$ .

Bellakki y sus colaboradores [58], sintetizaron polvos de  $\text{BiFeO}_3$  por el método de combustión; ellos informaron que a temperatura ambiente, los polvos presentan una magnetización remanente  $M_r \sim 0.002$  emu/g, este valor cambia, ya que variables como la temperatura y el tamaño de grano afectan considerablemente la forma del ciclo de histéresis, modificando la magnetización de saturación  $M_s$ , la magnetización remanente  $M_r$  y el campo coercitivo  $H_c$ . Como se ha mencionado, el método de síntesis es importante, ya que éste, afectará las propiedades finales del material. El tamaño de partícula de los polvos depende del método que se utilice para sintetizarlos.

Qing-Hui Jiang y sus colaboradores en el año 2007 [62], realizaron la síntesis de  $\text{BiFeO}_3$  por el método de Pechini modificado, ellos observaron un ciclo de histéresis ferromagnético a temperatura ambiente en los polvos sintetizados, lo cual se atribuye al tamaño de partícula. Diferentes informes en la literatura han



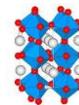
demostrado que al disminuir el tamaño de partícula, la magnetización se incrementa considerablemente [63, 64], Samar Layek y sus colaboradores [65], encontraron que el ciclo de histéresis para nanopartículas de 47 nm de  $\text{BiFeO}_3$ , muestra un valor de magnetización de aproximadamente el doble de tamaño, que para polvos de  $\text{BiFeO}_3$  sintetizados por el método cerámico (donde el tamaño de partícula que se obtiene es mayor a  $1 \mu\text{m}$ ).

Se sabe que al sustituir el  $\text{Bi}^{3+}$  por un metal, en la estructura cristalina de  $\text{BiFeO}_3$ , esta fase se estabiliza, y se prevé la formación de fases secundarias. Entre los cationes sustitucionales que se informan en la literatura se encuentran:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$ . En particular, para las soluciones sólidas  $\text{Bi}_{1-x}\text{RE}_x\text{FeO}_3$  ( $\text{RE} = \text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  y  $\text{Y}^{3+}$ ) se informa un ciclo de histéresis ferromagnético de los polvos, donde la magnetización de saturación  $M_s$ , la magnetización remanente  $M_r$  y el campo coercitivo, aumentan significativamente a comparación de los del  $\text{BiFeO}_3$  puro, los cuales muestran una conducta paramagnética en su ciclo de histéresis [60, 65 - 68].

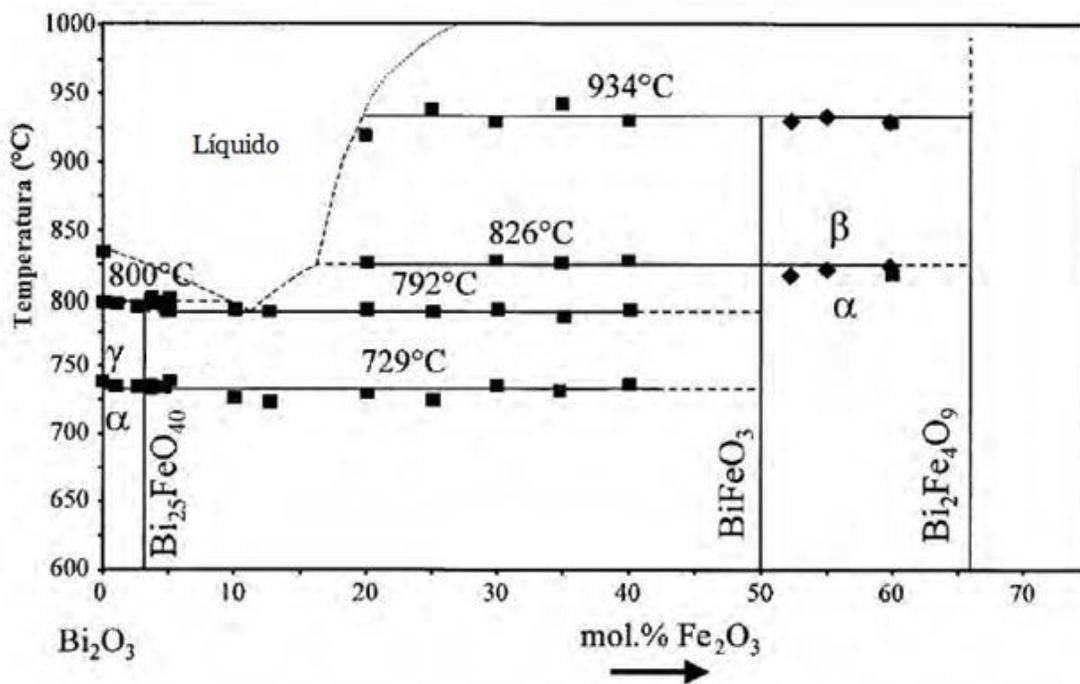
### 1.9. Diagrama de fases del sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

En la literatura se encuentran tres versiones del diagrama de fases del sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [69 – 71]. Sin embargo, el diagrama elaborado por A. Maître y sus colaboradores es el actual (figura 1.17). Ellos determinaron experimentalmente, con precisión, las temperaturas invariantes y las transiciones polimórficas en el sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ , a diferentes composiciones. Los compuestos presentes en cada caso, se identificaron por calorimetría diferencial de barrido, difracción de rayos x y microscopía electrónica de barrido.

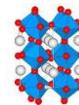
Los efectos de la presión en este sistema, no han sido investigados hasta ahora. Al ser el  $\text{BiFeO}_3$  el compuesto que se ha investigado en la presente tesis, la descripción del diagrama de fases de este sistema es importante, ya que éste, ayuda a comprender las condiciones de temperatura y composición de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , a la cual se obtiene la fase  $\text{BiFeO}_3$ . Cabe señalar que no hay informes en la literatura de un diagrama de fases ternario, que involucren componentes como  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  o



$\text{Eu}_2\text{O}_3$ , que describan las condiciones de temperatura y composición requeridas para obtener soluciones sólidas de  $\text{BiFeO}_3$  con  $\text{Eu}^{3+}$  o  $\text{Dy}^{3+}$ .

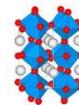


**Figura 1.17.** Diagrama de fases del sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Temperaturas invariantes (■) y transiciones polimórficas (◆) determinadas experimentalmente por A. Maître y sus colaboradores [71].

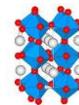


## Referencias.

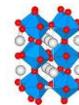
- [1] Rahaman, M. N. *Ceramic Processing and Sintering*. 2th edition, Taylor and Francis: Japan, 2005, pp. 53.
- [2] Kalinin, S. V.; Suchomel, M. R.; Davies P. K. *Potential and Impedance Imaging of Polycrystalline BiFeO<sub>3</sub> Ceramics*. Journal of the American Ceramic Society. 2002, Vol. 85, 3011- 3017.
- [3] Nalwa, K. S.; Garg, A. U. *Solid State synthesis and characterization of multiferroic BiFeO<sub>3</sub> ceramics*. Journal of Engineering and Materials Sciences. 2009, Vol. 15, 91 – 94.
- [4] Sverre, M. S.; Einarsrud, M.; Tybel, T. I.; Grande, T. *Synthesis of BiFeO<sub>3</sub> by wet Chemical Methods*. Journal of the American Ceramic Society. 2007, Vol. 90, 3430 – 3434.
- [5] Xuehang, W.; Wenwei, W.; Xuemin, C.; Sen, L. *Preparation of nanocrystalline BiFeO<sub>3</sub> via a simple and novel method and its kinetics of crystallization*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2012, Vol. 107, 625 – 632.
- [6] Chandrashekha, P.; Bhole, B. L.; Patil, G. R. *Synthesis and Characterizations of BiFeO<sub>3</sub> Ceramics by Solid State Method*. IJCA Proceedings on International Conference on Benchmarks in Engineering Science and Technology. 2012, Vol. 3, 1 – 3.
- [7] Achenbach, G. D.; James, W. J.; Gerson, R. *Preparation of single – phase polycrystalline BiFeO<sub>3</sub>*. Journal American Ceramic Society. 1967, Vol. 50, 437.
- [8] Filipev, V. S.; Smolyaninov, N. P.; Fesenko, E. G.; Belyeav, I. N. *Preparation and Lattice Parameters of BiFeO<sub>3</sub>*. Kristallografiya. 1960, Vol. 5, 958.
- [9] Carvalho, T.T.; Tavares, P. B. *Synthesis and thermodynamic stability of multiferroic BiFeO<sub>3</sub>*. Material Letters. 2008, Vol. 62, 3984 – 6.
- [10] Selbach, S. M.; Einarsrud, M. A.; Grande, T. *On the thermodynamic stability of BiFeO<sub>3</sub>*. Chemistry of Materials. 2009, Vol. 21, 169 – 73.
- [11] Valant, Matjaz.; Axelsson, Anna Karin.; Alford, Neil. *Peculiarities of a Solid - State of Multiferroic Polycrystalline BiFeO<sub>3</sub>*. Chemistry of Materials. 2007, Vol. 19, 5431 – 5436.
- [12] Morozov, M. I.; Lamanova, N. A.; Gusarov, V. V. *Specific features of BiFeO<sub>3</sub> formation in a mixture of bismuth (III) and iron (III) oxides*. Russian Journal of General Chemistry. 2003, Vol. 73, 1676 – 1680.



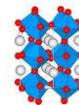
- [13] Rahaman, M. N. *Ceramic Processing and Sintering*; 2th ed.; Taylor and Francis: Japan, 2005, pp. 49 – 77.
- [14] Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol – Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol – Gel Processing*. Academic Press: USA, 1990, pp. 2.
- [15] Ku, K. J.; Su, K. S.; Jeong, K. W. *Sol – gel synthesis and properties of multiferroic BiFeO<sub>3</sub>*. *Materials Letters*. 2005, Vol. 59, 4006 – 4009.
- [16] Xu, J. H.; Ke, H.; Jia, D. C.; Wang, W.; Zhou, Y. *Low - temperature synthesis of BiFeO<sub>3</sub> nanopowders via a sol–gel method*. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009, Vol. 472, 473 – 477.
- [17] Pechini, M. P. *Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor*. Pat. No. 3 330 697. U. S., 1967.
- [18] Eror, N. G.; Anderson, H. U. *Polymeric precursor synthesis of ceramic materials*. *Materials Research Society. Symposium Proceedings*. 1986, Vol. 73, 571 – 577.
- [19] Kosuka, H.; Sakka, S. *Sol - Gel Science and Technology. Processing, Characterization and Applications. Volume 1: Sol-Gel Processing*. Kluwer Academic Publishers: Osaka, Japan; 2005, pp. 86 – 97.
- [20] Kosuka, H.; Sakka, S. *Sol-Gel Science and Technology. Processing, Characterization and Applications. Volume 1: Sol-Gel Processing*. Kluwer Academic Publishers: Osaka, Japan; 2005, pp. 59 – 60.
- [21] Tai, L. W.; Lessing, P. *Modified resin - intermediate of perovskite powders: Pat I. Optimization of polymeric precursors*. *Journal Materials Research*. 1992, Vol. 7, 502 - 510.
- [22] Zhang, S. C.; Messing, G. L.; Huebner, W.; Coleman, M. M. *Synthesis of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> fibers from an organic acid solution*. *Journal Materials Research*. 1990, Vol. 5, 1806 - 1812.
- [23] Tai, L. W.; Lessing, A. P. *Modified resin - intermediate processing perovskite powders: Part II. Processing for fine, nanogglomerated Sr - doped lanthanum chromite powders*. *Journal Materials Research*. 1992, Vol. 7, 511 – 519.
- [24] Popa, M.; Crespo, D.; Calderon, J. *Synthesis and Structural Characterization of Single - Phase BiFeO<sub>3</sub> Powders from a Polymeric Precursor*. *Journal American Ceramic Society*. 2007, Vol. 90, 2723 – 2727.
- [25] Vetter, E.; Santos, I.; Radovanovic, E.; Bonzanini, R.; Giroto, E. M. *Chemical Characterization of BiFeO<sub>3</sub> Obtained by Pechini Method*. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2008, Vol. 19, 1153 – 1157.



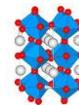
- [26] González, Guillermina; Noguez, Ma. Eugenia. *Principios de Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos X*. Primera edición. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química. Departamento de Ingeniería Química Metalúrgica: México, D. F., 2009, pp. 79, 82.
- [27] Presad, K. V.; Shankar, M. V.; Subbana, G. N.; Varma, K. B. R. *Principles of Scanning Electronic Microscope for Structural Characterization. Handbook of Advanced Materials Testing*; Nicholas P. Chremisinoff, Paul N. Chremisinoff: USA, 1995, pp. 51 – 53.
- [28] Tsutsumi, K.; Suzuki, T.; Nagasawa, Y. *Effective methods to prevent charging in Auger Electron Spectroscopy. Application and Research Center*. JEOL News. 2001, Vol. 36, 1 – 3.
- [29] [www.thermo.com](http://www.thermo.com) (Fecha de consulta: 16 de Enero de 2013).
- [30] Heinrich, K.; Newbury, D. E. *Electron probe X - Ray microanalysis. Metals Handbook*, 9<sup>th</sup> ed. USA, 1986, pp. 516 – 536.
- [31] Philips. *Manual for course SEM-EDX Microanalysis. Philips Electron Optics. Application Laboratory*; Eindhoven: Netherlands, 1995, 1 – 50.
- [32] De los Cobos Vasconcelos, Daniel. *Acceso, Manejo y Aplicaciones del Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (Alta definición) con Microanálisis de rayos x*. Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Investigaciones en Materiales, 2011.
- [33] <http://www.denovosoftware.com> (Fecha de consulta: 25 de Abril de 2013).
- [34] Bosch Giral, Pedro; Lara Corona, Victor Hugo. *Difracción y fluorescencia de rayos X para químicos. Materiales policristalinos*; Primera edición. Terracota: Instituto de Investigaciones en Materiales. UNAM, 2010, pp. 21 – 25,
- [35] Castellanos Román, María Asunción. *Química Inorgánica*; Posgrado, Facultad de Química: México D. F., Universidad Nacional Autónoma de México., 1996.
- [36] Rahaman, M. N. *Ceramic Processing and Sintering*. 2th ed. Taylor and Francis: Japan, 2005, pp. 157.
- [37] Fuentes Cobas, Luis. *Análisis de Minerales y el Método de Rietveld*. La Habana: Sociedad Mexicana de Cristalografía A. C. Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV-Chihuahua). Instituto de Cibernetica, Matemáticas y Física, 1998, pp. 75 – 79.
- [38] García, P.; Aramburu, J. A.; Barriuso, M. T.; Moreno, M. *Key Role of Covalent Bonding in Octahedral Tilting in Perovskites*. The Journal of physical Chemistry Letters. 2010, Vol. 1, 647 - 651.



- [39] Riedel, R.; Wei, I. *Ceramics Science and Technology. Volume 2: Properties*. Wiley- VCH: Germany, 2010, pp. 257 – 293.
- [40] Ishihara, Tatsumi. *Perovskite oxide for solid oxide fuel cells*. Springer: Japan, 2009, pp. 1 – 16.
- [41] [http:// wikis.lib.ncsu.edu/index.php/Perovskite](http://wikis.lib.ncsu.edu/index.php/Perovskite). (fecha de consulta: 20 de Mayo del 2013).
- [42] Zhang, H.; Li, N.; Xue, D. *Structural stability and formability of  $ABO_3$  - type perovskite compounds*. *Acta Crystallographica B*. 2007, Vol. 63, 812 – 818.
- [43] Woodward, P. M. *Octahedral Tilting in Perovskites. I. Geometrical Considerations*. *Acta Crystallographica B*. 1997, Vol. 53, 32 – 43.
- [44] Woodward, P. M. *Octahedral Tilting in Perovskites. II. Structure Stabilizing Forces*. *Acta Crystallographica B*. 1997, Vol. 53, 44 – 66.
- [45] Lufaso, M. W.; Woodward, P. M. *Prediction of the crystal structures of perovskites using the software program SPUDS*. *Acta Crystallographica B*. 2001, Vol. 57, 725 – 738.
- [46] Hill, N. A. *Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics?*. *Journal Physics Chemistry B*. 2000, Vol. 104, 6694 - 6709.
- [47] Callister, William. *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Volumen 2. 3ra ed. Reverté: Barcelona, España; 2007, pp. 686- 707.
- [48] Eerenstein, W.; Mathur, N. D.; Scott, J. F. *Multiferroic and magnetoelectric materials*. *Nature*. 2006, Vol. 442, 759 – 765.
- [49] Safari, A.; Koray, A. E. *Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications*. Springer: New York, 2008, pp. 103.
- [50] Haertling, G. H. *Ferroelectric Ceramics: History and Technology*. *Journal American Ceramic Society*. 1999, Vol. 82, 797 – 818.
- [51] Schmid, H. *Multiferroic magnetoelectrics*. *Ferroelectrics*. 1994, Vol.162, 665 – 685.
- [52] Gonjal, Jesús. *Nuevos procedimientos de síntesis para materiales multiferroicos*. Departamento de Química Inorgánica. Universidad Complutense de Madrid, 2008.
- [53] Wang, J.; Neaton, J. B.; Zheng, H.; Nagarajan, V.; Ogale, S. B.; Liu, B.; Viehland, D.; Vaithyanathan, V.; Schlom, D. G.; Waghmare, U. V.; Spaldin, N. A.; Rabe, K. M.; Wuttig, M.; Ramesh, R. *Epitaxial  $BiFeO_3$  Multiferroic Thin Film Heterostructures*. *Science*. 2003, Vol. 299, 1719 - 1722.
- [54] Palkar, V. R.; Pinto, R.  *$BiFeO_3$  thin films: Novel effects*. *Indian Academy of Sciences*. 2002, Vol. 58, 1003 – 1008.



- [55] Lim, S. H.; Murakami, M.; Yang, J. H.; Young, S. Y.; Hattrick, J. S.; Wuttig, M.; Salamanca, L. G.; Takeuchi, I. *Enhanced dielectric properties in single crystal like BiFeO<sub>3</sub> thin films grown by flux -mediated epitaxy*. Applied Physics Letters. 2008, Vol. 92, 012918.
- [56] Palewicz, A.; Sosnowska, I.; Przenioslo, R.; Hewat, H. *BiFeO<sub>3</sub> Crystal Structure at Low Temperatures*. Acta Physica Polonica A. 2010, Vol. 117, 296 - 301.
- [57] Reyes, A.; De la Vega, C.; Fuentes, M. E.; Fuentes L. *BiFeO<sub>3</sub>: Synchrotron radiation structure refinement and magnetoelectric geometry*. Journal of the European Ceramic Society. 2007, Vol. 27, 3709 – 3711.
- [58] Bellakki, M. B., Manivannan, V.; Madhu, C.; Sundaresan, A. *Synthesis and magnetic properties of BiFeO<sub>3</sub> and Bi<sub>0.98</sub>Y<sub>0.02</sub>FeO<sub>3</sub>*. Materials Chemistry and Physics. 2009, Vol. 116, 599 – 602.
- [59] Ederer, C.; Spaldin, N. A. *Weak ferromagnetism and magnetoelectric coupling in bismuth ferrite*. Physical Review B. 2005, Vol. 71, 060401.
- [60] Sosnowskat, I.; Peterlin, N. T.; Steichele, E. *Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite*. Journal of Physics C: Solid State Physics. 1982, Vol. 15, 4835 - 4846.
- [61] Kominski, Daniel. *Classifying multiferroics: Mechanisms and effects*. American Physical Society. 2009, Vol. 2, 20.
- [62] Hui, Q. J.; Wen, C.; Wang, Y.; Liu, Y.; Jian, S. *Synthesis and properties of multiferroic BiFeO<sub>3</sub> ceramics*. Journal Electroceramics. 2007, Vol. 21, 690 – 693.
- [63] Jin, T.; Papaefthymiou, G. C.; Viescas, A.; Moodenbaugh, R. A.; Wong, S. S. *Size – Dependent Magnetic Properties of Single - Crystalline Multiferroic BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles*. Nano Letters. 2007, Vol. 7, 766 – 772.
- [64] Annapu, R. V.; Pathak, N. P.; Nath, R. *Particle size dependent magnetic and phase transitions in multiferroic BiFeO<sub>3</sub> nano - particles*. Journal of Alloys and Compounds. 2012, Vol. 543, 206 – 212.
- [65] Layek, S.; Verma, H. C. *Magnetic and dielectric properties of multiferroic BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles synthesized by a novel citrate combustion method*. Advanced Materials Letters. 2012, Vol. 3, 533 - 538.
- [66] Cheng, Z. X.; Li, A. H.; Wang, X. L.; Dou, S. X.; Ozawa, K.; Kimura, H.; Zhang, S. J.; Shrout, T. R. *Structure, ferroelectric properties, and magnetic properties of the La - doped bismuth ferrite*. Journal Applied Physics. 2008, Vol. 103, 507 – 509.
- [67] Pradhan, A. K.; Zhang, K.; Hunter, D. *Magnetic and electrical properties of single – phase multiferroic BiFeO<sub>3</sub>*. Journal of Applied Physics. 2005, Vol. 97. 093903.



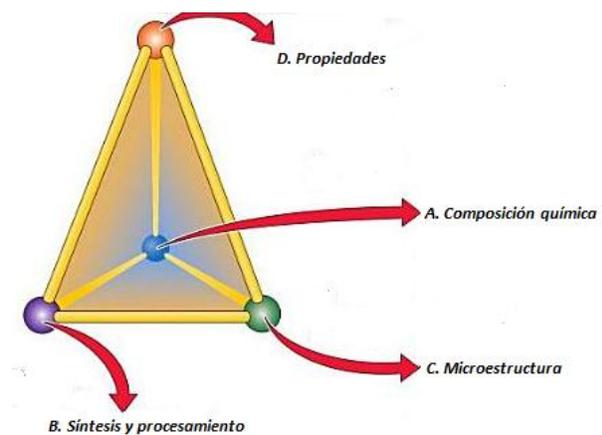
- [68] Ranjan, J.; Rao, C. N. R. *Beneficial modification of the properties of multiferroic BiFeO<sub>3</sub> by cation substitution*. Solid State Sciences. 2007, Vol. 9, 950 – 954.
- [69] Koizumi, H.; Nirizaki, N.; Ikeda, T. *X - ray Study of the Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System*. Japanese Journal of Applied Physics. 1964, Vol. 3, 495 – 496.
- [70] Speranskaya, E. I.; Skorikov, V. M.; Kode, E. Y.; Terektova, V. A. *Phase Diagram of the System of Bismuth Oxide - Iron Oxide*. Bulletin of the Russian Academy of Sciences. 1965, Vol. 5, 873 – 874.
- [71] Maître, A.; Francois, M.; Gachon, J. C. *Experimental Study of the Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Pseudo-Binary System*. Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 2004, Vol. 25, 59 – 67.
- [72] Kleemann, W.; Borisov, P.; Bedanta, S.; V, Vladimir. *Multiferroic and Magnetoelectric Materials. Novel Developments and Perspectives*. IEEE Transactions on Ultrasonics. Ferroelectrics and Frequency Control. 2010, Vol. 57, 2228 – 2232.

# CAPÍTULO II.

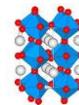
## METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

El proceso de síntesis, constituye uno de los pasos más importante en la fabricación de cerámicas avanzadas, ya que las características del polvo obtenido tales como tamaño, forma, distribución, y grado de aglomeración de las partículas que lo constituyen, dependerán del método de síntesis que se utilice, y estas características, a su vez, tendrán un efecto directo sobre la evolución microestructural durante el proceso de sinterización, y sobre las propiedades magnéticas del material en estudio.

En éste capítulo se describirá la metodología experimental, y las técnicas de caracterización utilizadas, para sintetizar, y caracterizar cada una de las composiciones propuestas en este trabajo.



**Relaciones importantes en la fabricación de cerámicos [19].**

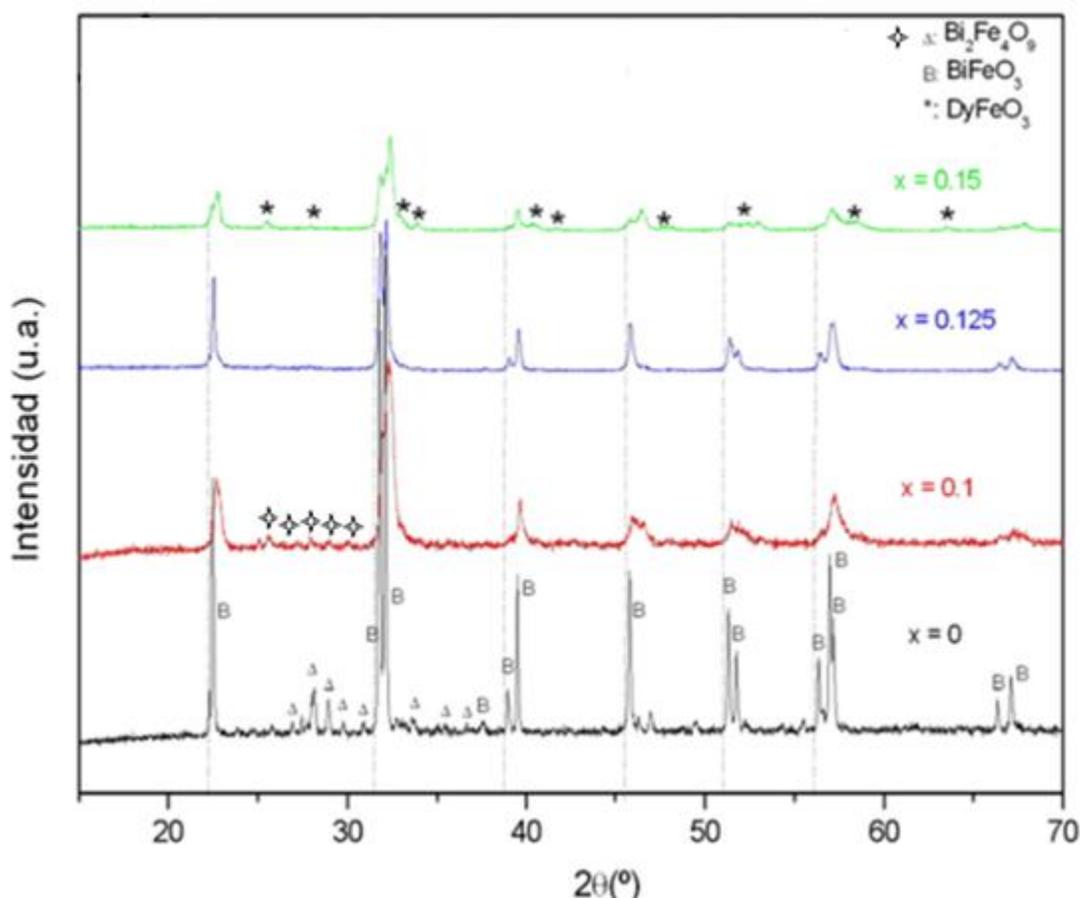
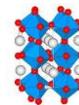


## II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

Una técnica de preparación convencional para obtener polvos de  $\text{BiFeO}_3$  y sus soluciones sólidas con  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$  es el *método cerámico* [1 - 5]. En el capítulo anterior se recalcó que los productos de reacción que se obtienen por este método pueden presentar fases secundarias como  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  y  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , ya que los polvos obtenidos se calcinan a temperaturas superiores a los  $800\text{ }^\circ\text{C}$  por más de 2 horas [6 - 12].

En este trabajo se desea encontrar un método de síntesis adecuado, que a comparación con el método cerámico, permita obtener polvos puros a menor temperatura y tiempo.

Antes de elegir un método, que dé como resultados las características antes señaladas, se sintetizaron por el método sol – gel, polvos de  $\text{BiFeO}_3$  y de las soluciones sólidas  $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0.1, 0.125$  y  $0.15$ ); para ello, se aplicó la metodología propuesta por Jong Ku Kim *et al* [18]. Los patrones de difracción de rayos x de estas composiciones (figura 2.1) revelaron la presencia de la fase  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  en polvos de  $\text{BiFeO}_3$  y de la composición  $\text{Bi}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{FeO}_3$ . En base a estos resultados se propuso como ruta de síntesis alterna el método de *Pechini modificado*, mediante el cual se sintetizaron polvos de  $\text{BiFeO}_3$  y de las soluciones sólidas  $\text{Bi}_{1-x}\text{RE}_x\text{FeO}_3$  ( $\text{RE} = \text{Dy}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ ),  $0.05 \leq x \leq 0.15$ .

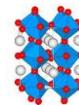


**Figura 2.1.** Patrón de difracción de rayos x de los polvos de la solución sólida  $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0, 0.1, 0.125, 0.15$ ) sintetizados por el métodos *sol-gel*.

### 2.1. Síntesis de polvos de $\text{BiFeO}_3$ y de las soluciones sólidas $\text{Bi}_{1-x}\text{RE}_x\text{FeO}_3$ por el método de Pechini modificado.

Se sintetizaron polvos de  $\text{BiFeO}_3$  y las siguientes soluciones sólidas:  $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0.05, 0.075, 0.1, 0.125$  y  $0.15$ ) y  $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0.1, 0.115, 0.125$  y  $0.15$ ).

Se usaron como precursores *nitrato de hierro (III) nohidratado* ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich 98+%, PM = 404 g/mol), *nitrato de bismuto (III) pentahidratado* ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , PM = 485.07g/mol, Sigma-Aldrich 98%), *nitrato de disprosio (III) pentahidratado* ( $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich 99.9%, PM = 438.59g/mol), *acetato de europio (III) monohidratado* ( $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3\text{Eu} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich 99.9%, PM = 329.1g/mol), *ácido cítrico monohidratado* ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich,

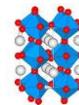


$\geq 99.5\%$ ,  $PM = 210.14\text{g/mol}$ ) y *etilenglicol* ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ , Sigma-Aldrich,  $\rho = 1.11\text{ g/mL}$ ,  $PM = 62.07\text{g/mol}$ ). Para las síntesis de polvos de  $\text{BiFeO}_3$  se prepararon dos disoluciones de la siguiente manera:

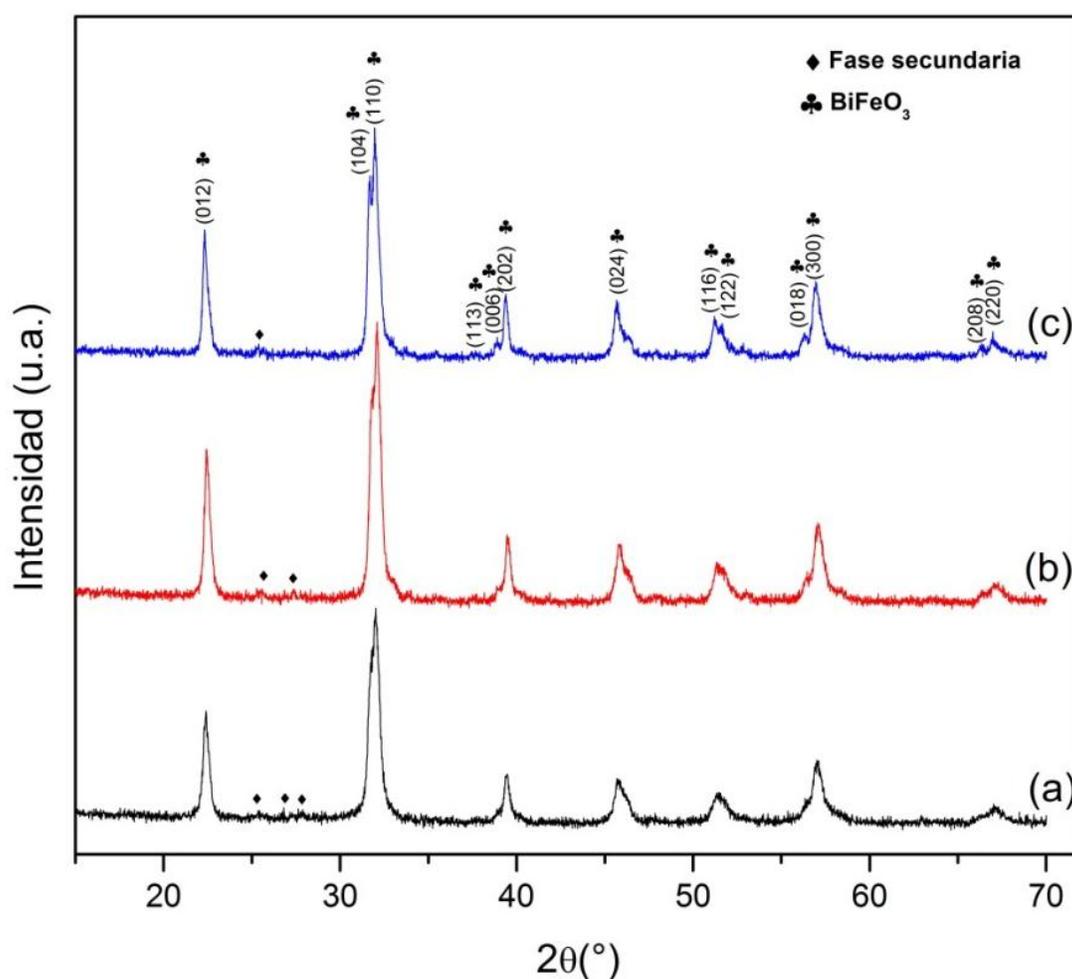
1. En un vaso de precipitados de 50 mL se mezcló nitrato de hierro, ácido cítrico y etilenglicol, en una relación molar 1:4:16 (nitrato de hierro: ácido cítrico: etilenglicol).
2. En otro vaso de precipitados de 50 mL se mezcló nitrato de bismuto, ácido cítrico y etilenglicol, con la misma relación molar que la disolución anterior.
3. Cada una de las disoluciones preparadas se colocan en una parrilla de calentamiento, en agitación constante, a una temperatura entre 50 y  $60^\circ\text{C}$ , hasta disolver por completo la sal metálica correspondiente y el ácido cítrico, en el volumen requerido de etilenglicol.
4. Las dos disoluciones, se mezclaron, y la disolución precursora final se transfirió a una caja Petri de 15 cm de diámetro, y se calentó a una temperatura entre 60 y  $70^\circ\text{C}$  por 48 horas aproximadamente, hasta observar la formación de una resina polimérica (formada a consecuencia de la evaporación del etilenglicol en el seno de la reacción).
5. La resina polimérica formada, se introdujo a una mufla (thermolyne 46100) a  $350^\circ\text{C}$  por 1 hora, para eliminar el etilenglicol que no reaccionó. Y finalmente, la resina carbonizada se molió en un mortero ágata, y los polvos se colocaron en una charola de alúmina para ser calcinados.

En la síntesis de las soluciones sólidas de  $\text{BiFeO}_3$  con  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$ , se siguió el mismo procedimiento descrito anteriormente, sólo que en este caso, se preparó una tercera disolución, constituida de la sal metálica de la tierra rara correspondiente, ácido cítrico y etilenglicol, en la misma relación molar (1:4:16).

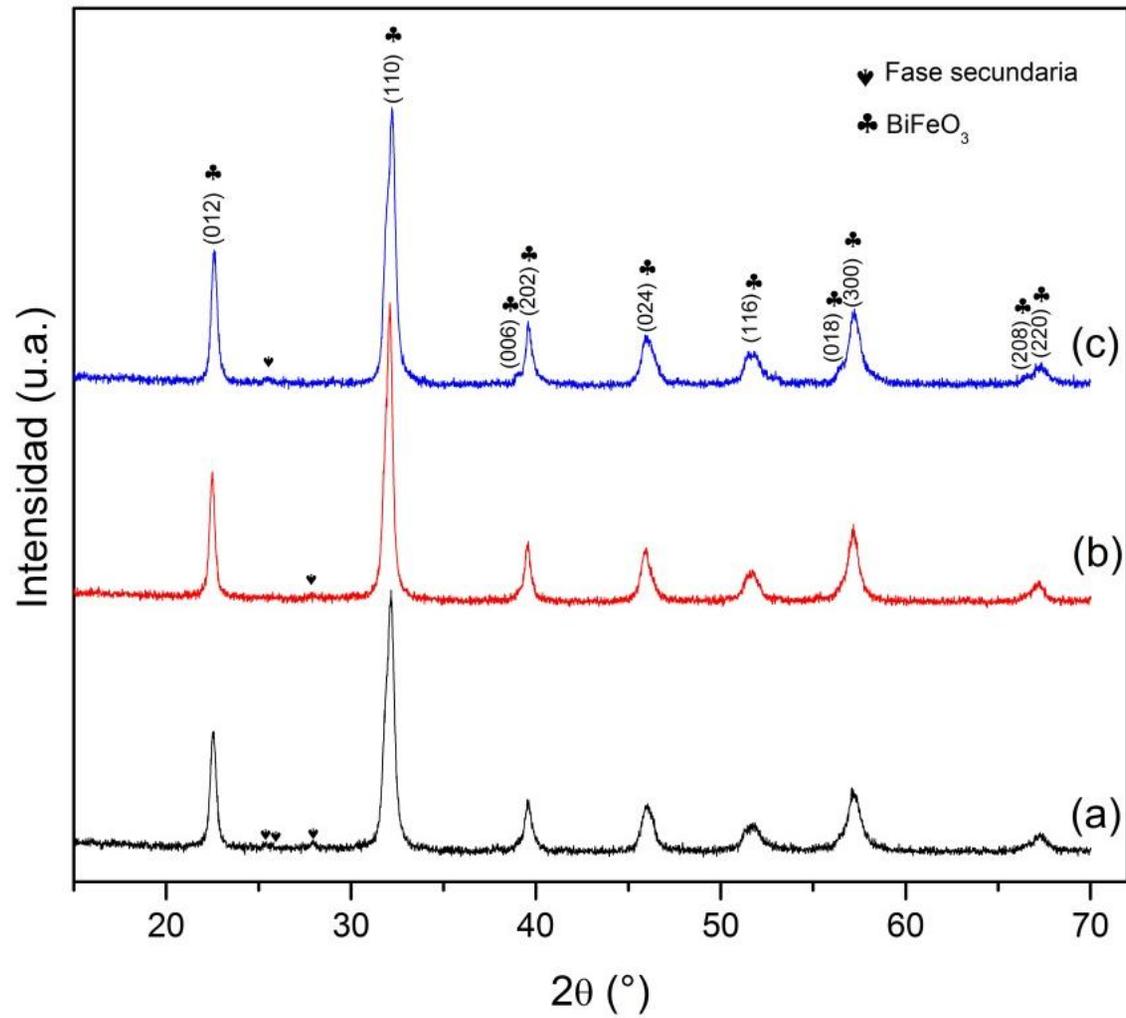
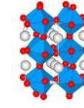
Para determinar el tratamiento térmico adecuado, que dé como resultado polvos con la menor cantidad de fases secundarias; se sintetizó previamente 1g de  $\text{BiFeO}_3$  y de las soluciones sólidas  $\text{Bi}_{0.9}\text{RE}_{0.1}\text{FeO}_3$  ( $\text{RE} = \text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$ ). Los polvos



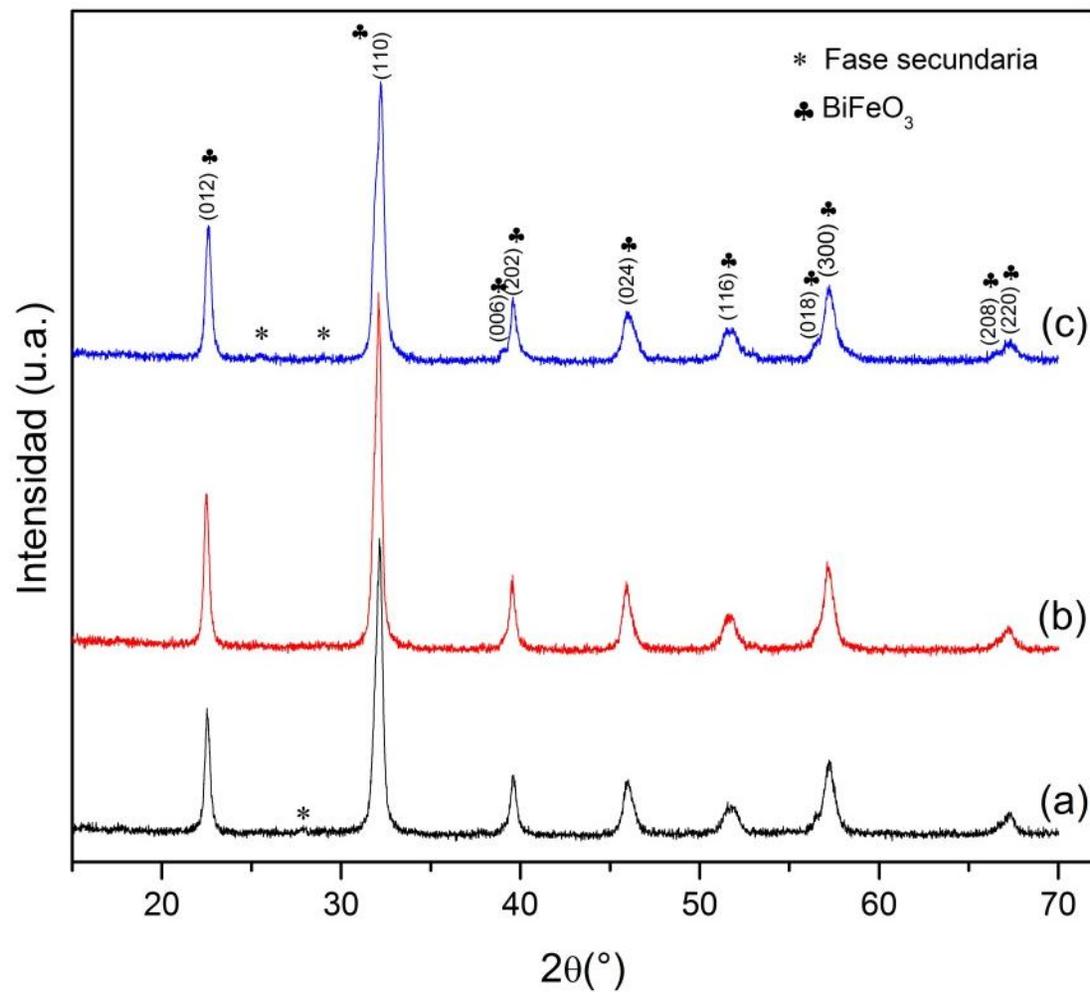
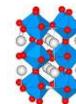
obtenidos en cada caso se calcinaron a 500, 550 y 600°C por 1 hora, y se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX). Las figuras 2.2, 2.3 y 2.4 muestran los resultados preliminares de DRX de cada uno de los polvos sintetizados. Estos resultados revelan que se obtiene la fase  $\text{BiFeO}_3$ , con la menor cantidad de fases secundarias, a 600°C; a 550°C para el caso de la solución sólida con  $\text{Eu}^{3+}$  y 550 o 600°C para el caso de la solución sólida con  $\text{Dy}^{3+}$ . En todos los polvos se calcinaron por 1 hora.



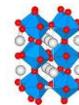
**Figura 2.2.** Resultados preliminares de difracción de rayos X de los polvos de  $\text{BiFeO}_3$  calcinados a 500°C (a), 550°C (b) y 600°C (c)



**Figura 2.3.** Resultados preliminares de difracción de rayos X de los polvos de la solución sólida Bi<sub>0.9</sub>Dy<sub>0.1</sub>FeO<sub>3</sub>, calcinados a 500°C (a), 550°C (b) y 600°C (c).



**Figura 2.4.** Resultados preliminares de Difracción de Rayos x de los polvos de la solución sólida Bi<sub>0.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>FeO<sub>3</sub>, calcinados a 500°C (a), 550°C (b) y 600°C (c).



## 2.2. Caracterización química, estructural y morfológica de los polvos sintetizados.

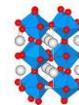
La identificación química, estructural y de las fases presentes en los polvos sintetizados, se determinó por difracción de rayos X (DRX); en un difractorómetro Bruker D8 Advance con radiación de  $\text{Cu } K\alpha$  1.54056 Å. Cada medición se realizó en un intervalo de  $15^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ , en el cual, aparecen las reflexiones principales características de la fase cristalina  $\text{BiFeO}_3$ . Las mediciones se llevaron a cabo a un voltaje de 30 KV y 40 mA, a un tamaño de paso de  $0.0166998^\circ$  y a una velocidad de rotación de la muestra de 30 rpm. El tiempo de análisis en todos los casos fue de 59 minutos.

La caracterización morfológica de los polvos se realizó en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JEOL JSM-7600F (FE-SEM), a un voltaje de aceleración de 5 KV. Los polvos fueron observados con un detector de electrones secundarios SEI (Secondary Electron Image).

## 2.3. Refinamiento estructural de las muestras sintetizadas.

Se refinaron las estructuras de cada una de las muestras sintetizadas por el método de Rietveld, con la finalidad de determinar los parámetros de red. El refinamiento se realizó en el software *FULLPROF*; se tomó como modelo, la celda romboédrica con grupo espacial  $R3c$  (No. 161) y parámetros de red a refinar, descritos para un sistema hexagonal:  $a = b \neq c$  y  $\alpha = \beta = 90^\circ$  y  $\gamma = 120^\circ$  [13].

Para lograr obtener un buen refinamiento estructural es necesario tener un patrón de difracción de rayos x experimental con un bajo nivel de fondo, y una alta resolución de las reflexiones características de la fase que se desea refinar [14]; para reunir estos requisitos, cada composición se analizó en rayos x por 11 horas 55 minutos, en un intervalo de  $15^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ ; cada medición se realizó a un tamaño de paso de  $0.0166998^\circ$  y a una velocidad de rotación de la muestra de 30 rpm, con un voltaje de 30 KV y 30 mA.



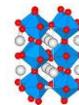
#### 2.4. Determinación de la densidad experimental de los polvos obtenidos.

La densidad de los polvos se midió mediante *Picnometría* [15], se utilizó como líquido de desplazamiento *tetracloruro de carbono* ( $\text{CCl}_4$ , grado espectroscópico, con  $\text{PM} = 153.82 \text{ g/mol}$  y  $d = 1.584 \text{ g/cm}^3$ ) y una cantidad de polvo cerámico mayor a 1g, para obtener una mayor exactitud. Se usó un picnómetro de 25 mL y cada una de las determinaciones se realizó por triplicado. El promedio de éstas, corresponde a la densidad final del polvo.

A continuación se describe el procedimiento, mediante el cual, se llevaron a cabo cada una de las mediciones.

- 1.- Se pesó el picnómetro limpio, vacío, seco y con tapa, hasta obtener un peso constante.
- 2.- El picnómetro se llenó con tetracloruro de carbono ( $\text{CCl}_4$ ) hasta el esmerilado, se tapó y pesó varias veces hasta obtener un peso constante.
- 3.- El polvo, previo a las mediciones, se molió en un mortero ágata y se colocó cuidadosamente dentro del picnómetro, éste se tapó, y pesó nuevamente hasta obtener un peso constante.
- 4.- El picnómetro con el polvo, se llenó con tetracloruro de carbono aproximadamente a la mitad, y se colocó en un desecador al vacío para eliminar las burbujas de aire dentro del polvo. El picnómetro fue retirado del desecador hasta cesar el burbujeo.
- 5.- El picnómetro nuevamente se llenó hasta el esmerilado, se tapó y pesó hasta obtener un peso constante. Finalmente, la densidad se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\rho_s = \rho_{\text{CCl}_4} m_s / (m_l + m_s + m_{ps}) \dots\dots\dots (3)$$



Dónde:

$\rho_s$  es la densidad del polvo.

$\rho_{CCl_4}$  es la densidad del tetracloruro de carbono, a la temperatura a la cual se efectuó la medición de densidad.

$m_s$  es la masa del sólido.

$m_l$  es la masa del líquido obtenido de la calibración del picnómetro.

$m_{ps}$  es la masa de la muestra, después de haberla introducido al desecador.

## 2.5. Determinación de los ciclos de histéresis ferromagnéticos de los polvos sintetizados.

El comportamiento magnético de los polvos sintetizados se determinó por magnetometría de muestra vibrante (VSM por sus siglas en inglés).

Las curvas de histéresis se midieron a temperatura ambiente en un magnetómetro LDJ9600 y se aplicó un campo máximo sobre los polvos de 10 KOe.

Antes de comenzar las mediciones, el polvo es introducido cuidadosamente en un portamuestras cilíndrico. Para evitar que el polvo salga del portamuestras, se colocó un trozo de algodón sobre él. Posteriormente, el portamuestras es sujetado a uno de los extremos de una varilla, la cual se coloca entre dos bobinas que proporcionan el campo magnético a la muestra, y finalmente, ésta se hace oscilar mediante un motor ubicado en la parte superior del magnetómetro. La muestra magnetizada oscilante induce a su vez un voltaje que puede ser registrado y procesado para conocer información acerca de la magnetización de la muestra, dicho voltaje es proporcional a la magnetización de ésta.

Un diagrama esquemático del sistema de medición se muestra en la figura 2.5.

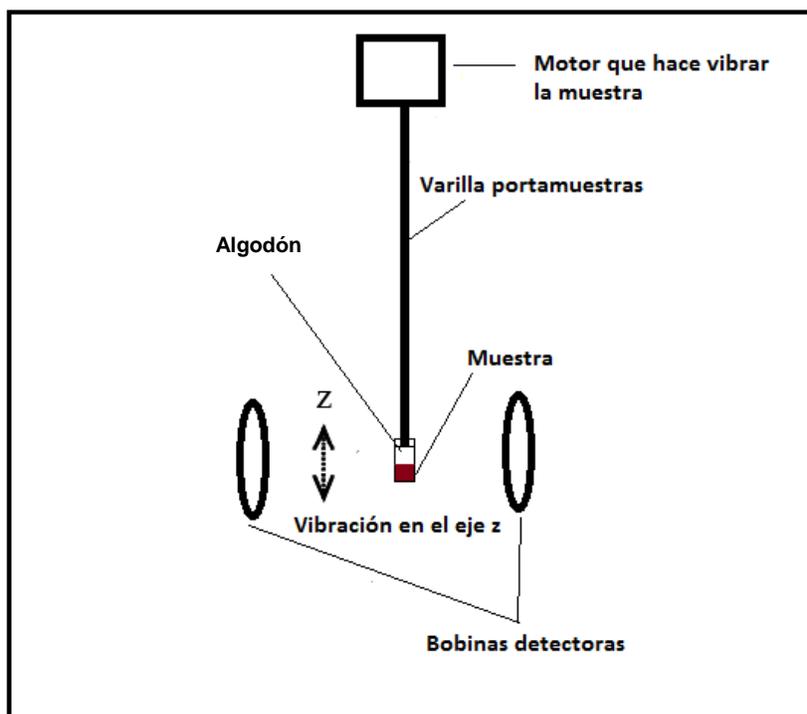
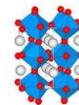
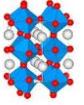


Figura 2.5. Sistema de Vibración en el VSM.

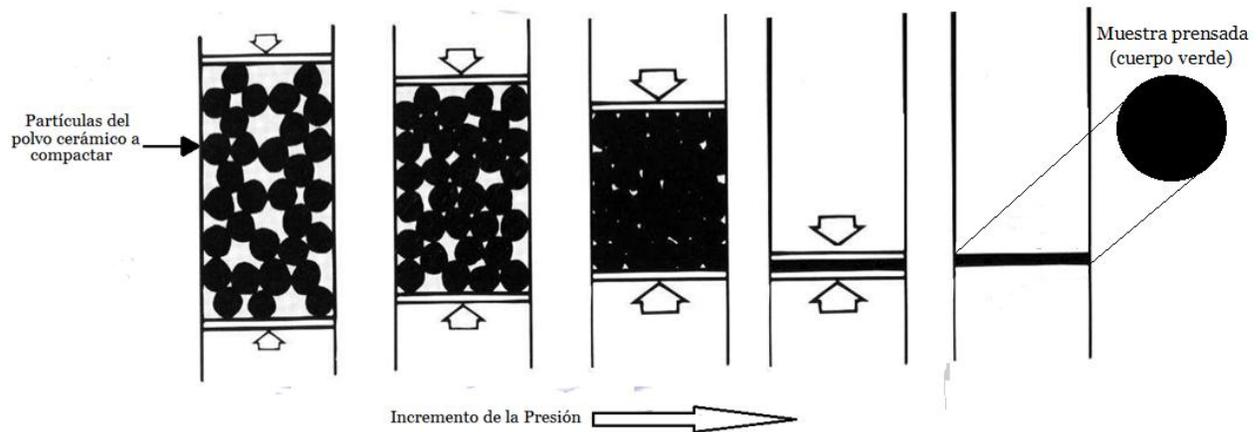
## 2.6. Sinterización de los polvos obtenidos y determinación de la densidad de las pastillas sinterizadas.

El proceso de *sinterización* es uno de los pasos más importantes en la fabricación de cerámicas avanzadas que se realiza con el objeto de obtener cerámicas de alta densidad para producir una microestructura con las propiedades requeridas para su aplicación. Existen diferentes variables que afectan el proceso tales como tamaño de partícula, temperatura, tiempo de sinterización y presión aplicada sobre los polvos a sinterizar [16].

Antes de sinterizar, cada uno de los polvos se molió en un mortero ágata y se colocó dentro de un dado de 13 mm de diámetro, posteriormente, se aplicó una presión de 5 toneladas sobre el dado con una prensa (Osyma).



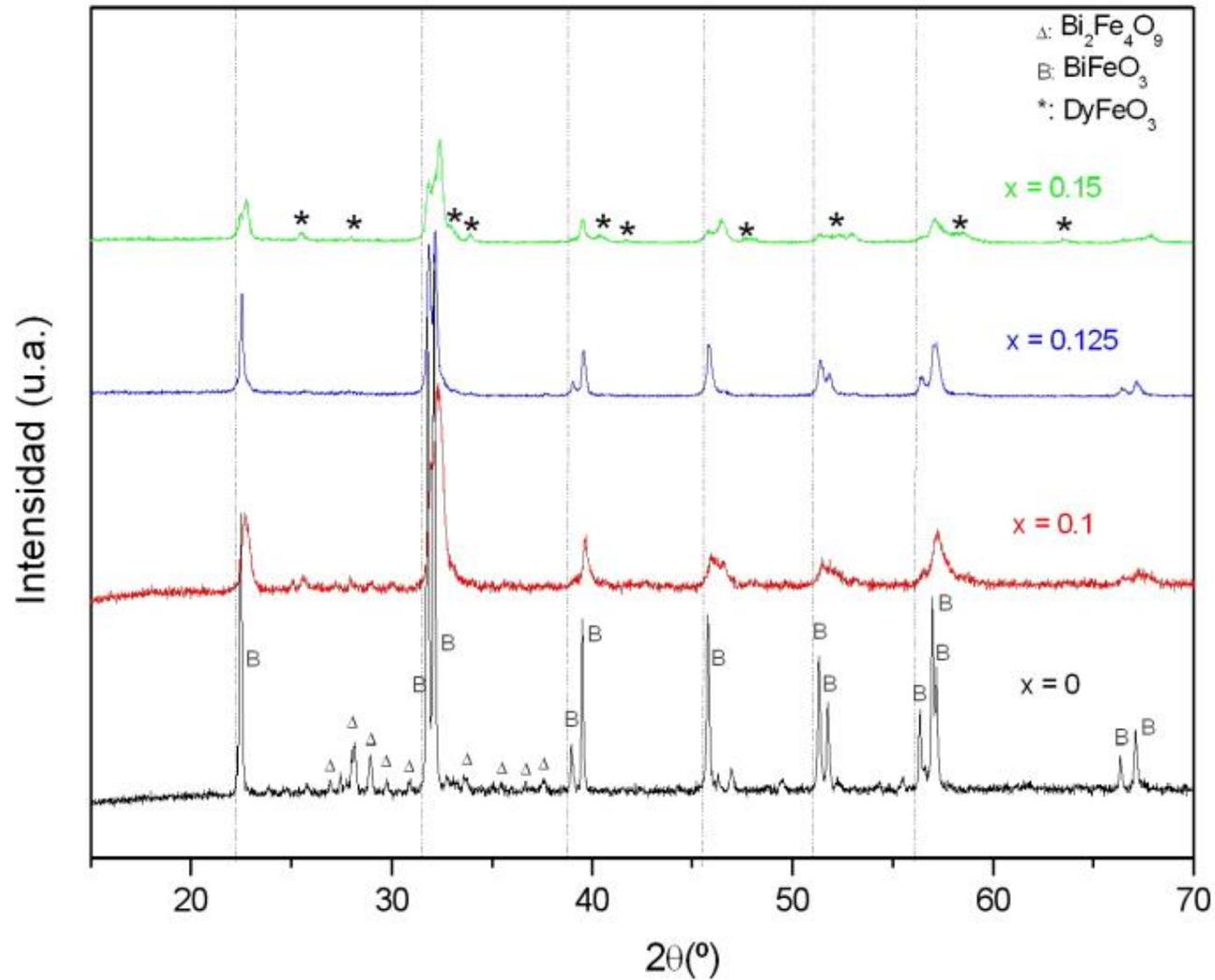
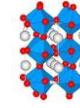
La presión aplicada a los polvos, promueve que las partículas que lo constituyen se compacten, para que durante el proceso de sinterización haya difusión de materia y eliminación de la porosidad. La figura 2.6 muestra un diagrama que describe el proceso de compactación de polvos.



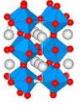
**Figura 2.6.** Proceso de compactación de polvos [17].

Se sinterizaron pastillas de la solución sólida  $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0.1, 0.125, 0.15$ ); la primera y la última composición a  $800^\circ\text{C}$  por 1 hora, y la restante a  $775^\circ\text{C}$  por 1 hora. La figura 2.7 muestra los resultados preliminares de difracción de rayos x obtenidos para las tres pastillas sinterizadas.

Una muestra sinterizada no debe presentar fases secundarias, ya que éstas pueden tener efectos perjudiciales sobre las propiedades del material. De esta manera, y en base a los resultados mostrados en la figura 2.7; la temperatura de sinterización a la cual se obtiene una muestra con la menor cantidad de fases secundarias es a  $775^\circ\text{C}$  por 1 hora; por lo tanto, todas las muestras se sinterizaron a esa temperatura y tiempo.



**Figura 2.7.** Patrón de DRX de las pastillas de la solución sólida  $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0.1, 0.125$  y  $0.15$ ), sinterizadas a  $800^\circ\text{C}$ ,  $775^\circ\text{C}$  y  $800^\circ\text{C}$  respectivamente.



La caracterización estructural, química y morfológica, se llevó a cabo de la misma manera que para los polvos, sólo que en este caso, las pastillas sinterizadas fueron observadas en MEB a un voltaje de aceleración de 10 KV y con un detector de electrones retrodispersados LABE (Low Angle Backscatter Electron detector). Para determinar el grado de porosidad de las muestras, se realizaron mediciones de densidad. A continuación se describen la serie de pasos llevados a cabo para realizar dichas determinaciones:

1. Se pesó la pastilla sinterizada (a ésta pesada se le denominó peso en aire).
2. La pastilla se colocó en una canastilla (la cual se encuentra sumergida en agua) cuidadosamente, para evitar la formación de burbujas de aire. La pastilla se dejó sumergida durante 30 minutos para permitir el paso del agua a través de los poros (si es que los hubiera). Después de transcurridos los 30 minutos, se tomó la lectura del peso (a esta pesada se le denominó peso en agua).
3. Finalmente, la pastilla se retiró de la canastilla y se introdujo a una mufla Thermolyne 7500 por 30 minutos a 100°C, para eliminar las moléculas de agua.

Una vez seca la pastilla, se repitió el procedimiento antes descrito dos veces más y se calculó la densidad mediante la ecuación (4), el promedio de las tres determinaciones corresponde a la densidad final.

$$\rho = P_{aire} - (0.00129 * P_{H_2O}) / (P_{aire} - P_{H_2O}) \dots \dots \dots (4)$$

Dónde:

$\rho$  es la densidad de la pastilla sinterizada

$P_{aire}$  es el peso de la pastilla sinterizada

$P_{H_2O}$  es el peso de la pastilla sinterizada sumergida en agua

La figura 2.8 presenta un diagrama de flujo experimental que incluye todas las etapas del procesamiento.

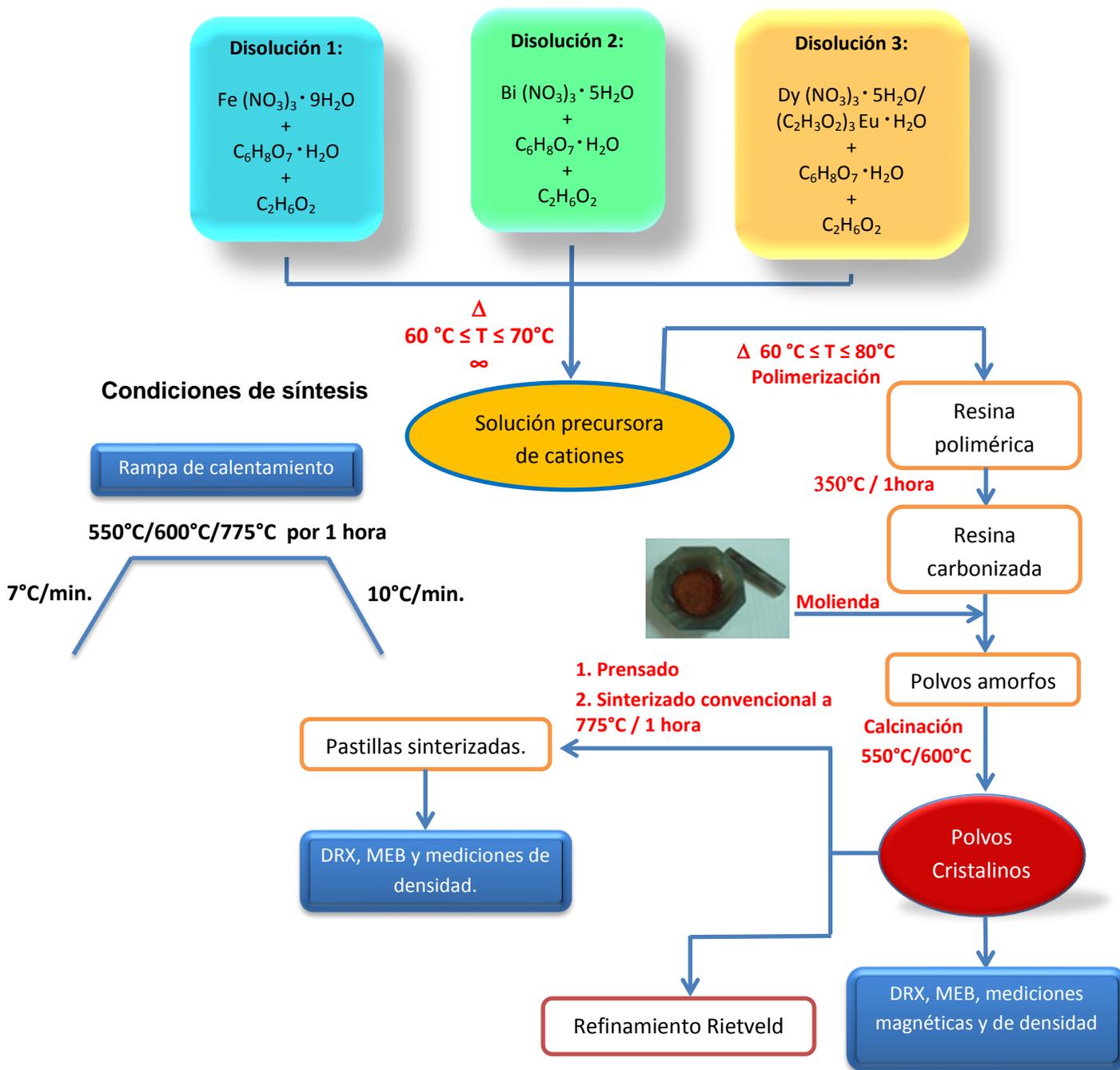
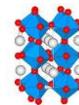
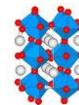
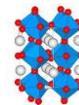


Figura 2.8. Diagrama de flujo experimental.



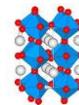
## Referencias.

- [1] Nalwa, K. S.; Garg, A.; Upadhyaya, A. *Characterization of multiferroic BiFeO<sub>3</sub> ceramics synthesized by solid - state reaction method*. Department of Materials and Metallurgical Engineering Indian Institute of Technology. Kanpur, 2007.
- [2] Silawongsawat, C.; Chandarak, S.; Sareein, T.; Ngamjarurojana, A.; Maensiri, S.; Laoratanakul, P.; Ananta, S.; Yimnirun, R. *Effect of Calcination Conditions and characterization of BiFeO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> Powders synthesized by a Solid - State Reaction*. Advanced Materials Research, Smart Materials. 2008, Vol. 55 - 57, 237-240.
- [3] Nalwa, K. S.; Garg, A.; Upadhyaya, A. *Solid – State synthesis and characterization of multiferroic BiFeO<sub>3</sub> ceramics*. Journal of Engineering and Materials Sciences. 2009, Vol. 15, 91 - 94.
- [4] Yingbang, Y.; Wenchao, L.; Yukkwan, C.; Chiwah, L.; Cheeleung, M. *Studies of Rare-Earth-Doped BiFeO<sub>3</sub> Ceramics*. International Journal of Applied Ceramic Technology. 2011, Vol. 8, 1246 – 1253.
- [5] Yubin, L.; Jun, Y.; Jianjun, L.; Chaodan, Z.; Yunyi, W.; Yuan, Z.; Meng, W.; Yunbo, W. *Influence of Dy-doping on ferroelectric and dielectric properties in Bi<sub>1.052x</sub>Dy<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> ceramics*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2011, Vol. 22, 323 – 327.
- [6] Sverre, M.; Selbach, M.; Einarsrud, T. T.; Grande, T. *Synthesis of BiFeO<sub>3</sub> by wet Chemical Methods*. Journal of the American Ceramic Society. 2007, Vol. 90, 3430 – 3434.
- [7] Xuehang, W.; Wenwei, W.; Xuemin, C.; Sen, L. *Preparation of nanocrystalline BiFeO<sub>3</sub> via a simple and novel method and its kinetics of crystallization*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2012, Vol. 107, 625 – 632.
- [8] Bhole, C.; Patil, S.; Rewatkar, K. *Synthesis and Characterizations of BiFeO<sub>3</sub> Ceramics by Solid State Method*, IJCA Proceedings on International Conference on Benchmarks in Engineering Science and Technology. Published by Foundation of Computer Science: New York, USA; 2012, pp. 1 – 3.
- [9] Achenbach, G. D.; James, W. J.; Gerson, R. *Preparation of single – phase polycrystalline BiFeO<sub>3</sub>*. Journal American Ceramic Society. 1967, Vol. 50, 437.
- [10] Filipev, V. S.; Smolyaninov, N. P.; Fesenko, E. G.; Belyeav, I. N. *Preparation and Lattice Parameters of BiFeO<sub>3</sub>*. Kristallografiya. 1960, Vol. 5, 958.
- [11] Achenbach, G. D.; James, W. J.; Gerson, R. *Preparation of Single - Phase Polycrystalline BiFeO<sub>3</sub>*. Journal American Ceramic Society. 1967, Vol. 8, 437.
- [12] Fruth, V.; Berger, D.; Matei, C.; Ianculescu, A.; Pompa, M.; Tenea, E.; Zaharescu, M. *Preparation and Characterization of BiFeO<sub>3</sub> Nanopowders*. Journal Physics. 2005, Vol. 12, 87 - 11.
- [13] Reyes A.; De la Vega, C.; Fuentes, Ma. E.; Fuentes, L. *BiFeO<sub>3</sub>: Synchrotron radiation structure refinement and magnetoelectric geometry*. Journal of the European Ceramic Society. 2007, Vol. 27, 3709 – 3711.



- [14] Cobas, Luis. *Análisis de Minerales y el Método de Rietveld*. Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C., Chihuahua. Instituto de Cibernética, Matemáticas y Física. Sociedad Mexicana de Cristalografía, A. C. La Habana: México D. F., 1998, pp. 100 – 101.
- [15] Román, C. *Manual de Prácticas del Laboratorio de Química de Materiales*; Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México., 2010.
- [16] Rahaman, M. N. *Ceramic Processing and Sintering*. Taylor and Francis: Japan, 2005, pp. 425 – 429.
- [17] [http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/tecnologia-de-polvos/material-de-clase/1/4.La\\_compactacion\\_uniaxialx.pdf](http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/tecnologia-de-polvos/material-de-clase/1/4.La_compactacion_uniaxialx.pdf) (Fecha de consulta 20 de Febrero de 2013).
- [18] Jong, K. K.; Sang S. K.; Won, J. K. *Sol – gel synthesis and properties of multiferroic BiFeO<sub>3</sub>*. Materials Letters. 2005, Vol. 59, 4006 – 4009.





## III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

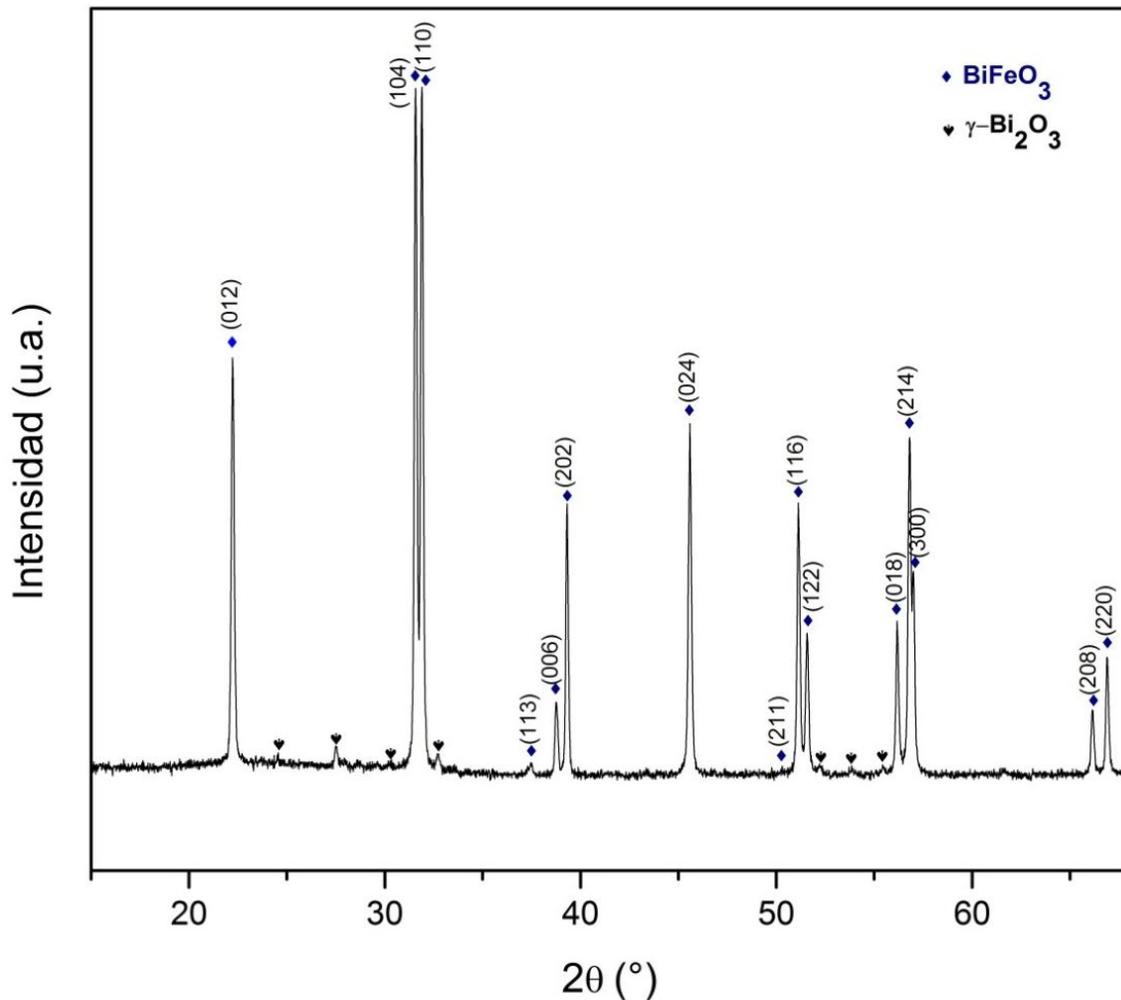
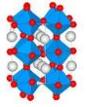
### 3.1. Óxido de hierro y bismuto, $\text{BiFeO}_3$ .

#### 3.1.1. Resultados de difracción de rayos x y refinamiento Rietveld.

De acuerdo a los resultados preliminares, los patrones de difracción de rayos x de polvos de  $\text{BiFeO}_3$  calcinados a 500, 550 y 600°C, revelaron que a 600°C por 1 hora se obtienen polvos con la menor cantidad de fases secundarias. Bajo estas condiciones se obtuvo, nuevamente, 1g de este compuesto; los polvos se calcinaron extendidos sobre la superficie de una placa de alúmina, con el objeto de optimizar la oxigenación de los mismos e inducir la eliminación de materia orgánica a menor temperatura y mayor velocidad [1]. Todos los polvos sintetizados se calcinaron siguiendo este procedimiento.

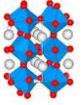
La figura 3.1 muestra el patrón de difracción de rayos x de polvos de  $\text{BiFeO}_3$  calcinados a 600°C por 1 hora, donde se observan reflexiones correspondientes a la fase  $\text{BiFeO}_3$  (PDF No. **01-071-2494**), que cristalizó en una estructura tipo perovskita romboédrica con grupo espacial  $R3c$  (No. 161); y reflexiones de muy baja intensidad que corresponden a la fase  $\gamma$  -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (PDF No. **00-045-1344**), la cual presenta una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo, con grupo espacial  $I23$  (No. 197).

En base a estos resultados, se observa que puede obtenerse la fase  $\text{BiFeO}_3$  a menor temperatura y tiempo que por el método cerámico. Estudios realizados por Filipev y sus colaboradores [2], determinaron que a 600°C se obtiene la máxima concentración de  $\text{BiFeO}_3$ . Por su parte, M. I. Morozov [3], observó que a 300°C comienza a formarse la fase  $\gamma$  -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , hasta obtener su máxima concentración a 500°C. Esto explica la presencia de estas fases en el producto de reacción.



**Figura 3.1.** Patrón de difracción de rayos x de polvos de  $\text{BiFeO}_3$  calcinados a  $600^\circ\text{C}$  por 1 hora, obtenidos por el método de *Pechini modificado*.

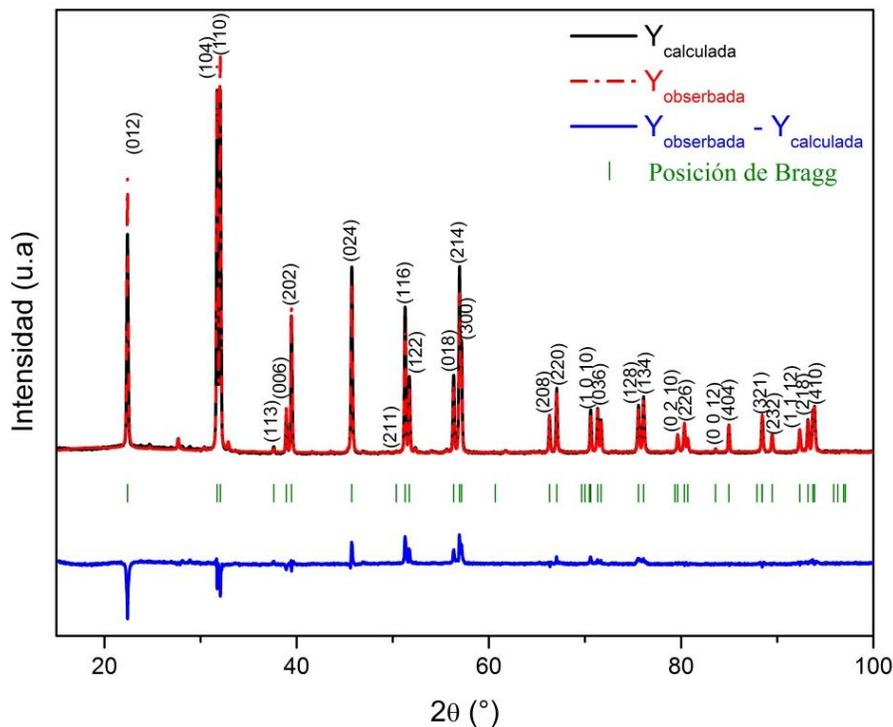
Los máximos de difracción de la fase principal ( $\text{BiFeO}_3$ ) son afilados y angostos. La anchura de un máximo de difracción se encuentra estrechamente relacionada con el tamaño de partícula, de tal manera que reflexiones angostas corresponden a tamaños de partícula grande, como en este caso; y reflexiones anchas a tamaños de partícula pequeño [4]. El tamaño promedio de partícula de los polvos sintetizados de  $\text{BiFeO}_3$ , se midió directamente en la micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido, posteriormente se presentará el resultado de tal determinación, así como la micrografía correspondiente.



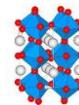
Con el objeto de determinar los parámetros de la red cristalina de la fase  $\text{BiFeO}_3$ , se refinó su estructura por el método de refinamiento Rietveld, para ello, se utilizó el software *fullprof* y se tomó como modelo la celda hexagonal con grupo espacial  $R3c$  y parámetros de red  $a = b = 5.5876 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.867 \text{ \AA}$  y  $\alpha = \beta = 90^\circ$  y  $\gamma = 120^\circ$ , los cuales fueron tomados directamente de la tarjeta PDF para iniciar el refinamiento. La tabla 3.1 muestra los resultados obtenidos del análisis estructural (los números entre paréntesis representan la incertidumbre asignada al parámetro refinado), y el ajuste de los datos se presenta en la figura 3.2.

**Tabla 3.1.** Parámetros estructurales del  $\text{BiFeO}_3$ , informados y obtenidos por refinamiento Rietveld.

	Informado	Refinamiento Rietveld
$a = b \text{ (\AA)}$	5.5876	5.5780 ( $\pm 0.00006$ )
$c \text{ (\AA)}$	13.867	13.8691 ( $\pm 0.00015$ )
Volumen ( $\text{\AA}^3$ )	374.94	373.716 ( $\pm 0.007$ )
$R_{wp}$	-----	15.1



**Figura 3.2.** Diferencia entre el patrón de difracción calculado y refinado de la fase  $\text{BiFeO}_3$ .

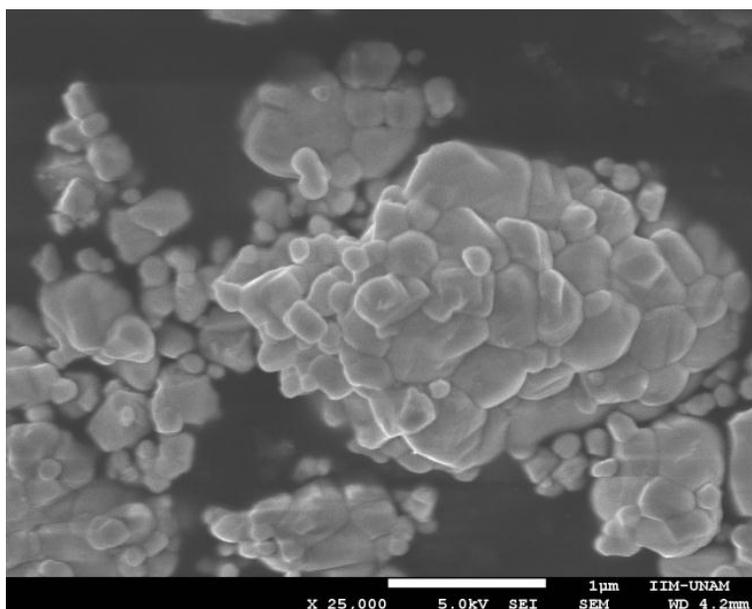


Los parámetros estructurales de la fase  $\text{BiFeO}_3$  obtenidos por refinamiento Rietveld, presentaron una mínima diferencia con respecto a los informados en la literatura, ya que se logró obtener un buen ajuste entre el patrón calculado y el observado.

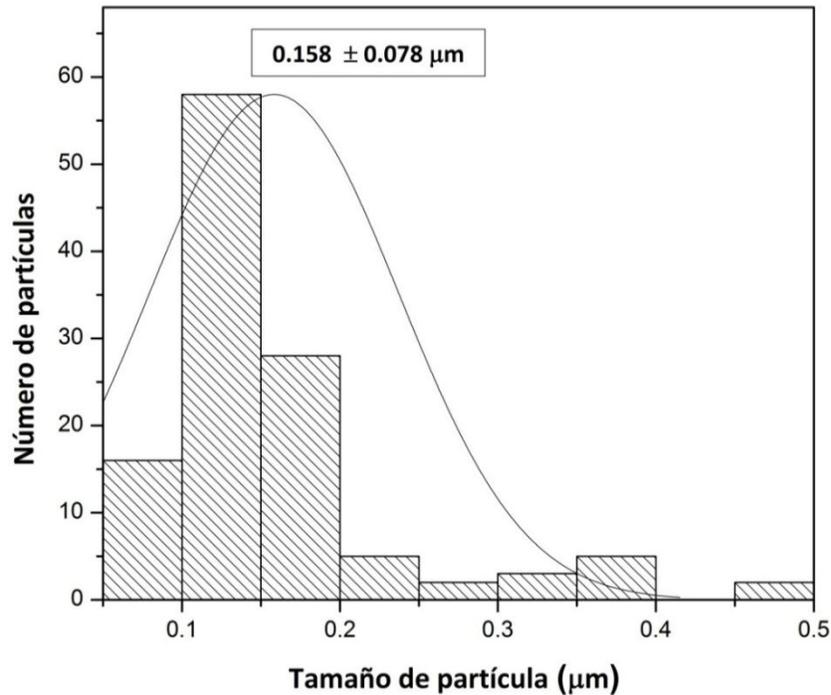
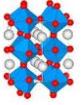
### 3.1.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB) y densidad de polvos.

La figura 3.3 muestra la micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido (MEB) de los polvos de  $\text{BiFeO}_3$  calcinados a  $600^\circ\text{C}$  por 1 hora; en ella se observan aglomerados de partículas de diferente tamaño, los cuales impiden visualizar la morfología que adoptan las partículas; sin embargo, existen algunas aisladas que permiten determinar una morfología esférica.

El tamaño promedio de partícula se midió directamente en la micrografía obtenida por MEB (figura 3.3) mediante el software *ImageJ*. La distribución del tamaño de partícula en el polvo está representado en el histograma de la figura 3.4; la media de la normal, proporciona un diámetro promedio de partícula de  $0.158 (\pm 0.078) \mu\text{m}$ .



**Figura 3.3.** Imagen de MEB de los polvos de  $\text{BiFeO}_3$  calcinados a  $600^\circ\text{C}$  por 1 hora.



**Figura 3.4.** Distribución del tamaño de partícula de los polvos de  $\text{BiFeO}_3$  sintetizados por el método de *Pechini Modificado*.

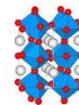
A partir de los datos obtenidos por refinamiento Rietveld, se calculó la densidad mediante la ecuación 5.

$$D_x = \frac{P.M * Z * 1.66}{V_{celda}} \quad (5)$$

Donde  $D_x$  es la densidad del material en estudio en  $\text{g/cm}^3$ ; **P.M.** es el peso molecular de la fase  $\text{BiFeO}_3$ ; **Z** es el número de unidades formulares por celda, en este caso  $Z = 6$  y **V** es el volumen de la celda en  $\text{Å}^3$ , obtenido a partir de los parámetros de red *a* y *c* refinados por el método de Rietveld.

La densidad que se obtuvo al utilizar la ecuación (5) fue de  $8.3373 \text{ g/cm}^3$ , si se compara este valor con el de la tarjeta PDF para este compuesto ( $8.313 \text{ g/cm}^3$ ), existe una diferencia mínima del 0.29% entre ambos valores.

La densidad experimental de los polvos fue de  $8.208 \pm 0.0035 \text{ g/cm}^3$ , obteniéndose una diferencia del 1.56% con respecto a la densidad calculada



(8.3373 g/cm<sup>3</sup>) y 1.27% con respecto a la densidad informada en la tarjeta PDF. Estos resultados confirman que los parámetros de red obtenidos mediante el refinamiento Rietveld corresponden a la fase BiFeO<sub>3</sub>.

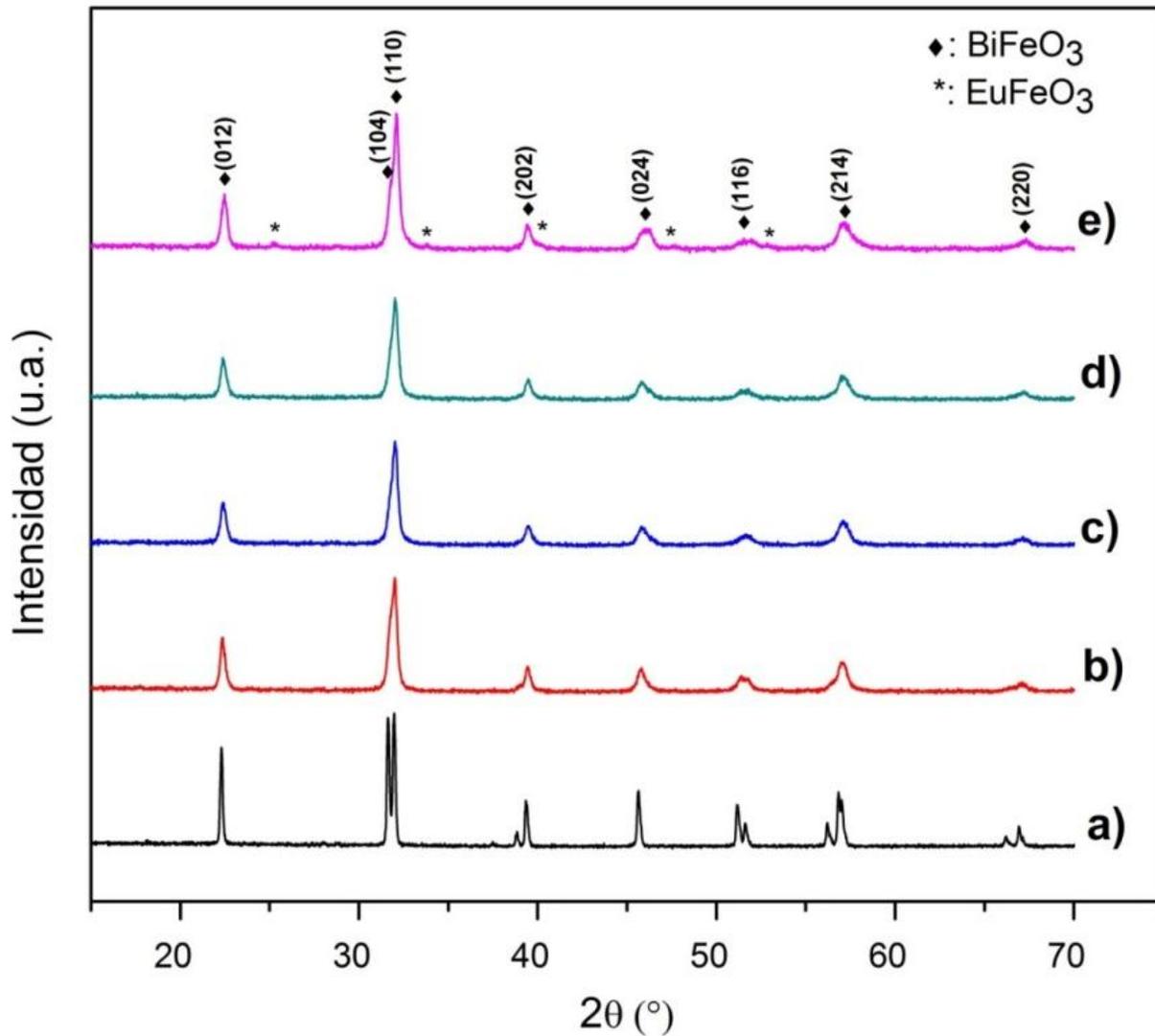
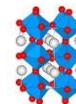
Las partículas aglomeradas, presentan gran cantidad de poros, en donde siempre queda algo de aire atrapado, esto explica por qué se obtiene una densidad experimental menor a la calculada e informada en la tarjeta PDF.

## 3.2. BiFeO<sub>3</sub> es solución sólida con Dy<sup>3+</sup> y Eu<sup>3+</sup>.

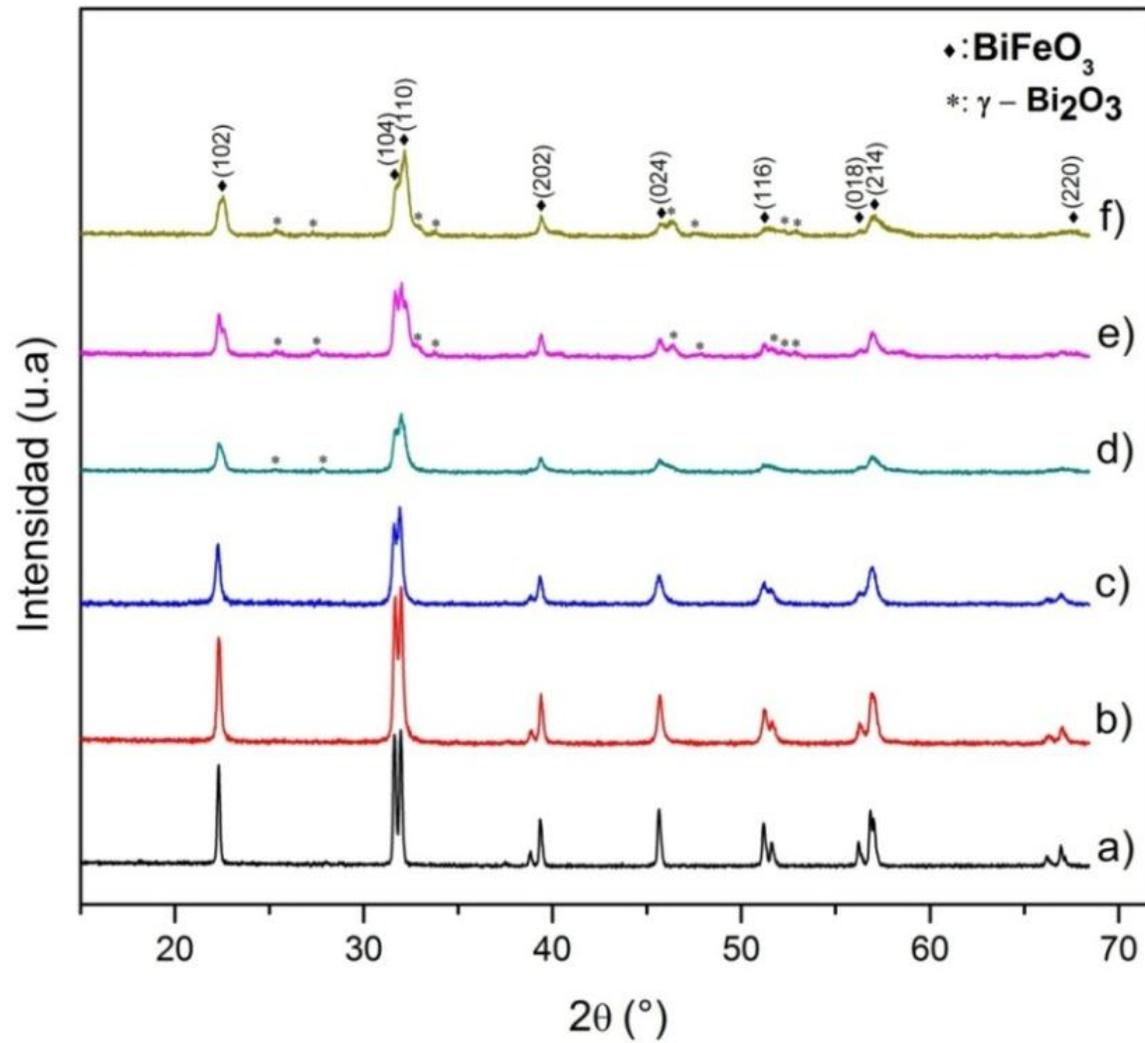
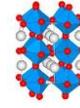
### 3.2.1. Resultados de difracción de rayos x de polvos de las soluciones sólidas: Bi<sub>1-x</sub>RE<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> (RE = Dy<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>).

De acuerdo a los resultados preliminares, se determinó que al calcinar polvos de una solución sólida de BiFeO<sub>3</sub> con europio y disprosio a 550°C y 600°C por 1 hora respectivamente, se obtiene la menor cantidad de fases secundarias, por lo tanto, los polvos de las soluciones sólidas Bi<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> (x = 0.1, 0.115, 0.125 y 0.15) y Bi<sub>1-x</sub>Dy<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> (x = 0.05, 0.075, 0.1, 0.125 y 0.15), se calcinaron a estas condiciones. La figura 3.5 y 3.6, muestran los patrones de difracción de rayos x. Los índices de Miller (hkl), se presentan en la parte superior de las reflexiones correspondientes a la fase cristalina BiFeO<sub>3</sub> en ambas figuras.

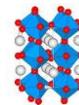
Estos resultados revelan que a todas las composiciones, el BiFeO<sub>3</sub> forma una solución sólida con Dy<sup>3+</sup> y Eu<sup>3+</sup>, ya que que en el intervalo de composiciones de europio 0.1 ≤ x ≤ 0.125 y de disprosio 0.1 ≤ x ≤ 0.07 se obtiene la fase única BiFeO<sub>3</sub>. De acuerdo a la figura 3.5, se determina que el intervalo de solubilidad del Eu<sup>3+</sup> en el BiFeO<sub>3</sub> se encuentra a 0 < x < 0.15, debido a que a x = 0.15 aparece la fase EuFeO<sub>3</sub> (PDF No. **00-047-0066**) que presenta una estructura cristalina ortorrómbica y grupo espacial *Pbnm* (No. 62). Esta fase secundaria también fue observada por Jian Liu y sus colaboradores [5], en polvos de BiFeO<sub>3</sub> sintetizados por el método sol – gel, con la misma concentración de europio; por lo que los resultados obtenidos son consistentes con lo que se informa en la literatura.



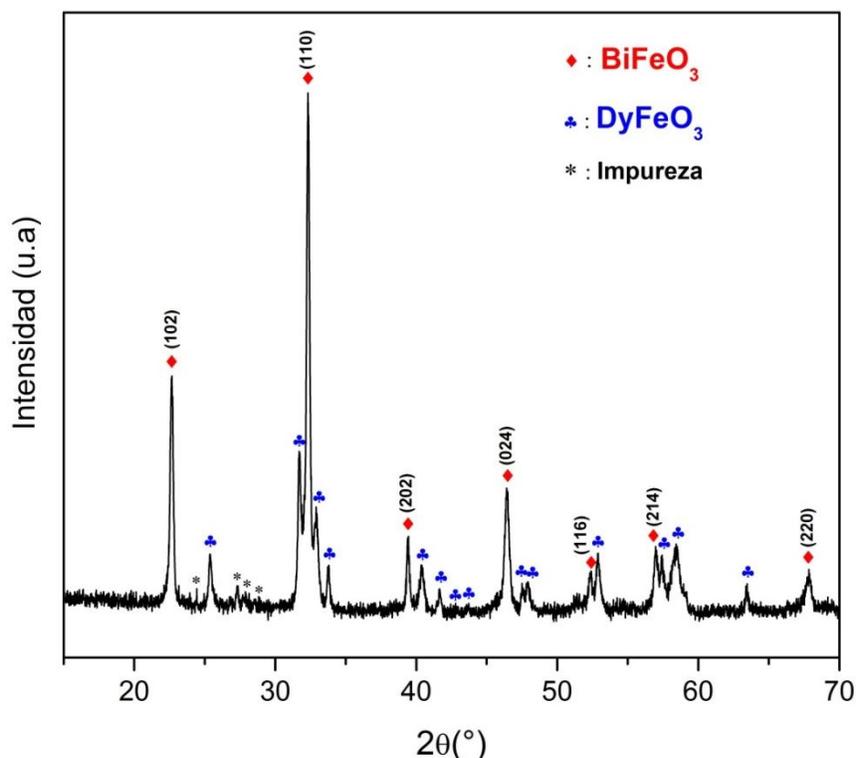
**Figura 3.5.** Patrones de difracción de rayos x de la solución sólida:  $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ , **a)**  $x = 0$ , **b)**  $x = 0.1$ , **c)**  $x = 0.115$ , **d)**  $x = 0.125$  y **e)**  $x = 0.15$ .



**Figura 3.6.** Patrones de difracción de rayos x de la solución sólida: Bi<sub>1-x</sub>Dy<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>, **a)** x = 0, **b)** x = 0.05, **c)** x = 0.075, **d)** x = 0.1 y **e)** x = 0.125 y **f)** x = 0.15.



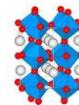
Para el caso de las soluciones sólidas con  $\text{Dy}^{3+}$  (figura 3.6), a una composición  $x \geq 0.1$  aparece la fase secundaria  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (PDF No. **00-045-1344**). La solubilidad de este catión en el  $\text{BiFeO}_3$  se encuentra en el intervalo  $0 < x < 0.2$ , ya que a una composición  $x = 0.2$  aparece la fase secundaria  $\text{DyFeO}_3$ , la cual presenta una estructura ortorrómbica (PDF No. **00-047-0069**) (Figura 3.7).



**Figura 3.7.** Patrón de difracción de rayos x de los polvos de la solución sólida  $\text{Bi}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{FeO}_3$ , calcinados a  $600^\circ\text{C}$  por 1 hora.

Así mismo, se observa de manera generalizada, en los patrones de difracción de rayos x, que cuando se incrementa la concentración de  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$ , los máximos de difracción tienden a volverse más anchos y menos intensos, a comparación de aquellos que corresponden a la muestra  $\text{BiFeO}_3$ ; llegando a un punto en el cual, el par de reflexiones con índices de Miller: (104), (110); (006), (202); (116), (122) y (018), (214) se sobreponen.

En el caso de las soluciones sólidas con  $\text{Dy}^{3+}$ , las reflexiones con índices de Miller (208) y (220) tienden a desaparecer cuando se incrementa la cantidad de este

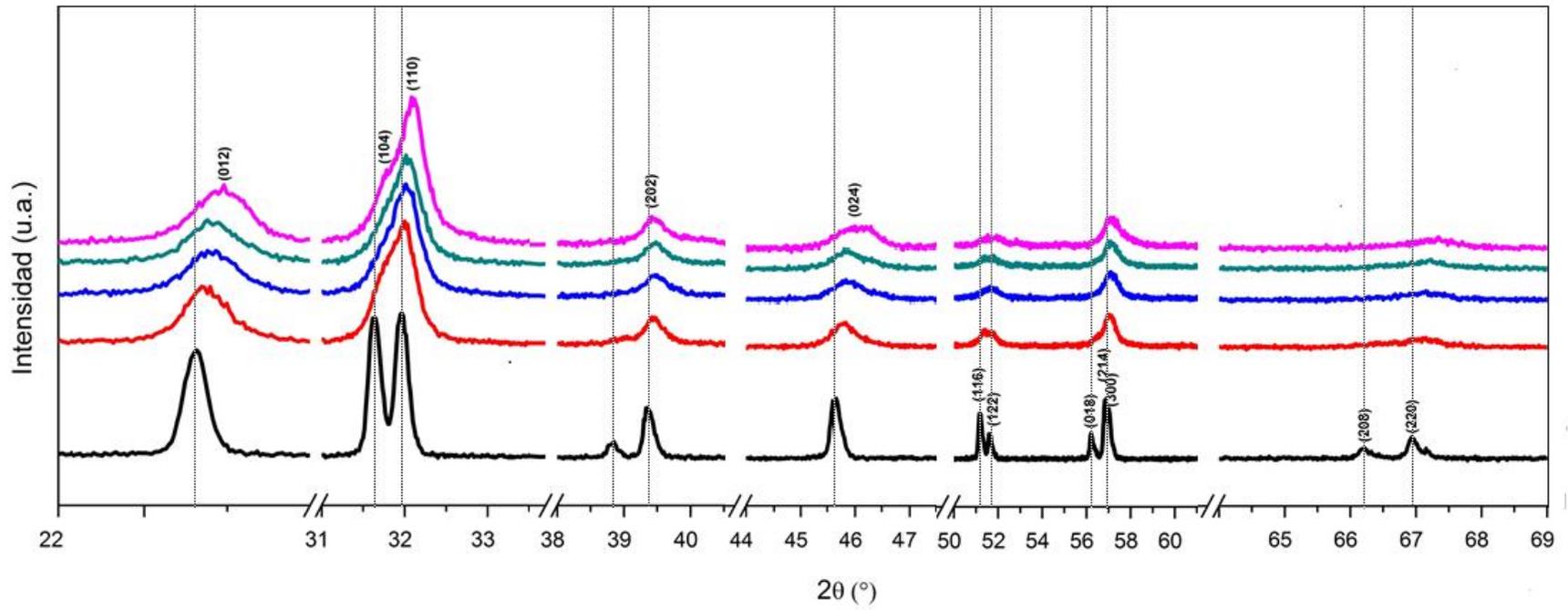
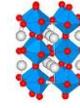


cación. El aumento en la anchura de los máximos de difracción revela que el tamaño de partícula de los polvos disminuye en función directa al contenido de disprosio y europio. Así mismo, cuando el  $\text{BiFeO}_3$  se encuentra en solución sólida con estos cationes, un ligero desplazamiento de los máximos de difracción hacia ángulos más altos toma lugar, siendo éste, directamente proporcional a la cantidad de  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$ . En la figura 3.8 y 3.9 se presentan una ampliación de cada uno de los máximos de difracción, con el objeto de observar con claridad su desplazamiento.

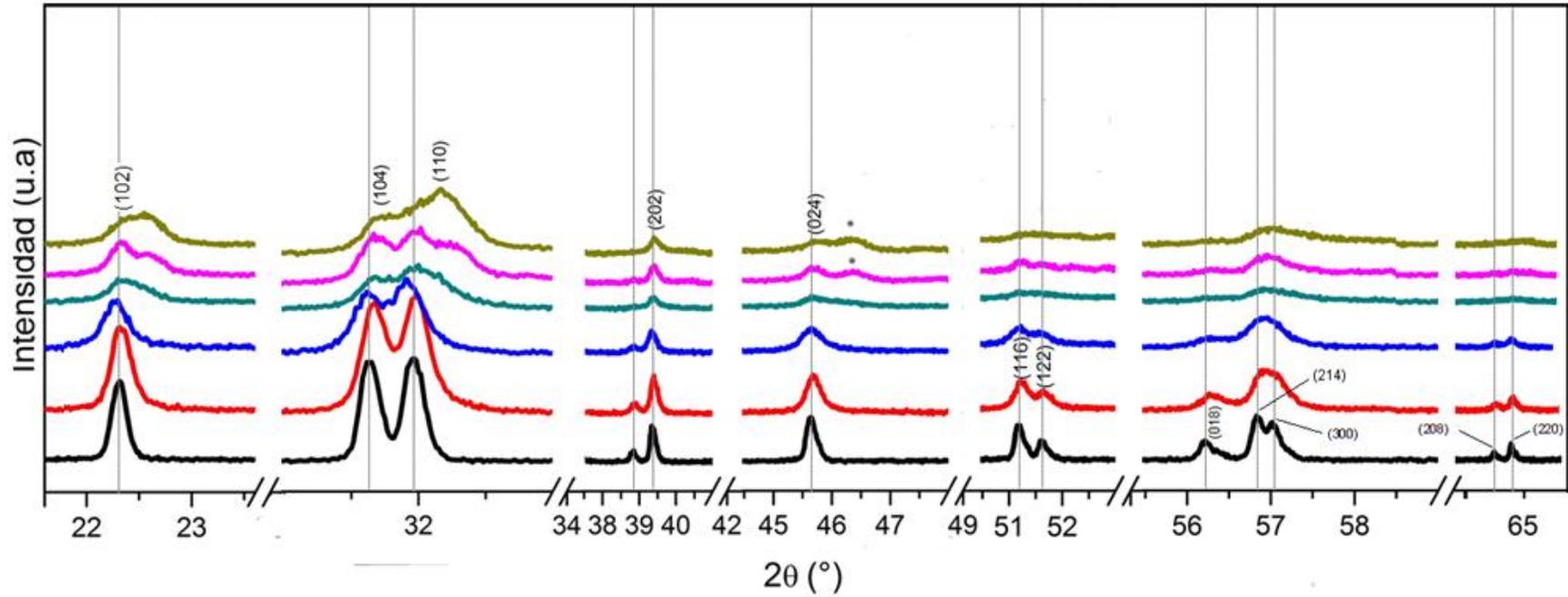
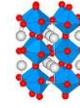
Los cambios estructurales, tienen el efecto de ensanchar, deformar y correr los máximos de difracción [6], de esta manera se asume, de acuerdo a las observaciones antes descritas, que ocurre un cambio estructural de la red cristalina del  $\text{BiFeO}_3$ , cuando ésta forma soluciones sólidas con  $\text{Eu}^{3+}$  o  $\text{Dy}^{3+}$ . Para confirmar esta aseveración, se llevó a cabo un refinamiento Rietveld de la celda cristalina de estas soluciones sólida (excepto de las composiciones  $\text{Bi}_{0.875}\text{Dy}_{0.125}\text{FeO}_3$  y  $\text{Bi}_{0.85}\text{Dy}_{0.15}\text{FeO}_3$ ), con el fin de observar el efecto del catión huésped sobre la celda cristalina del  $\text{BiFeO}_3$ . Los parámetros estructurales refinados con su respectiva incertidumbre se resumen en la tabla 3.2, en ésta también se incluyen los parámetros refinados de la muestra  $\text{BiFeO}_3$ , a manera de comparación.

**Tabla 3.2.** Parámetros estructurales de la solución sólida  $\text{Bi}_{1-x}\text{RE}_x\text{FeO}_3$  ( $\text{RE} = \text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Dy}^{3+}$ ) obtenidos por refinamiento Rietveld.

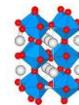
Compuesto	a = b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	R <sub>wp</sub>
<b>BiFeO<sub>3</sub></b>	5.5780 ± 0.00006	13.8691 ± 0.0001	373.716 ± 0.007	15.1
<b>Bi<sub>0.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>FeO<sub>3</sub></b>	5.5638 ± 0.0001	13.7713 ± 0.0006	369.202 ± 0.023	17.2
<b>Bi<sub>0.885</sub>Eu<sub>0.115</sub>FeO<sub>3</sub></b>	5.5595 ± 0.0002	13.7565 ± 0.0007	368.230 ± 0.031	18.4
<b>Bi<sub>0.875</sub>Eu<sub>0.125</sub>FeO<sub>3</sub></b>	5.5570 ± 0.0003	13.7499 ± 0.0008	367.726 ± 0.037	26.7
<b>Bi<sub>0.85</sub>Eu<sub>0.15</sub>FeO<sub>3</sub></b>	5.5491 ± 0.0003	13.7169 ± 0.001	365.797 ± 0.040	24.2
<b>Bi<sub>0.95</sub>Dy<sub>0.05</sub>FeO<sub>3</sub></b>	5.5726 ± 0.00006	13.8528 ± 0.0002	372.552 ± 0.007	13.1
<b>Bi<sub>0.925</sub>Dy<sub>0.075</sub>FeO<sub>3</sub></b>	5.5723 ± 0.0002	13.8442 ± 0.0005	372.358 ± 0.023	16.4
<b>Bi<sub>0.9</sub>Dy<sub>0.1</sub>FeO<sub>3</sub></b>	5.5689 ± 0.0002	13.8363 ± 0.0004	371.624 ± 0.020	13.0



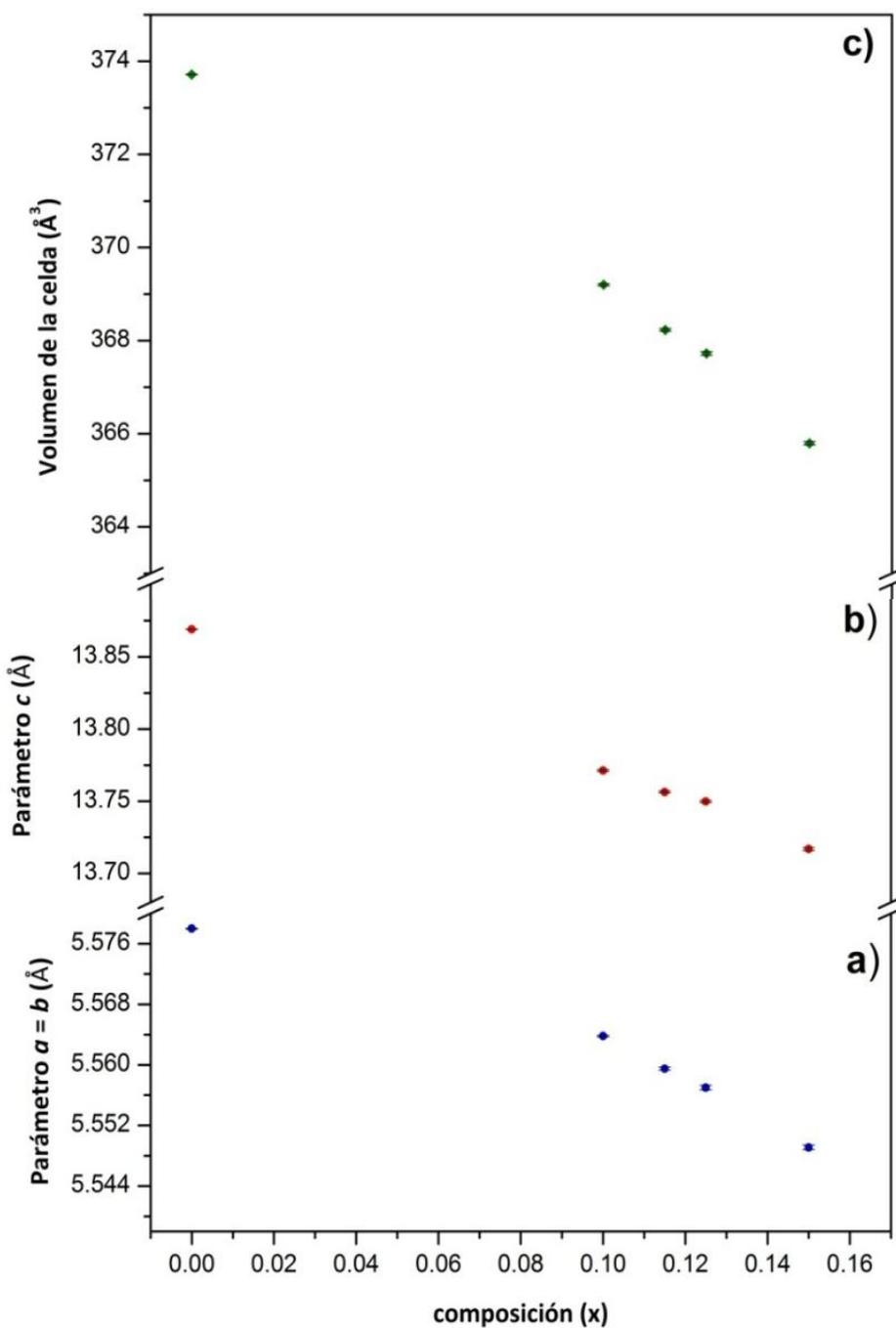
**Figura 3.8.** Desplazamiento de los máximos de difracción de la solución sólida:  $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0.1, 0.115, 0.125 \text{ y } 0.15$ ).



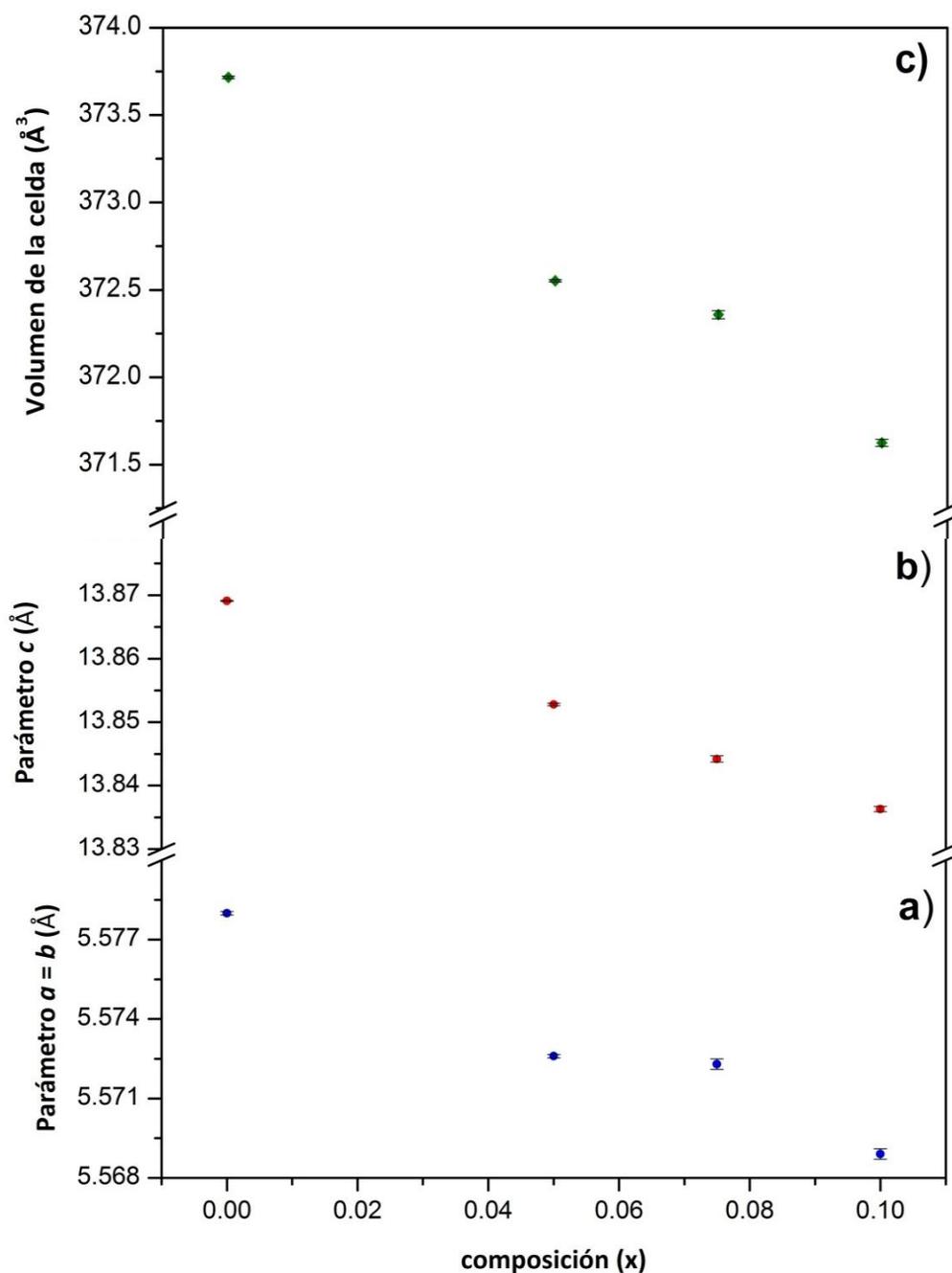
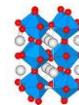
**Figura 3.9.** Desplazamiento de los máximos de difracción de la solución sólida:  $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0.05, 0.075, 0.1, 0.125$  y  $0.15$ ).



A continuación, se muestra un gráfico de los parámetros de red obtenidos por refinamiento Rietveld en función de la composición de  $\text{Eu}^{3+}$  (figura 3.10) y  $\text{Dy}^{3+}$  (figura 3.11).

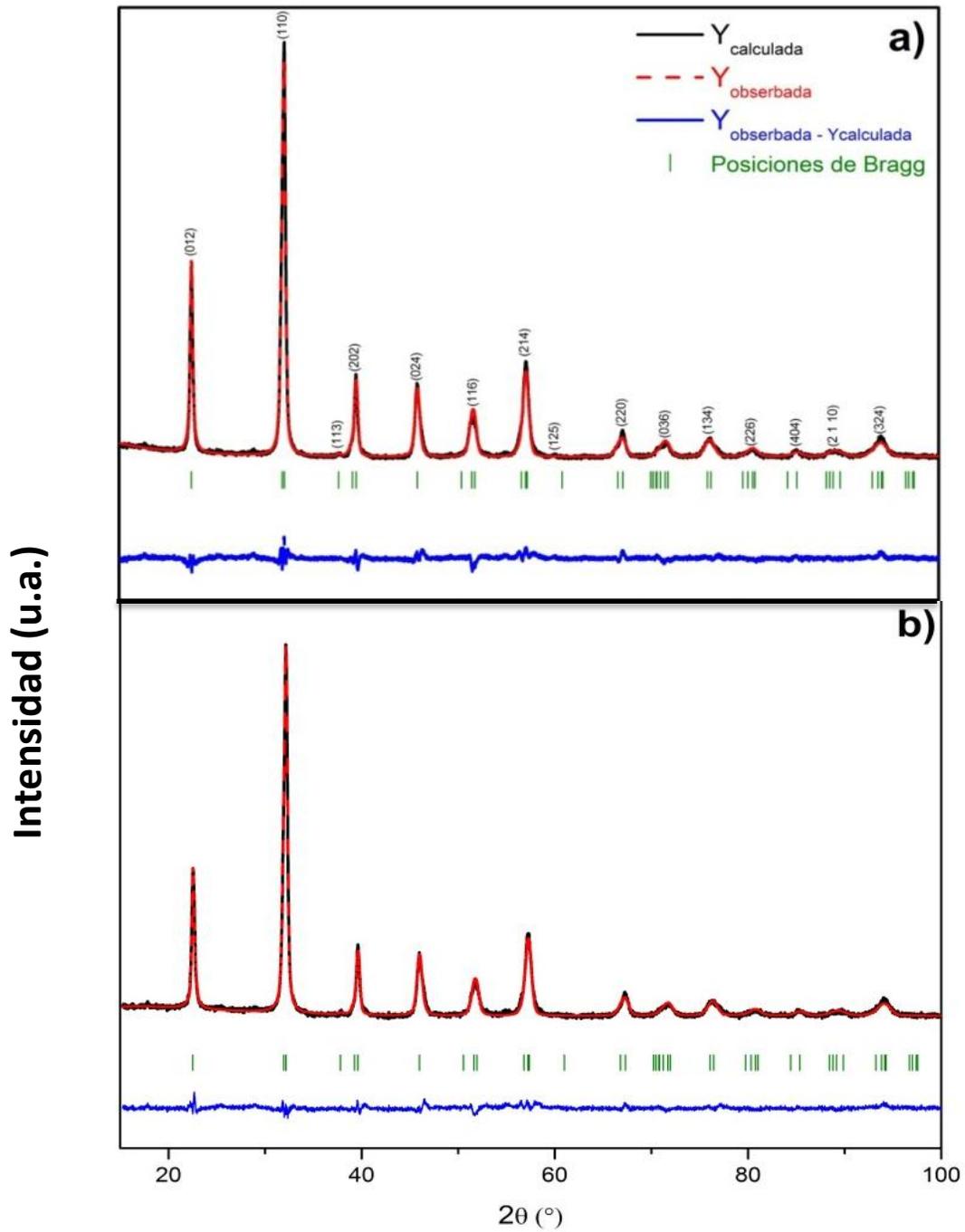
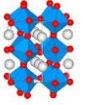


**Figura 3.10.** Parámetros de red **a) a = b**, **b) c** y **c) volumen de la celda** refinados por el método de Rietveld en función de la composición de  $\text{Eu}^{3+}$  (x).



**Figura 3.11.** Parámetros de red **a) a = b**, **b) c** y **c) volumen de la celda**, refinados por el método de Rietveld en función de la composición de  $\text{Dy}^{3+}$  (x).

Las figuras 3.12 – 3.15 muestran el ajuste entre el patrón de difracción calculado y observado obtenidos en el refinamiento para todas las composiciones refinadas.



**Figura 3.12.** Diferencia entre el patrón de DRX refinado y calculado de **a)**  $\text{Bi}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{FeO}_3$  y **b)**  $\text{Bi}_{0.885}\text{Eu}_{0.115}\text{FeO}_3$ .

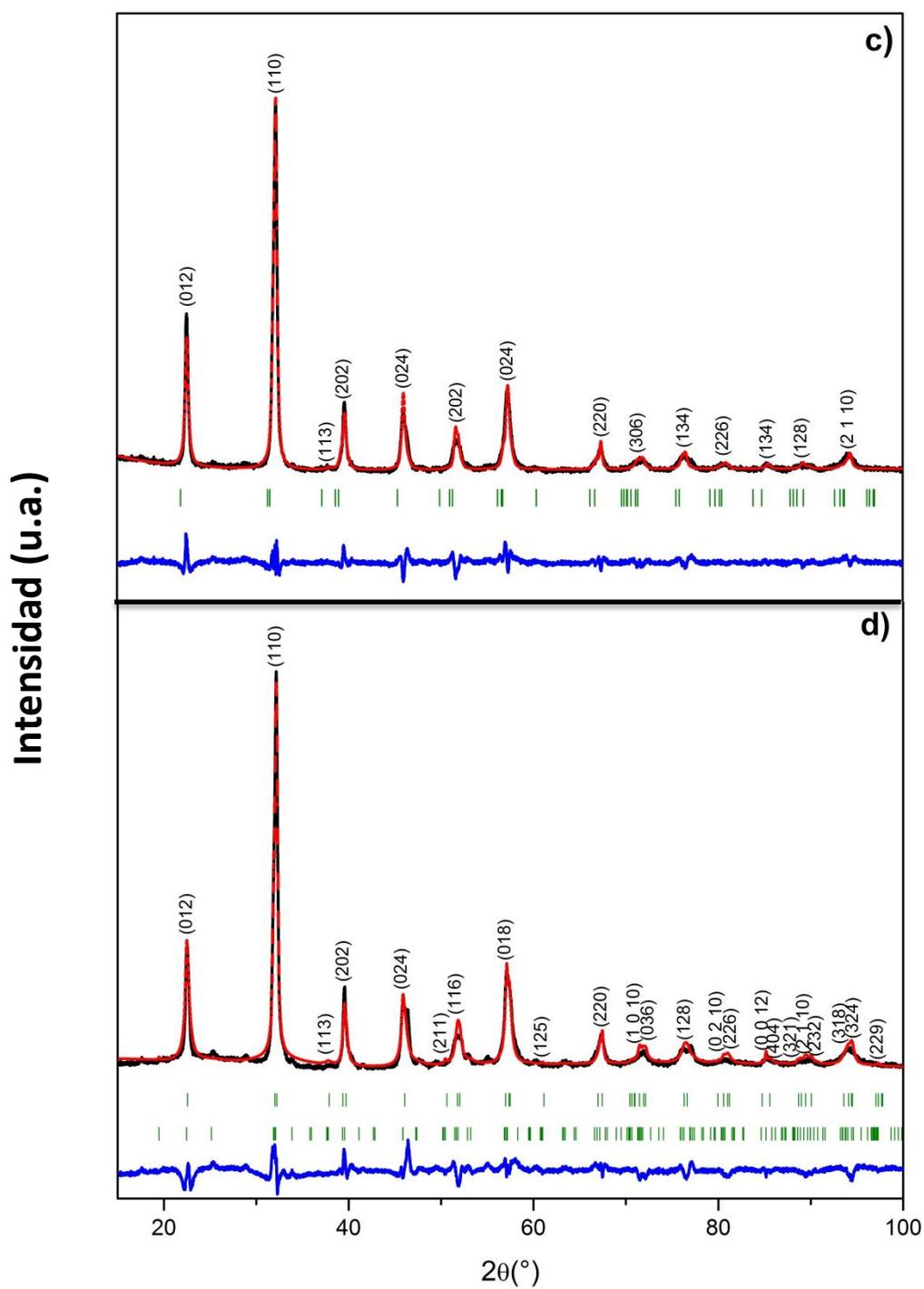
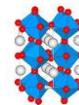


Figura 3.13. Diferencia entre el patrón de DRX refinado y calculado de **c)**  $\text{Bi}_{0.875}\text{Eu}_{0.125}\text{FeO}_3$  y **d)**  $\text{Bi}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{FeO}_3$ .

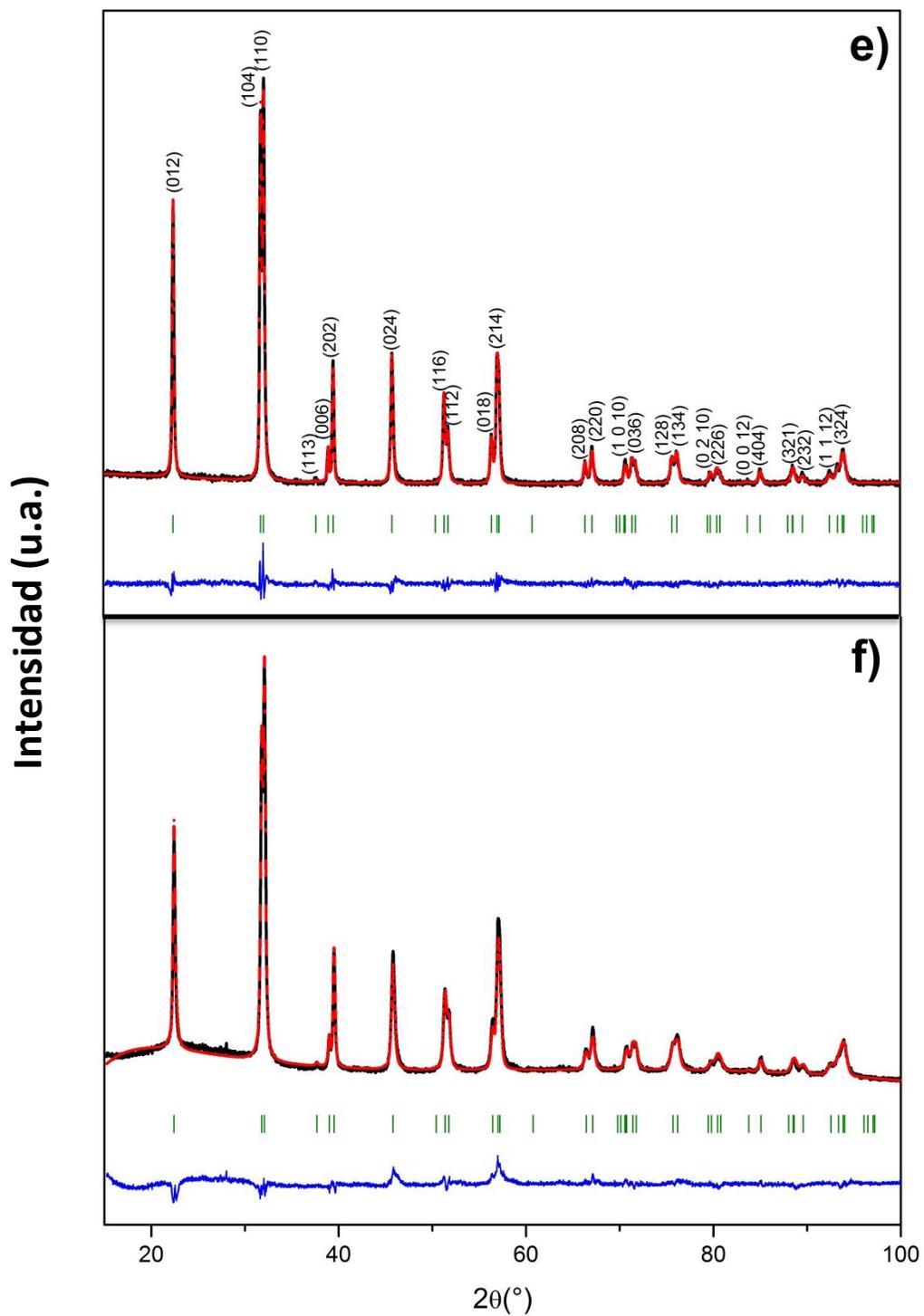
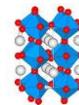
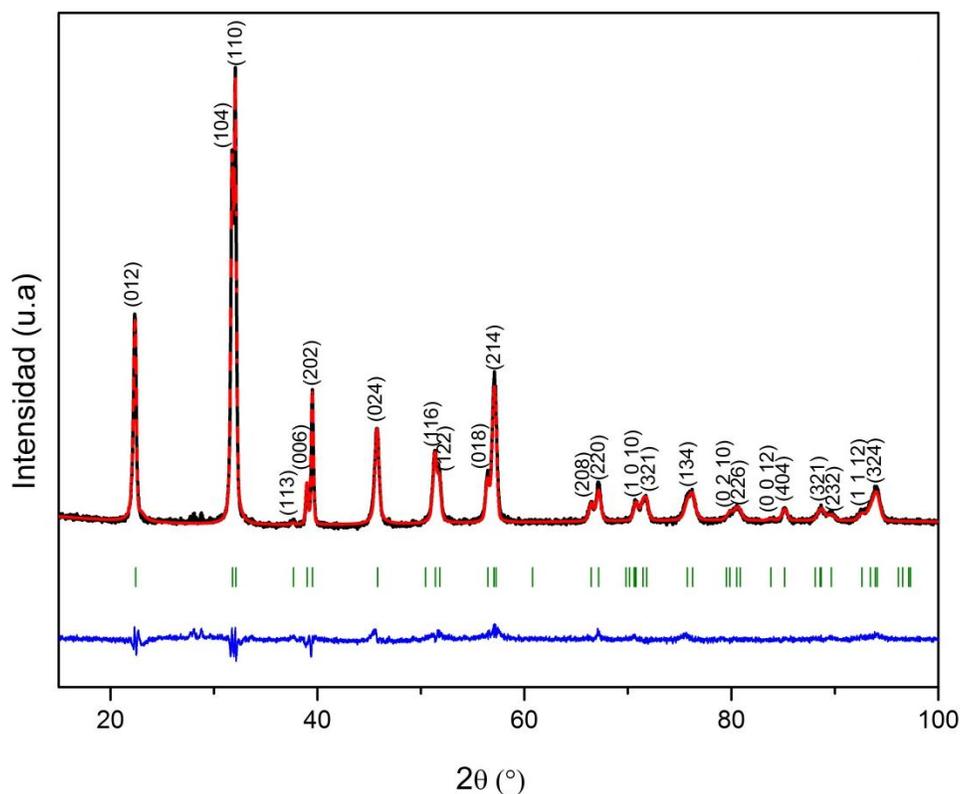
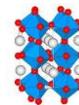


Figura 3.14. Diferencia entre el patrón de DRX refinado y calculado de:  
e)  $\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{FeO}_3$  y f)  $\text{Bi}_{0.925}\text{Dy}_{0.075}\text{FeO}_3$ .

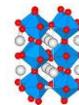


**Figura 3.15.** Diferencia entre el patrón de DRX refinado y calculado de  $\text{Bi}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{FeO}_3$ .

De los gráficos mostrados en las figuras 3.10 y 3.11; se observa que tanto los parámetros de red  $a$  y  $c$ , así como el volumen, disminuyen conforme se incrementa la concentración de  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$ . Esto se debe a que el radio iónico de estos cationes es menor al del  $\text{Bi}^{3+}$  (tabla 3.3).

**Tabla 3.3.** Radios iónicos de los cationes  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Bi}^{3+}$  [7].

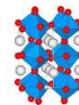
Catión	Radio iónico (Å)	% de diferencia con respecto al radio iónico del $\text{Bi}^{3+}$
$\text{Bi}^{3+}$	1.17 (NC = 8)	-----
$\text{Eu}^{3+}$	1.066 (NC = 8)	8.8
$\text{Dy}^{3+}$	1.027 (NC = 8)	12.22



Cuando el  $\text{BiFeO}_3$  forma una solución sólida con  $\text{Dy}^{3+}$  o  $\text{Eu}^{3+}$ , el ion huésped ocupa los sitios del  $\text{Bi}^{3+}$  en la celda cristalina [8 - 10]. Cuando la concentración de  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$  aumenta, más sitios son sustituidos, esto, y la diferencia entre los radios iónicos (figura 3.3) causan que los parámetros de red y el volumen disminuyan, dando lugar a que la estructura romboédrica se distorsione. Una mayor distorsión de la estructura se produce, cuando el  $\text{Bi}^{3+}$  es sustituido por  $\text{Eu}^{3+}$ , ya que los parámetros de red que se obtienen son los más pequeños. El comportamiento antes descrito también se ha observado con otras tierras raras [11 - 13]. Por lo tanto, el  $\text{BiFeO}_3$  forma soluciones sólidas de tipo sustitucional con  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Dy}^{3+}$ , debido a que la diferencia entre los radios iónicos, del catión que es sustituido y el ion huésped, es menor al 15%, además de que las valencias de ambos cationes son iguales; si esta diferencia fuera mayor al 15%, no se formaría este tipo de solución sólida [14].

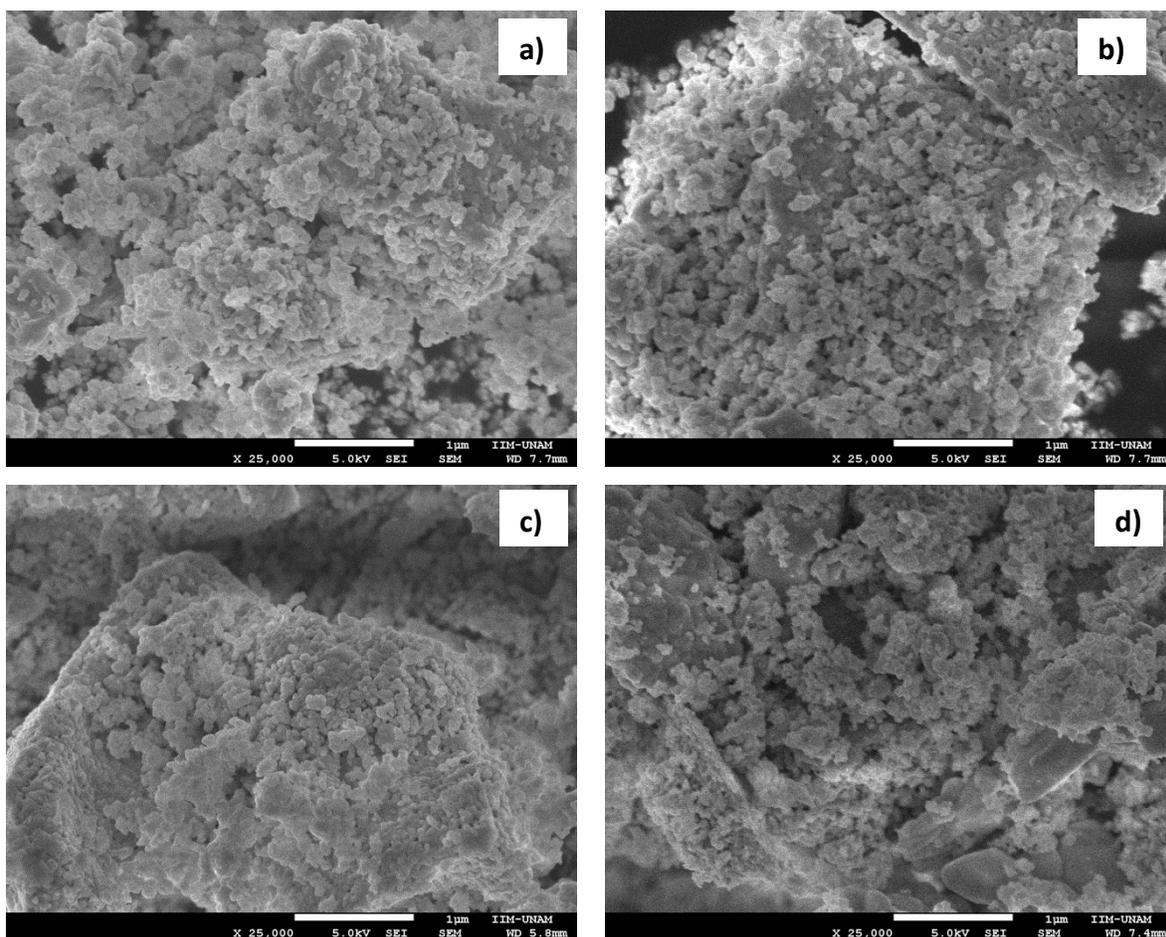
De acuerdo al análisis anterior, se corrobora que la fórmula química utilizada para describir a los compuestos:  $\text{Bi}_{1-x}\text{RE}_x\text{FeO}_3$  ( $\text{RE} = \text{Dy}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ ) corresponde a la de una solución sólida del tipo sustitucional.

El análisis estructural llevado a cabo por el método de Rietveld, confirmó lo observado en los patrones de difracción de rayos x, de todas las soluciones sólidas formadas. Para todas las muestras refinadas (figuras 3.12, 3.13, 3.14 y 3.15), hay un buen ajuste entre el patrón de difracción observado y el calculado, lo cual confirma que los parámetros obtenidos son confiables.

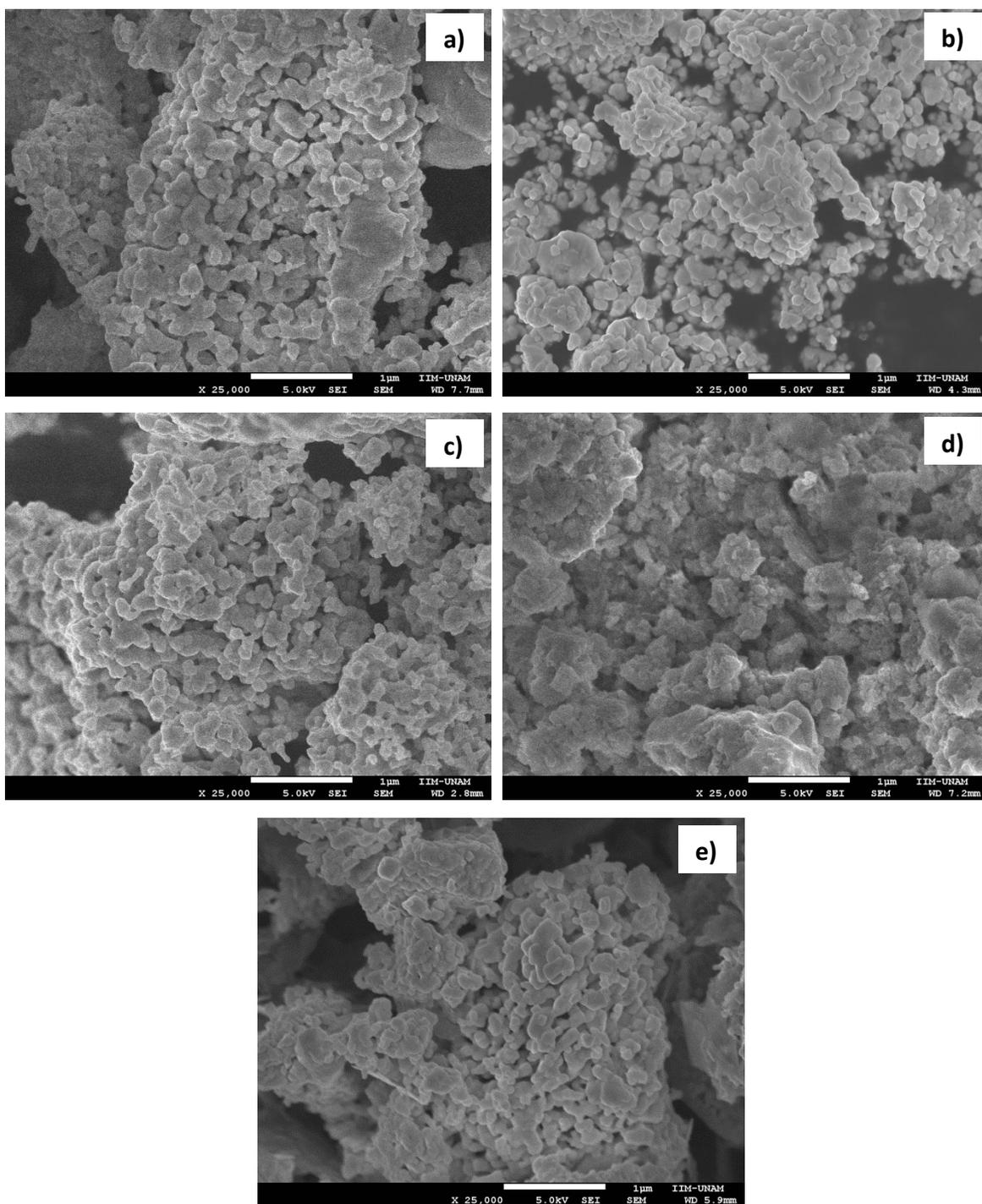
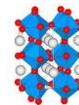


### 3.2.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB) de los polvos de las soluciones sólidas: $\text{Bi}_{1-x}\text{RE}_x\text{FeO}_3$ .

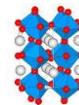
Las figuras 3.16 y 3.17 presentan imágenes de microscopía electrónica de barrido de los polvos de las soluciones sólidas:  $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0.1, 0.115, 0.125, 0.15$ ) y  $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0.05, 0.075, 0.1, 0.125$  y  $0.15$ ) respectivamente.



**Figura 3.16.** Micrográficas de los polvos de las composiciones: **a)**  $\text{Bi}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{FeO}_3$ , **b)**  $\text{Bi}_{0.885}\text{Eu}_{0.115}\text{FeO}_3$ , **c)**  $\text{Bi}_{0.875}\text{Eu}_{0.125}\text{FeO}_3$  y **d)**  $\text{Bi}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{FeO}_3$  obtenidas por MEB.



**Figura 3.17.** Micrografías de los polvos de las composiciones: **a)**  $\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{FeO}_3$ , **b)**  $\text{Bi}_{0.925}\text{Dy}_{0.075}\text{FeO}_3$ , **c)**  $\text{Bi}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{FeO}_3$ , **d)**  $\text{Bi}_{0.875}\text{Dy}_{0.125}\text{FeO}_3$  y **e)**  $\text{Bi}_{0.85}\text{Dy}_{0.15}\text{FeO}_3$ , obtenidas por MEB.

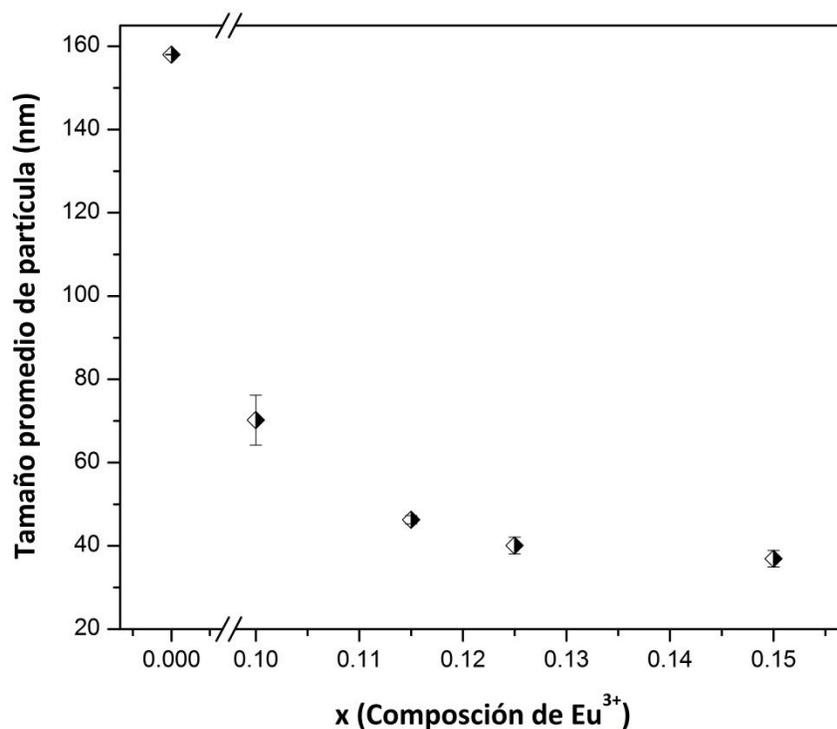
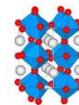


En todas las micrográficas presentadas, nuevamente se observa que los polvos están constituidos por aglomerados de partículas; esto se debe al método de síntesis que se ha utilizado. Debido a la gran interconexión que existe entre las partículas, es difícil visualizar su morfología; sin embargo, si se observa cuidadosamente, se aprecian algunas partículas aisladas e inclusive otras, ubicadas en la superficie del cúmulo, lo cual permite determinar una morfología esférica; tanto el tamaño de los cúmulos como el de las partículas es variado. Estos resultados muestran que la morfología y el grado de aglomeración se mantienen aún en solución sólida.

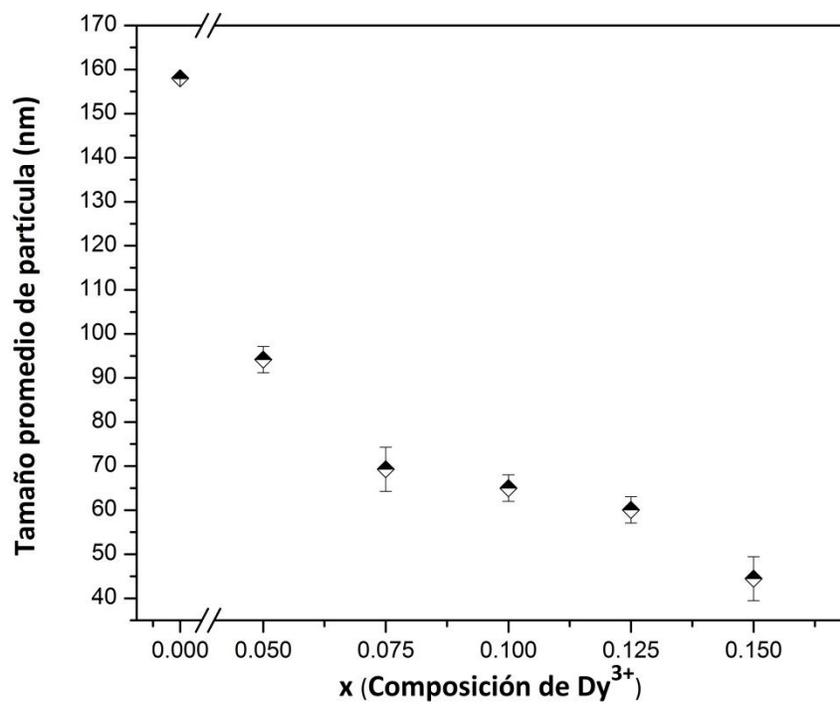
La tabla 3.4 muestra el tamaño promedio de partícula de cada uno de los polvos sintetizados, medidos con el software *ImageJ*, y las figuras 3.18 y 3.19 muestran los gráficos del tamaño promedio de partícula obtenido en función de la composición de  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Dy}^{3+}$  respectivamente.

**Tabla 3.4.** Tamaño promedios de partícula de los polvos sintetizados, obtenidos mediante el programa *ImageJ*.

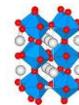
Composición	Tamaño promedio de partícula (nm)
$\text{BiFeO}_3$	158 ( $\pm 0.078$ )
$\text{Bi}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{FeO}_3$	70.21 ( $\pm 6$ )
$\text{Bi}_{0.885}\text{Eu}_{0.115}\text{FeO}_3$	46.29 ( $\pm 1$ )
$\text{Bi}_{0.875}\text{Eu}_{0.125}\text{FeO}_3$	40.10 ( $\pm 2$ )
$\text{Bi}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{FeO}_3$	36.93 ( $\pm 2$ )
$\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{FeO}_3$	94.17 ( $\pm 3$ )
$\text{Bi}_{0.925}\text{Dy}_{0.075}\text{FeO}_3$	69.29 ( $\pm 5$ )
$\text{Bi}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{FeO}_3$	65.02 ( $\pm 3$ )
$\text{Bi}_{0.875}\text{Dy}_{0.125}\text{FeO}_3$	60.05 ( $\pm 3$ )
$\text{Bi}_{0.85}\text{Dy}_{0.15}\text{FeO}_3$	44.45 ( $\pm 5$ )



**Figura 3.18.** Tamaño promedio de partícula en función de la composición de europio (x).



**Figura 3.19.** Tamaño promedio de partícula, en función de la composición de disprosio (x).



De los gráficos antes mostrados (figura 3.18 y 3.19) se aprecia, que a medida que se incrementa la concentración del ion huésped, el tamaño promedio de partícula disminuye paulatinamente, lo cual sugiere que este ión inhibe el crecimiento de partícula, en mayor magnitud, cuando su concentración aumenta. Este comportamiento se refleja en la tendencia observada en el ancho de los máximos de difracción.

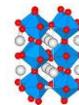
Las características del polvo tales como el tamaño, la forma, la distribución y el grado de aglomeración de las partículas, influyen en el proceso de sinterización y son las que determinarán si se obtiene una muestra sinterizada altamente densificada y con la microestructura requerida; análisis que se realizará en la sección 3.3.

### 3.2.3. Densidad de polvos de $\text{BiFeO}_3$ y de las soluciones sólidas

#### $\text{Bi}_{1-x}\text{RE}_x\text{FeO}_3$ .

Se determinó la densidad experimental de polvos de  $\text{BiFeO}_3$  y de las soluciones sólidas  $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0, 0.1, 0.115$  y  $0.125$ ) y  $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0.05, 0.075$  y  $0.1$ ), que son las que se obtuvieron puras. La tabla 3.5 muestra los resultados obtenidos para cada una de las composiciones, con su respectiva incertidumbre y porcentaje de diferencia con respecto a la densidad calculada (determinada a partir de los parámetros estructurales obtenidos por refinamiento Rietveld). La figura 3.20 y 3.21 muestra un gráfico de la densidad calculada y experimental en función de la composición de  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Dy}^{3+}$ ; donde puede notarse que ambas densidades disminuyen conforme se incrementa la cantidad de estos iones.

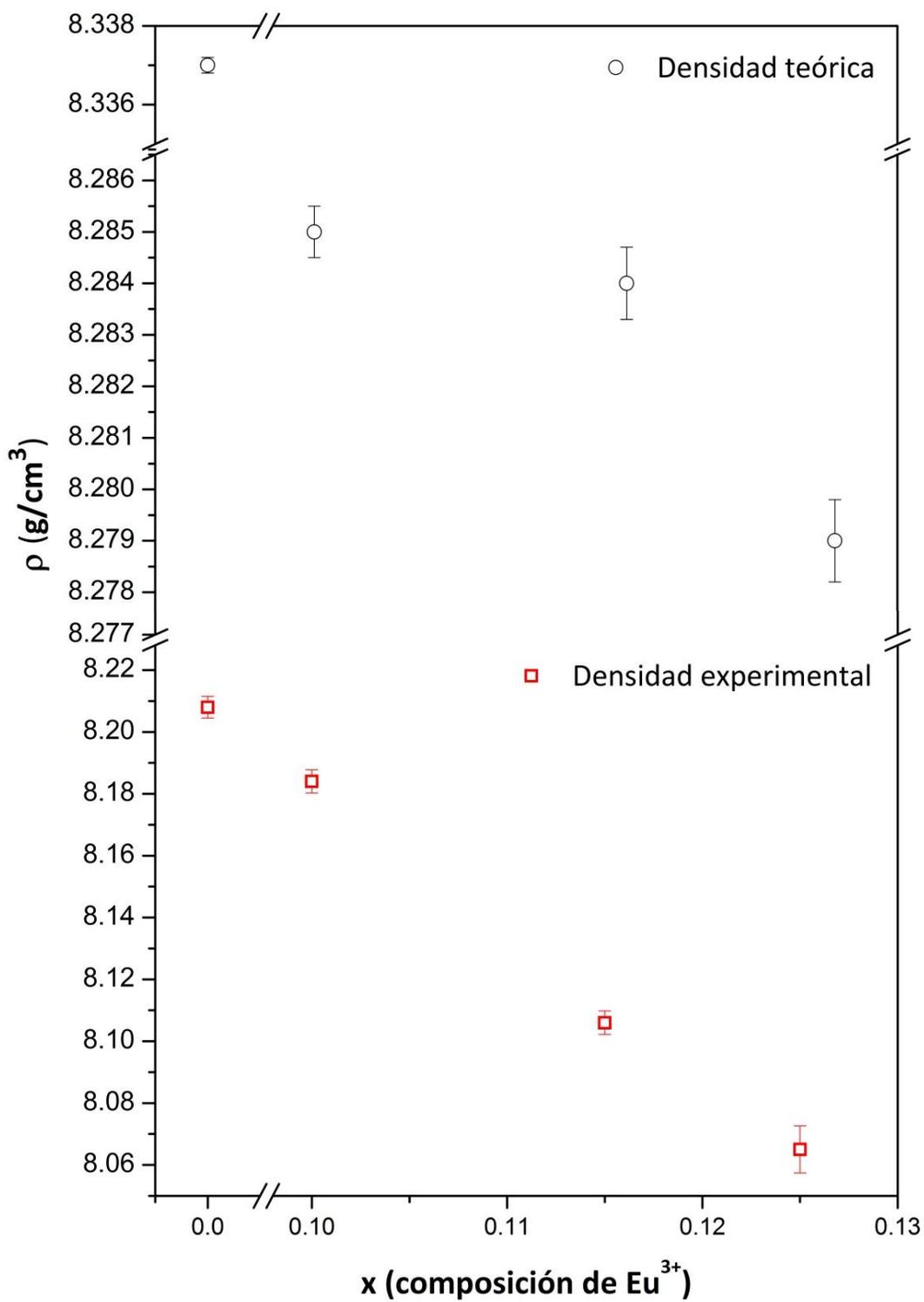
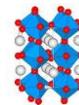
La densidad, es una magnitud escalar que se encuentra en función de la masa y el volumen (ecuación 5). Conforme se incrementa la concentración de  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$  el peso molecular de la solución sólida tiende a disminuir, al igual que el volumen (figura 3.10); por lo tanto, la densidad del material se reducirá paulatinamente; tendencia que muestra la densidad calculada y que se ratifica con los resultados obtenidos experimentalmente.



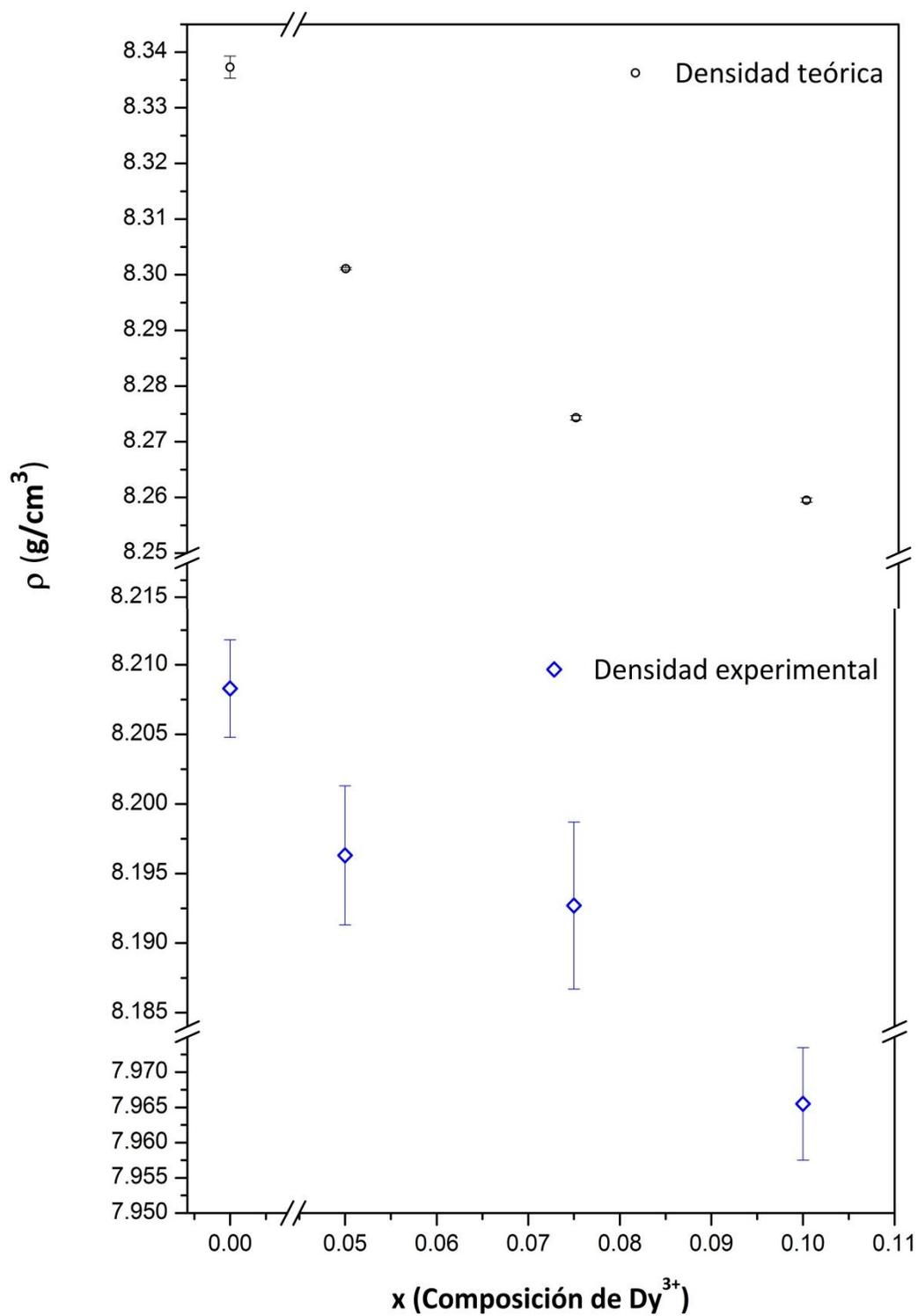
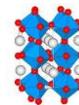
En todos los casos, la diferencia observada entre la densidad calculada y la experimental se atribuye al hecho de que no puede eliminarse por completo el aire atrapado en el polvo cuando se mide la densidad; aun así, la diferencia entre ambas densidades es pequeña. Estos resultados confirman de manera consistente los parámetros estructurales obtenidos por refinamiento Rietveld.

**Tabla 3.5.** Densidad calculada y experimental de los polvos que se obtuvieron libres de fases secundarias.

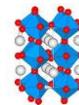
<b>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</b>			
<b>Composición</b>	<b>Calculada (Del Refinamiento Rietveld)</b>	<b>Experimental</b>	<b><math>\Delta\rho</math> (%)</b>
BiFeO <sub>3</sub>	8.3373 ± 0.0002	8.2083 ± 0.003	1.55
Bi <sub>0.9</sub> Eu <sub>0.1</sub> FeO <sub>3</sub>	8.2853 ± 0.0005	8.1840 ± 0.004	1.22
Bi <sub>0.885</sub> Eu <sub>0.115</sub> FeO <sub>3</sub>	8.2840 ± 0.0007	8.0655 ± 0.004	2.64
Bi <sub>0.875</sub> Eu <sub>0.125</sub> FeO <sub>3</sub>	8.2799 ± 0.0008	8.1062 ± 0.008	2.10
Bi <sub>0.9</sub> Dy <sub>0.05</sub> FeO <sub>3</sub>	8.3011 ± 0.0002	8.1963 ± 0.005	1.26
Bi <sub>0.885</sub> Dy <sub>0.075</sub> FeO <sub>3</sub>	8.2743 ± 0.0004	8.1927 ± 0.006	0.99
Bi <sub>0.875</sub> Dy <sub>0.1</sub> FeO <sub>3</sub>	8.2595 ± 0.0004	7.9655 ± 0.008	3.56



**Figura 3.20.** Densidad teórica y experimental en función de la composición de  $\text{Eu}^{3+}$ .



**Figura 3.21.** Densidad teórica y experimental en función de la composición de  $Dy^{3+}$ .



### 3.3. Sinterización de pastillas de $\text{BiFeO}_3$ y de las soluciones sólidas $\text{Bi}_{1-x}\text{RE}_x\text{FeO}_3$ , por el método convencional.

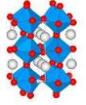
La sinterización es una técnica, utilizada para producir materiales con una densidad controlada, mediante la aplicación de la energía térmica [15]. En ésta se diseña la microestructura deseada, a través del control de las variables del proceso tales como el tamaño, distribución, forma, y grado de aglomeración de las partículas del polvo a sinterizar, así como de la presencia de fases secundarias e iones sustitucionales. Estas variables son las que determinarán, si se logra obtener una muestra sinterizada con una densidad próxima a la de los polvos y con la microestructura requerida.

Se sinterizaron pastillas de  $\text{BiFeO}_3$  y de sus soluciones sólidas con  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Dy}^{3+}$ , con el objeto de observar cómo las variables del proceso influyen en la evolución microestructural de la muestra sinterizada. Es importante realizar este estudio, ya que las propiedades finales del material dependen en gran medida de las características microestructurales que se obtengan; lo cual, determinará si el material presenta aplicaciones prácticas. En la primera parte de esta sección se presentarán los resultados de difracción de rayos x de las muestras sinterizadas, así como imágenes de MEB y subsecuentemente los resultados de la caracterización del tamaño promedio de grano, y mediciones de densidad.

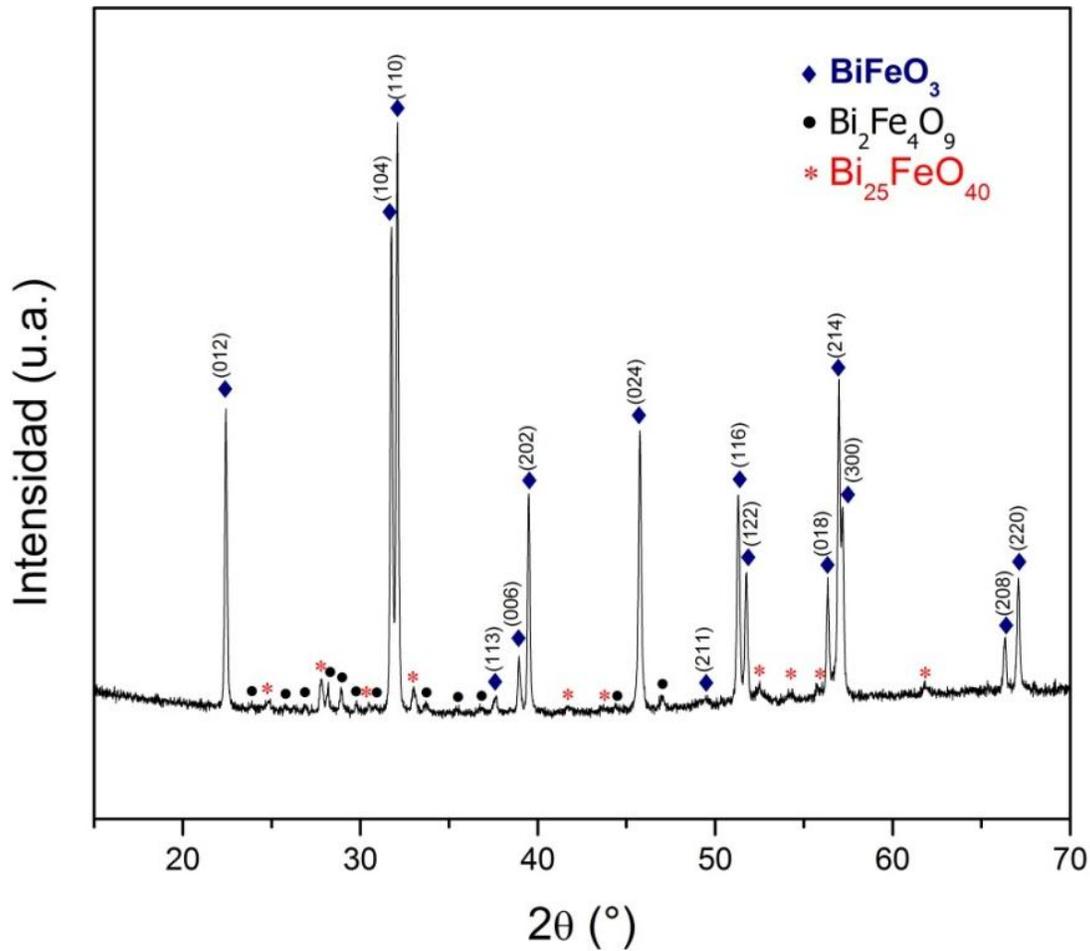
#### 3.3.1. Resultados de difracción de rayos X (DRX) de las pastillas sinterizadas.

Una de las características que se desean obtener en un polvo cerámico en la primera etapa del procesamiento es una fase única (Tabla 1.2), así como producir una microestructura altamente densificada durante el proceso de sinterización.

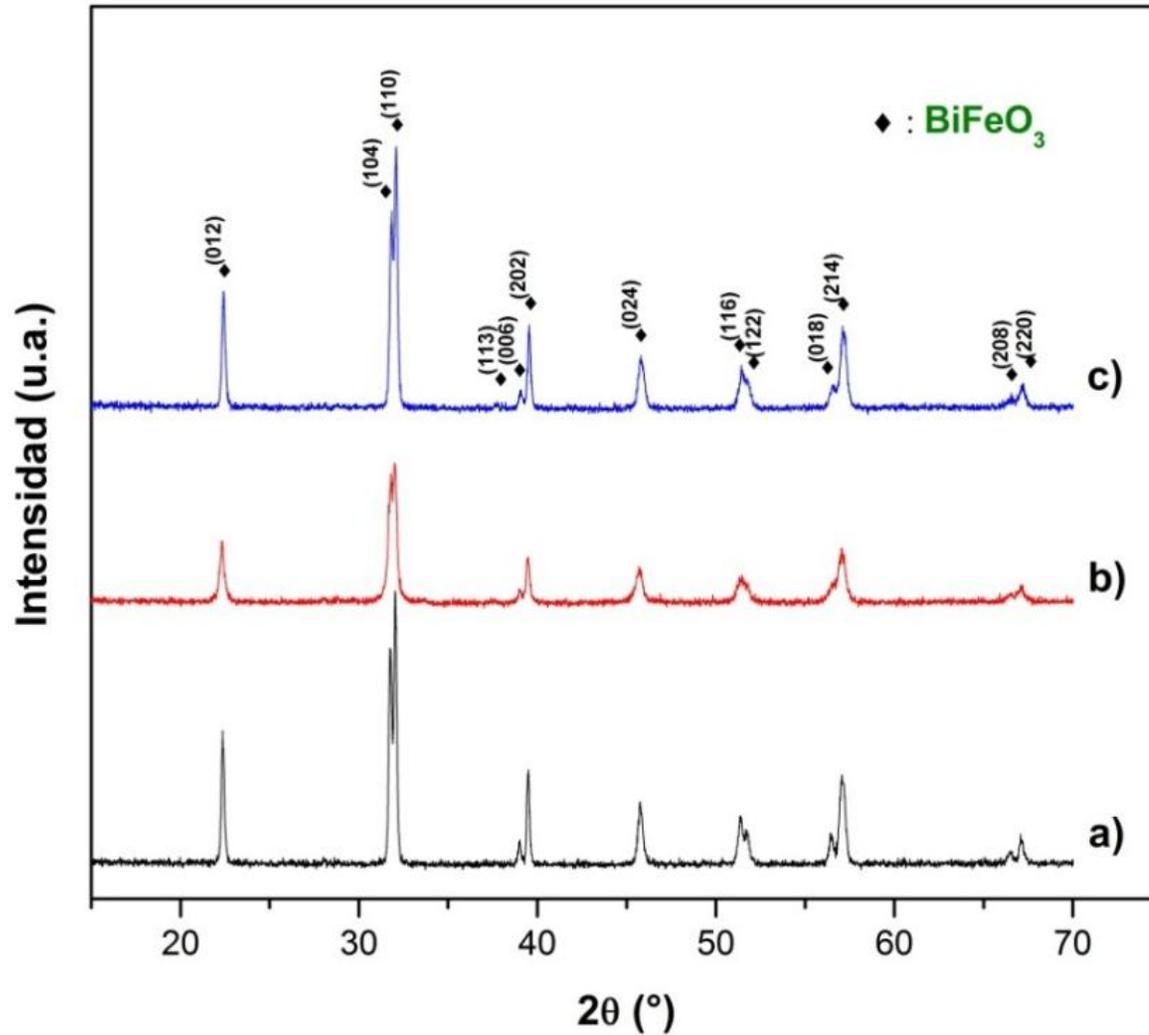
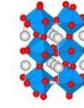
En resultados previos (Figuras 3.5 y 3.6), se observó que los polvos que presentaron una fase pura, corresponden a las composiciones:  $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0.1, 0.115, 0.125$ ) y  $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0.05, 0.075$  y  $0.1$ ), las cuales se sinterizaron a  $775^\circ\text{C}$  por 1 hora, en base a resultados preliminares mostrados en



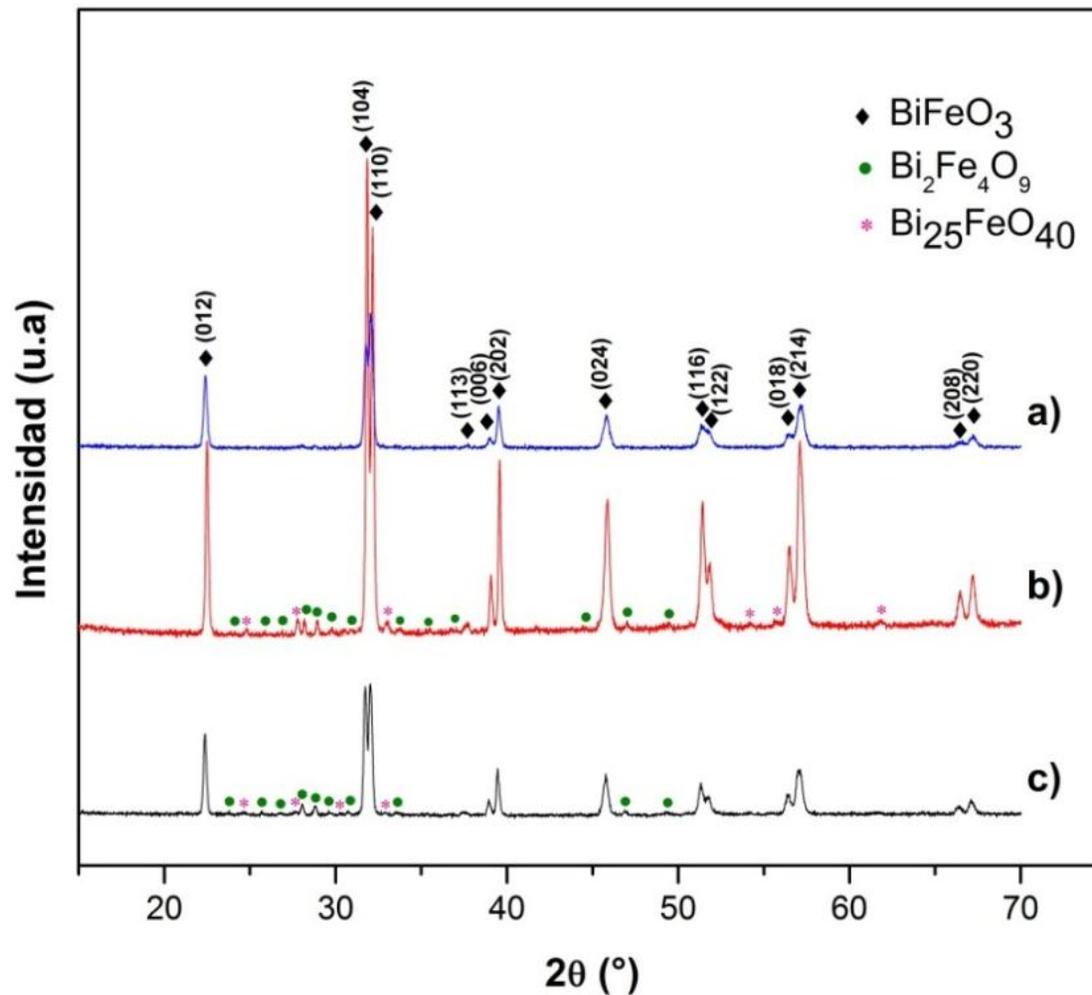
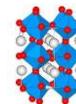
la parte experimental; donde se determinó que a estas condiciones de síntesis se obtienen muestras con la menor cantidad de fases secundarias. Los polvos de  $\text{BiFeO}_3$ , presentaron fases secundarias (figura 3.1); sin embargo, fue necesario sinterizarlos; para tener un punto de comparación con respecto a las soluciones sólidas, y así, analizar el efecto del  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$  sobre la evolución microestructural. De acuerdo al diagrama de fases del sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . El  $\text{BiFeO}_3$ , a una temperatura superior a  $934^\circ\text{C}$  se encuentra en fase líquida; en base a esta información, la pastilla de  $\text{BiFeO}_3$  se sinterizó a  $775^\circ\text{C}$  por 1 hora. La figura 3.22, 3.23 y 3.24 muestran los patrones de difracción de rayos x de todas las muestras sinterizadas.



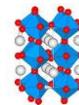
**Figura 3.22.** Patrón de difracción de rayos x de una pastilla de  $\text{BiFeO}_3$  sinterizada a  $775^\circ\text{C}$  por 1 hora.



**Figura 3.23.** Difracción de rayos x de las pastillas sinterizadas de las soluciones sólidas:  
a)  $\text{Bi}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{FeO}_3$ , b)  $\text{Bi}_{0.885}\text{Eu}_{0.115}\text{FeO}_3$ , c)  $\text{Bi}_{0.875}\text{Eu}_{0.125}\text{FeO}_3$ .



**Figura 3.24.** Difracción de rayos x de las pastillas sinterizadas de las soluciones sólidas:  
**c)** Bi<sub>0.95</sub>Dy<sub>0.05</sub>FeO<sub>3</sub>, **b)** Bi<sub>0.925</sub>Dy<sub>0.075</sub>FeO<sub>3</sub>, **a)** Bi<sub>0.9</sub>Dy<sub>0.1</sub>FeO<sub>3</sub>.

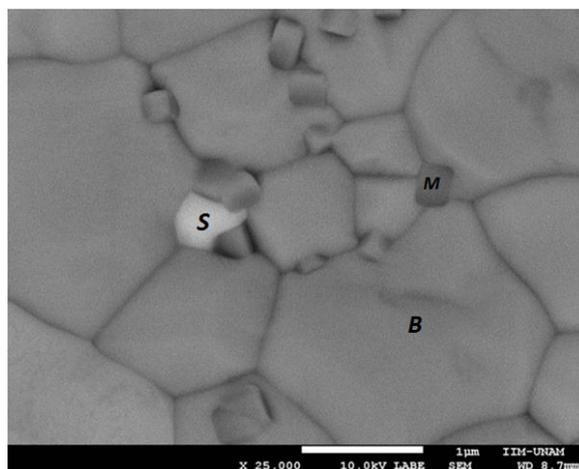
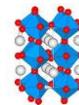


De acuerdo a los resultados de difracción de rayos x, en todas las muestras sinterizadas se obtiene la fase principal  $\text{BiFeO}_3$  (PDF No. **01-071-2494**). Se observan dos fases secundarias tanto en la muestra de  $\text{BiFeO}_3$ , como en las soluciones sólidas  $\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{FeO}_3$  y  $\text{Bi}_{0.925}\text{Dy}_{0.075}\text{FeO}_3$ , estas fases son:  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  (PDF No. **00-025-0090**) que cristaliza en una estructura Ortorrónica con grupo espacial *Pbam* (No. 55) y  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  (PDF No. **00-046-0416**) con estructura cúbica centrada en el cuerpo y grupo espacial *I23* (No. 197). Estas fases secundarias han sido observadas, no sólo en polvos de  $\text{BiFeO}_3$ , sino también en muestras sinterizadas [16 – 18]. Zhonghua y sus colaboradores [18], determinaron que a una temperatura entre 675 y 830°C el  $\text{BiFeO}_3$  se descompone lentamente en  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , por lo que a 775°C es evidente su presencia en la muestra sinterizada. A esta temperatura, la fase  $\gamma$  -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , presente aún en los polvos de  $\text{BiFeO}_3$  previo a la sinterización, desaparece.

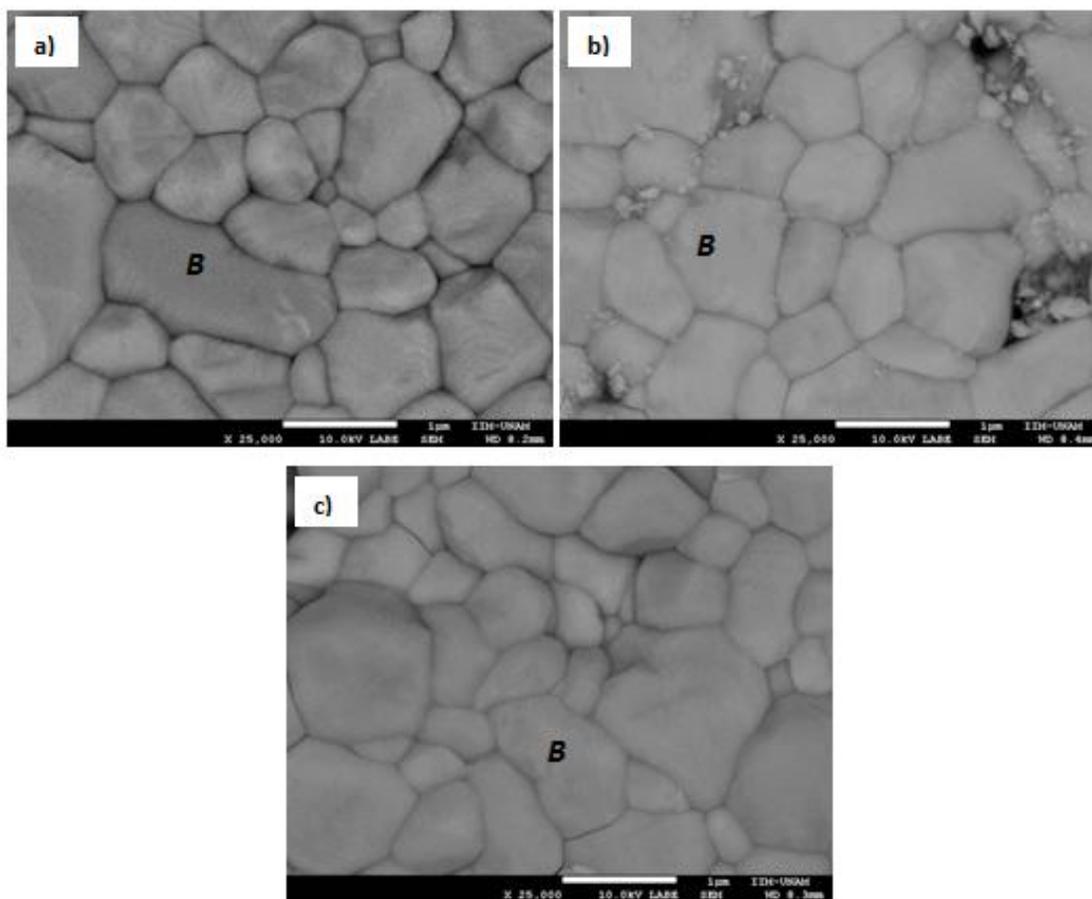
Para el caso de las composiciones  $\text{Bi}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{FeO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{FeO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0.885}\text{Eu}_{0.115}\text{FeO}_3$  y  $\text{Bi}_{0.875}\text{Eu}_{0.125}\text{FeO}_3$  se obtiene la fase única  $\text{BiFeO}_3$ .

### 3.3.2. Resultados de microscopía electrónica de barrido (MEB) de las pastillas sinterizadas.

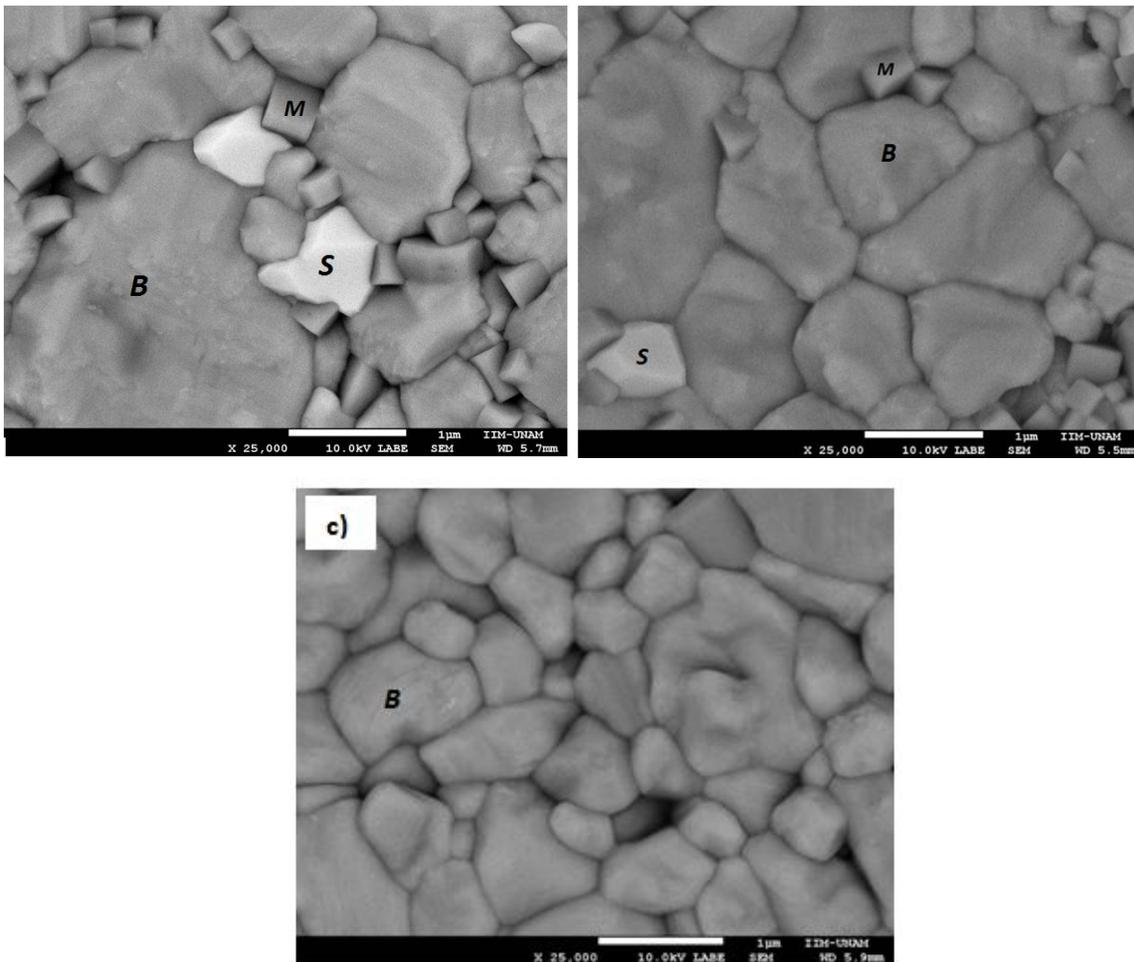
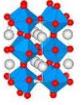
Las imágenes de MEB de las siete muestras sinterizadas se presentan en las figuras 3.25, 3.26 y 3.27. En todas las muestras se observan límites de grano definidos, de naturaleza policristalina. La morfología de los granos de la fase principal (designada por la letra *B* en las micrografías) es irregular, y su distribución en la muestra no es uniforme, ya que se observan granos de diferente tamaño. Así mismo, estos granos en la muestra de  $\text{BiFeO}_3$  son los que presentan el mayor tamaño, con respecto a los de las soluciones sólidas. Conforme aumenta la cantidad de  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$ , se aprecia que el tamaño de los granos de la fase *B* disminuye progresivamente.



**Figura 3.25.** Micrografía obtenida por MEB de una pastilla de  $\text{BiFeO}_3$ , sinterizada a  $775^\circ\text{C}$  por 1 hora.



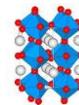
**Figura 3.26.** Imágenes de MEB de las pastillas sinterizadas a  $775^\circ\text{C}$  por 1 hora de **a)**  $\text{Bi}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{FeO}_3$ , **b)**  $\text{Bi}_{0.885}\text{Eu}_{0.115}\text{FeO}_3$ , y **c)**  $\text{Bi}_{0.875}\text{Eu}_{0.125}\text{FeO}_3$



**Figura 3.27.** Imágenes de MEB de pastillas sinterizadas a 775°C por una hora de: **a)**  $\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{FeO}_3$ , **b)**  $\text{Bi}_{0.925}\text{Dy}_{0.075}\text{FeO}_3$  y **c)**  $\text{Bi}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{FeO}_3$ .

Las soluciones sólidas  $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0.1, 0.115$  y  $0.125$ ) y  $\text{Bi}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{FeO}_3$ , no mostraron fases secundarias; no obstante, el contraste de tonalidades en la imagen para el caso de las micrografías presentadas en las figuras 3.25, 3.27a y 3.27b, permiten visualizar la presencia de dos fases secundarias, designadas por las letras S y M en las micrografías, donde se observa que la morfología de la fase S es irregular y la de la fase M cúbica. La mayor cantidad de estas fases se encuentran segregadas en los límites de grano.

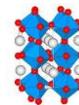
El contraste de tonalidades en la imagen, es producida por una diferencia en el peso atómico de los elementos químicos; el elemento más pesado es el que adopta la tonalidad más clara; de todas las fases presentes en las muestras



sinterizadas, la fase  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  es la que presenta el peso molecular más alto, por tener la mayor cantidad de átomos de bismuto (elemento más pesado), por lo que se deduce que la fase *S*, corresponde a  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  y los granos designados con la letra *M* y *B* a las fases  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  y  $\text{BiFeO}_3$  respectivamente. Para reafirmar estas deducciones, se determinó la composición química de cada uno de los granos presentes en las siete muestras sinterizadas, mediante la técnica de espectrometría por dispersión de energía de rayos x (EDS). El porcentaje atómico de bismuto, hierro y oxígeno, que hay en las fases  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  y  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ , se calcula de la siguiente manera: Por ejemplo, la fase  $\text{BiFeO}_3$  está constituida por 5 átomos, los cuales constituyen el 100 % de átomos en la muestra; por lo tanto, un 20% corresponde a átomos de bismuto, otro 20% a átomos de hierro y un 60 % son átomos de oxígeno. De igual manera se calculó el porcentaje de disprosio y europio que hay en cada una de las soluciones sólidas. La tabla 3.6 muestra los porcentajes atómicos que se esperarían obtener al realizar un análisis puntual de las zonas designadas por las letras *B*, *S* y *M*, y la tabla 3.7 los porcentajes atómicos obtenidos experimentalmente en las zonas *B*, *S* y *M*.

**Tabla 3.6.** % atómico calculado de Bi, Fe, O, Dy y Eu en las fases  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  y  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ , y soluciones sólidas  $\text{Bi}_{1-x}\text{RE}_x\text{FeO}_3$ .

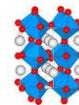
% atómico					
Fase	Bi	Fe	O	Eu	Dy
$\text{BiFeO}_3$	20	20	60	-----	-----
$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	13.33	26.66	60	-----	-----
$\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$	37.87	1.51	60.6	-----	-----
$\text{Bi}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{FeO}_3$	18	20	60	2	-----
$\text{Bi}_{0.885}\text{Eu}_{0.115}\text{FeO}_3$	17.7	20	60	2.3	-----
$\text{Bi}_{0.875}\text{Eu}_{0.125}\text{FeO}_3$	17.5	20	60	2.5	-----
$\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{FeO}_3$	19	20	60	-----	1
$\text{Bi}_{0.925}\text{Dy}_{0.075}\text{FeO}_3$	18.5	20	60	-----	1.5
$\text{Bi}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{FeO}_3$	18	20	60	-----	2



**Tabla 3.7.** % atómico de Bi, Fe, O, Dy y Eu obtenidos al realizar un análisis puntual por EDS en MEB.

Muestra	Zona de análisis	% atómico				
		Bi	Fe	O	Eu	Dy
<b>BiFeO<sub>3</sub></b>	<i>B</i>	15.64	12.50	71.86	-----	-----
	<i>S</i>	29.55	1.51	68.94	-----	-----
	<i>M</i>	13.13	21.21	65.66	-----	-----
<b>Bi<sub>0.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>FeO<sub>3</sub></b>	<i>B</i>	17.57	17.12	63.75	1.56	-----
<b>Bi<sub>0.885</sub>Eu<sub>0.115</sub>FeO<sub>3</sub></b>	<i>B</i>	17.33	18.59	62.26	1.82	-----
<b>Bi<sub>0.875</sub>Eu<sub>0.125</sub>FeO<sub>3</sub></b>	<i>B</i>	16.42	16.80	64.58	2.19	-----
<b>Bi<sub>0.95</sub>Dy<sub>0.05</sub>FeO<sub>3</sub></b>	<i>B</i>	18.02	17.98	63.19	-----	0.81
	<i>S</i>	30.49	9.07	60.44	-----	-----
	<i>M</i>	13.80	18.90	67.30	-----	-----
<b>Bi<sub>0.925</sub>Dy<sub>0.075</sub>FeO<sub>3</sub></b>	<i>B</i>	13.98	23.8	60.46	-----	1.76
	<i>S</i>	64.47	8.77	64.47	-----	-----
	<i>M</i>	11.41	11.02	76.33	-----	-----
<b>Bi<sub>0.9</sub>Dy<sub>0.1</sub>FeO<sub>3</sub></b>	<i>B</i>	16.2	16.84	64.98	-----	1.98

Los porcentajes atómicos que se obtienen mediante la técnica EDS, son aproximados, ya que esta técnica es semicuantitativa y sólo proporciona una idea de la composición química de las fases presentes en la muestra; esta es la razón por la cual los porcentajes atómicos obtenidos por EDS y los calculados difieren. El criterio que se utilizó para determinar a qué fase corresponde cada uno de los granos que conforman las muestras analizadas, fue la proporción en porcentaje, por ejemplo, para la fase Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub> se tienen los porcentajes más altos de bismuto, por ser el compuesto que presenta la mayor cantidad de este elemento, en todas las muestras sinterizadas la zona *S* es la que posee los mayores porcentajes de bismuto; si se sigue el mismo análisis para las zonas restantes es posible determinar que la zona *B* corresponde a la fase BiFeO<sub>3</sub> y las zonas *S* y *M* a las fases Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> y Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub> respectivamente; lo que reafirma de manera las



deducciones antes descritas, y los resultados obtenidos mediante difracción de rayos x.

### 3.3.3. Tamaño promedio de grano y densidad de las muestras sinterizadas.

El tamaño promedio de grano de todas las muestras sinterizadas se determinaron mediante el software *ImageJ*, los resultados obtenidos (tabla 3.8), se graficaron en función de la cantidad de  $Dy^{3+}$  y  $Eu^{3+}$  (figuras 3.28 y 3.29). La distribución del tamaño de grano se encuentra representada en los histogramas de la figura 3.30 y 3.31. Y finalmente, la tabla 3.9 muestra la densidad, con su respectivo % de densificación. La figura 3.32 muestra un gráfico del porcentaje de densificación en función de la composición de europio.

**Tabla 3.8.** Tamaño promedio de grano de todas las muestras sinterizadas, obtenidos mediante el programa *ImageJ*.

Composición	Tamaño promedio de grano ( $\mu\text{m}$ )
$\text{BiFeO}_3$	1.2971 ( $\pm 0.05$ )
$\text{Bi}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{FeO}_3$	0.9266 ( $\pm 0.05$ )
$\text{Bi}_{0.885}\text{Eu}_{0.115}\text{FeO}_3$	0.8807 ( $\pm 0.04$ )
$\text{Bi}_{0.875}\text{Eu}_{0.125}\text{FeO}_3$	0.7000 ( $\pm 0.03$ )
$\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{FeO}_3$	1.1894 ( $\pm 0.05$ )
$\text{Bi}_{0.925}\text{Dy}_{0.075}\text{FeO}_3$	1.0960 ( $\pm 0.03$ )
$\text{Bi}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{FeO}_3$	0.7379 ( $\pm 0.05$ )

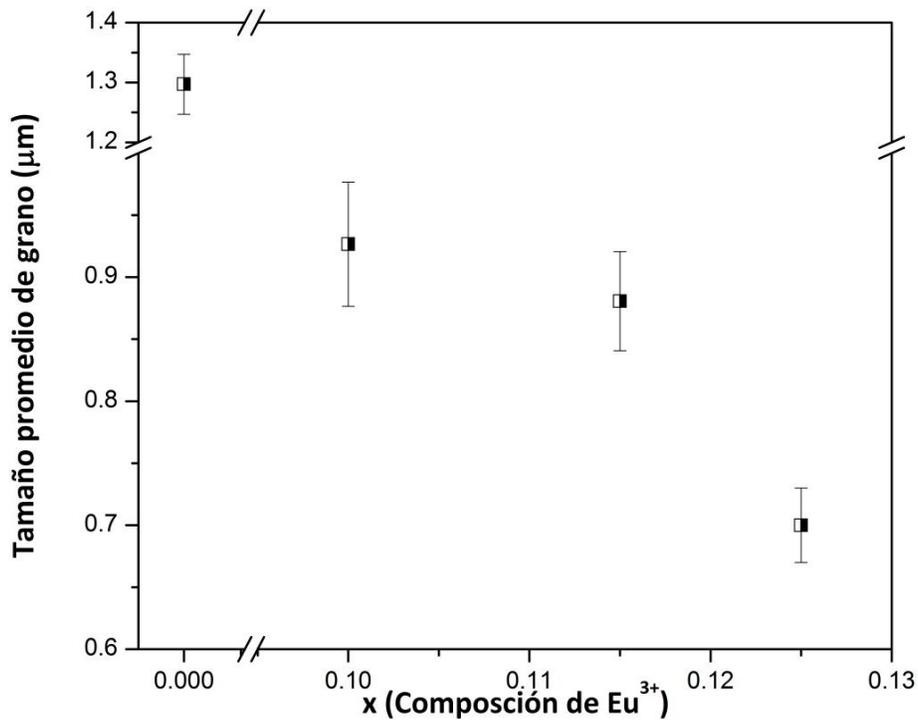
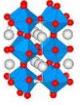


Figura 3.28. Tamaño promedio de grano en función de la composición de  $\text{Eu}^{3+}$ .

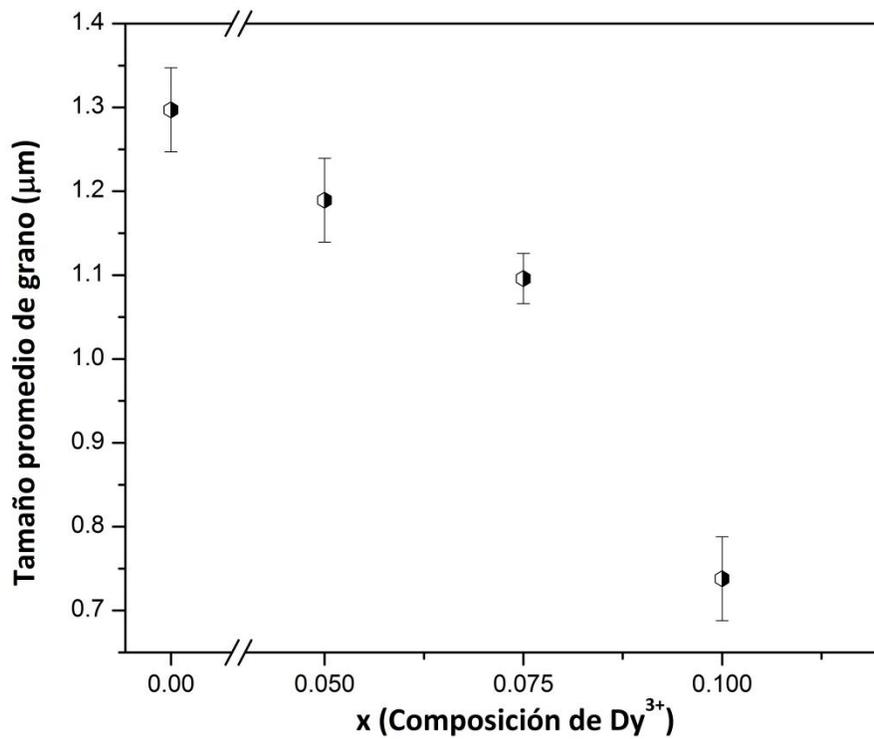
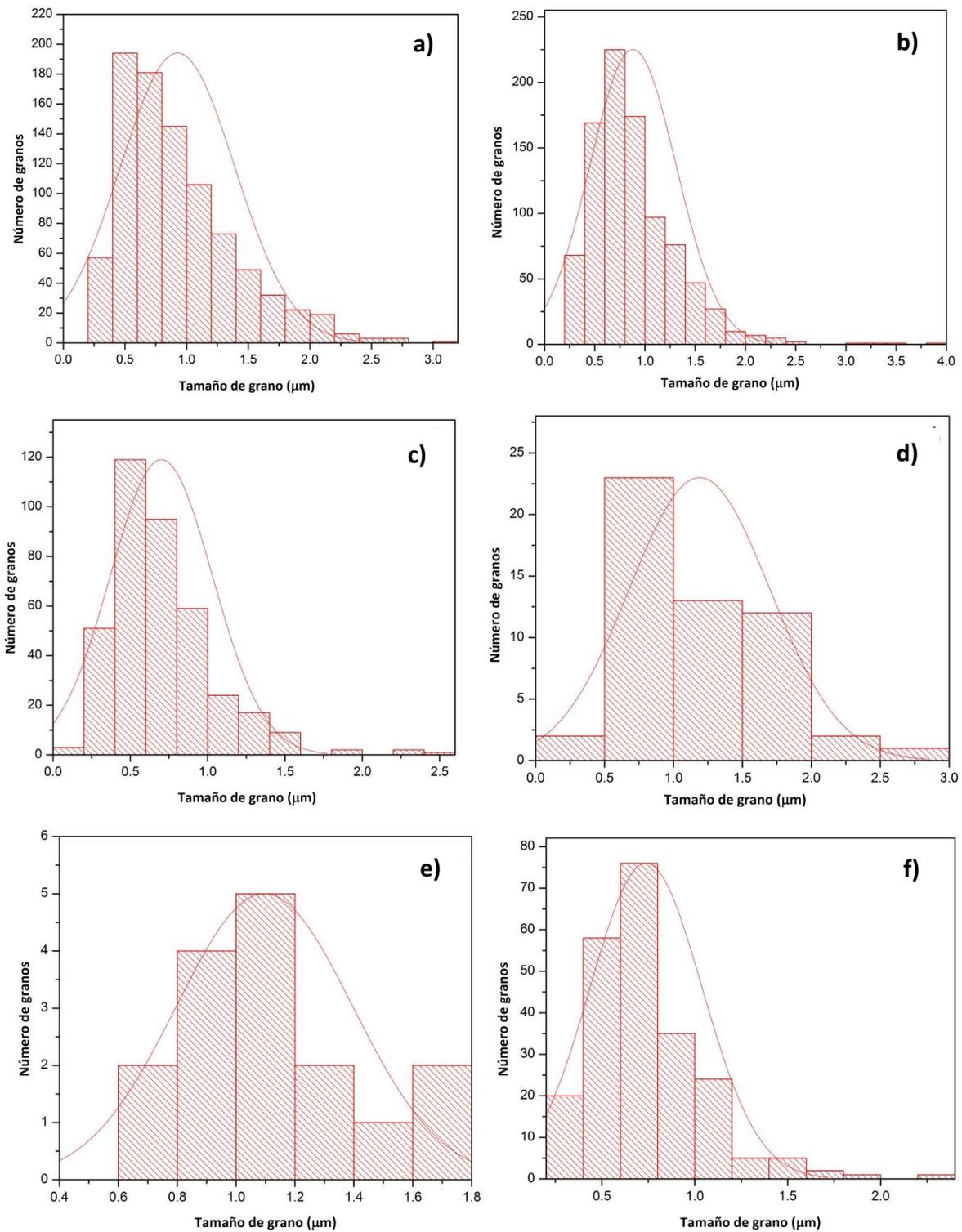
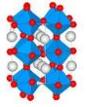
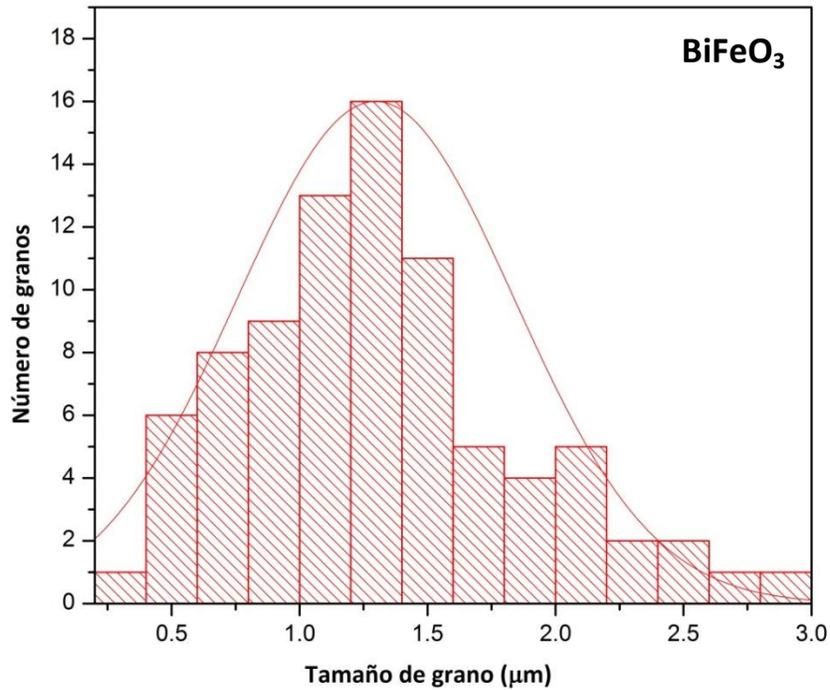
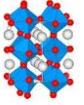


Figura 3.29. Tamaño promedio de grano en función de la composición de  $\text{Dy}^{3+}$ .



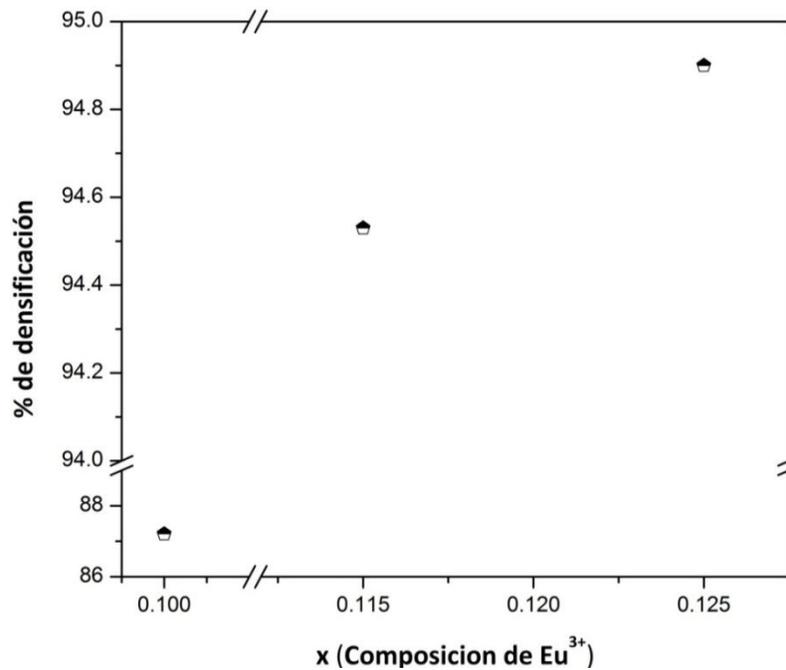
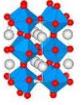
**Figura 3.30.** Distribución del tamaño de grano en muestras sinterizadas:  
**a)**  $\text{Bi}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{FeO}_3$ , **b)**  $\text{Bi}_{0.885}\text{Eu}_{0.115}\text{FeO}_3$ , **c)**  $\text{Bi}_{0.875}\text{Eu}_{0.125}\text{FeO}_3$ , **d)**  $\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{FeO}_3$ ,  
**e)**  $\text{Bi}_{0.925}\text{Dy}_{0.075}\text{FeO}_3$  y **f)**  $\text{Bi}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{FeO}_3$ .



**Figura 3.31.** Distribución del tamaño de partícula de la pastilla sinterizada de BiFeO<sub>3</sub>.

**Tabla 3.9.** Densidad experimental de todas las muestras sinterizadas determinadas mediante el principio de Arquímedes.

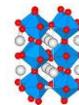
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )		
Densidad informada en la tarjeta PDF: 8.313 g/cm <sup>3</sup>		
Composición	Experimental	% de densificación
BiFeO <sub>3</sub>	7.5119 ± 0.08	90.36
Bi <sub>0.9</sub> Eu <sub>0.1</sub> FeO <sub>3</sub>	7.2496 ± 0.01	87.21
Bi <sub>0.885</sub> Eu <sub>0.115</sub> FeO <sub>3</sub>	7.8586 ± 0.06	94.53
Bi <sub>0.875</sub> Eu <sub>0.125</sub> FeO <sub>3</sub>	7.8894 ± 0.04	94.90
Bi <sub>0.9</sub> Dy <sub>0.1</sub> FeO <sub>3</sub>	8.0622 ± 0.02	96.98



**Figura 3.32.** Porcentaje de densificación en función de la composición de europio.

De acuerdo a la tabla 3.8, se observa que el tamaño promedio de grano que se obtuvo, para el caso de la muestra de  $\text{BiFeO}_3$ , se encuentra en el intervalo informado en la literatura ( $1 - 2 \mu\text{m}$ ) [17, 18]. Así mismo, los gráficos de las figuras 3.28 y 3.29 revelan que cuando se incrementa la cantidad de  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$ , el tamaño promedio de grano disminuye, lo cual concuerda con lo observado en las imágenes de MEB.

Los histogramas (figuras 3.30 y 3.31) corroboran que la distribución del tamaño de grano en todas las muestras sinterizadas no es uniforme, a este tipo de distribución se le conoce con el nombre de distribución bimodal [19], ya que unos granos son más grandes que otros, lo cual indica que los granos de mayor tamaño crecieron a mayor velocidad; a este tipo de crecimiento se le denomina “*growth grain abnormal*” [20]. El crecimiento de grano anormal es marcado en aquellas muestras que presentan fases secundarias, debido a que su presencia, obstaculizan el movimiento de los límites de grano inhibiendo su crecimiento, (*Efecto Zener* [21]). Este comportamiento no es general, ya que las fases



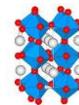
secundarias sólo se encuentran segregadas en los límites de algunos granos, dando lugar a que unos crezcan más que otros.

Para muchas aplicaciones tecnológicas, el control de la microestructura significa el lograr una alta densidad, un tamaño de grano pequeño, y una microestructura homogénea. Por lo tanto, el control del crecimiento de grano durante la sinterización, forma una de las consideraciones más importantes en la fabricación de cerámicas avanzadas por dos razones: 1) muchas propiedades son dependientes del tamaño de grano, en este caso, las propiedades magnéticas dependerán en gran medida del tamaño de grano y 2) el crecimiento de grano incrementará las distancias de difusión para el transporte de materia y reducirá la velocidad de densificación [22, 23].

La densificación ocurre por un flujo de materia de los límites de grano a los poros, una densificación rápida requiere que las distancias de difusión entre la fuente de materia a los poros sea pequeña, para que esto ocurra, el tamaño de grano debe ser pequeño [24]; esto se ve reflejado en la tendencia observada en la figura 3.32, donde se muestra que el porcentaje de densificación de las muestras sinterizadas se incrementa paulatinamente conforme aumenta la cantidad de  $\text{Eu}^{3+}$ , debido a que el tamaño de grano se reduce progresivamente al crecer la concentración de este catión.

Los mayores porcentajes de densificación se obtuvieron para las muestras  $\text{Bi}_{0.875}\text{Eu}_{0.125}\text{FeO}_3$  y  $\text{Bi}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{FeO}_3$ , que fueron las que presentaron el tamaño de grano promedio más pequeño, 0.701 y 0.7379  $\mu\text{m}$  respectivamente. El porcentaje de densificación que se obtiene para el caso del  $\text{BiFeO}_3$  (90.36%), es muy próximo al informado en la literatura (91%) [17, 18].

Un rápido crecimiento de grano, causa una reducción drástica de la velocidad de densificación, lo cual incrementa la posibilidad para que se genere un crecimiento de grano anormal. Por lo tanto, para lograr una densificación alta se desea evitar este tipo de crecimiento [22]. Durante el proceso de sinterización, la velocidad de densificación aumenta cuando el tamaño de partícula de los polvos es menor a 1  $\mu\text{m}$ , lo que produce cerámicas con una densidad próxima a la informada para los



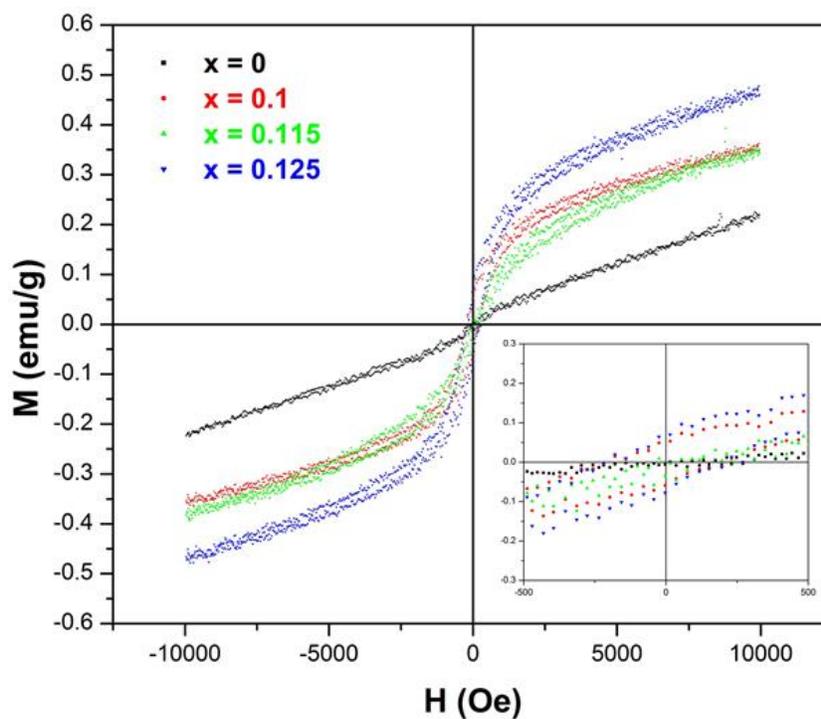
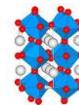
polvos [24]. Todos los polvos sintetizados en este trabajo, presentaron un tamaño de partícula promedio menor a 1  $\mu\text{m}$ , obteniéndose los menores tamaños de partícula para las composiciones  $\text{Bi}_{0.875}\text{Eu}_{0.125}\text{FeO}_3$  y  $\text{Bi}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{FeO}_3$ , las cuales mostraron los porcentajes de densificación más altos.

La presencia de aglomerados conduce a una sinterización diferencial, lo que ocasiona que se formen poros en la muestra [24]. Esto se reflejó en la densidad de todas las muestras sinterizadas, ya que las densidades obtenidas experimentalmente fueron menores a la informada en tarjeta PDF. Aun así, se obtuvieron altos porcentajes de densificación, lo cuales se incrementaron en presencia de  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$ . La composición  $\text{Bi}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{FeO}_3$  fue la que obtuvo la mayor densificación (96.98%), así como una alta homogeneidad y la total ausencia de fases secundarias.

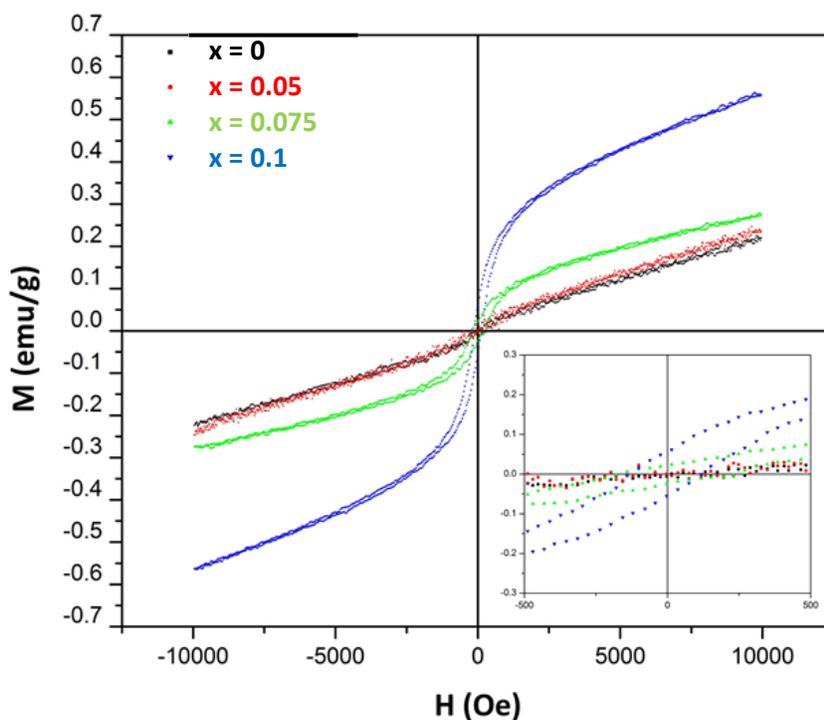
### 3.4. Caracterización magnética.

#### 3.4.1. Ciclos de histéresis obtenidos por magnetometría de muestra vibrante (VSM) de los polvos de las soluciones sólidas $\text{Bi}_{1-x}\text{RE}_x\text{FeO}_3$ $0 \leq x \leq 0.125$ .

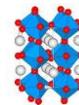
Los ciclos de histéresis obtenidos por magnetometría de muestra vibrante (VSM) de los polvos de las soluciones sólidas  $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0, 0.1, 0.115$  y  $0.125$ ) y  $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0.05, 0.075$  y  $0.1$ ), sintetizados por el método de *Pechini Modificado*, se muestran en las figuras 3.33 y 3.34; en ellas se inserta una imagen ampliada de dichos ciclos en el intervalo de  $-500$  a  $500\text{Oe}$  y de  $-0.3$  a  $0.3 \text{ emu/g}$ , con el objeto de visualizar con mayor claridad los cambios producidos en los parámetros magnéticos, cuando el  $\text{BiFeO}_3$  forma soluciones sólidas con  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Dy}^{3+}$ , y cuando se incrementa la concentración de estos cationes. Así mismo, la tabla 3.10 muestra los parámetros magnéticos obtenidos en cada una de las curvas  $M - H$ , donde también se incluye el tamaño de partícula de cada uno de los polvos caracterizados.



**Figura 3.33.** Curvas M - H a temperatura ambiente de los polvos de la solución sólida:  $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0, 0.1, 0.115$  y  $0.125$ ) sintetizados por el método de *Pechini modificado*.



**Figura 3.34.** Curvas M - H a temperatura ambiente de los polvos de la solución sólida:  $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0, 0.05, 0.075$  y  $0.1$ ) sintetizados por el método de *Pechini modificado*.

**Tabla 3.10.** Parámetros magnéticos obtenidos a temperatura ambiente por VSM.

Solución sólida	Tamaño de partícula (nm)	$M_s$ (emu/g)	$M_r$ (emu/g)	$H_c$ (Oe)
BiFeO <sub>3</sub>	158.00 (± 0.078)	0.2263	0.0014	170
Bi <sub>0.9</sub> Eu <sub>0.1</sub> FeO <sub>3</sub>	70.21 (± 6)	0.2246	0.0764	185
Bi <sub>0.885</sub> Eu <sub>0.115</sub> FeO <sub>3</sub>	46.29 (± 1)	0.3626	0.2297	105
Bi <sub>0.875</sub> Eu <sub>0.125</sub> FeO <sub>3</sub>	40.10 (± 2)	0.3934	0.0355	111
Bi <sub>0.9</sub> Dy <sub>0.05</sub> FeO <sub>3</sub>	94.17 (± 3)	0.2467	0.0022	332
Bi <sub>0.885</sub> Dy <sub>0.075</sub> FeO <sub>3</sub>	69.29 (± 5)	0.2781	0.0229	211
Bi <sub>0.9</sub> Dy <sub>0.1</sub> FeO <sub>3</sub>	65.02 (± 3)	0.5384	0.0626	186

En la curvas  $M - H$  se observa que la magnetización  $M$  de los polvos de BiFeO<sub>3</sub> ( $x = 0$ ), aumenta casi linealmente a medida que se aplica el campo magnético  $H$ , sin llegar a la saturación, lo cual muestra un comportamiento ferromagnético débil; que gradualmente se incrementa a medida que aumenta la concentración de Dy<sup>3+</sup> y Eu<sup>3+</sup>. La tabla 3.10 muestra los parámetros magnéticos obtenidos en cada uno de los ciclos de histéresis, los cuales se graficaron en función de la concentración de Dy<sup>3+</sup> y Eu<sup>3+</sup> (figura 3.35). En estos gráficos se observa que la magnetización de saturación  $M_s$  aumenta gradualmente conforme se incrementa la cantidad de estos cationes, lo cual es consistente con reportes previos en la literatura [10, 25] y con lo observado en las curvas  $M - H$ . Esta tendencia se debe a los cambios estructurales producidos en el BiFeO<sub>3</sub>, cuando se encuentra en solución sólida con disprosio y europio. Resultados previos de refinamiento Rietveld en este trabajo, demostraron que los parámetros y el volumen de la celda cristalina de BiFeO<sub>3</sub>, disminuyen de manera directa al contenido de disprosio y europio; estos cambios producen que la estructura se distorsione y los ángulos de enlace Fe - O - Fe cambien, lo que propicia el canteo de los momentos magnéticos del Fe<sup>3+</sup>. Esto permite que los momentos magnéticos se alineen más fácilmente con el campo, y por tanto, se incremente la magnetización [10].

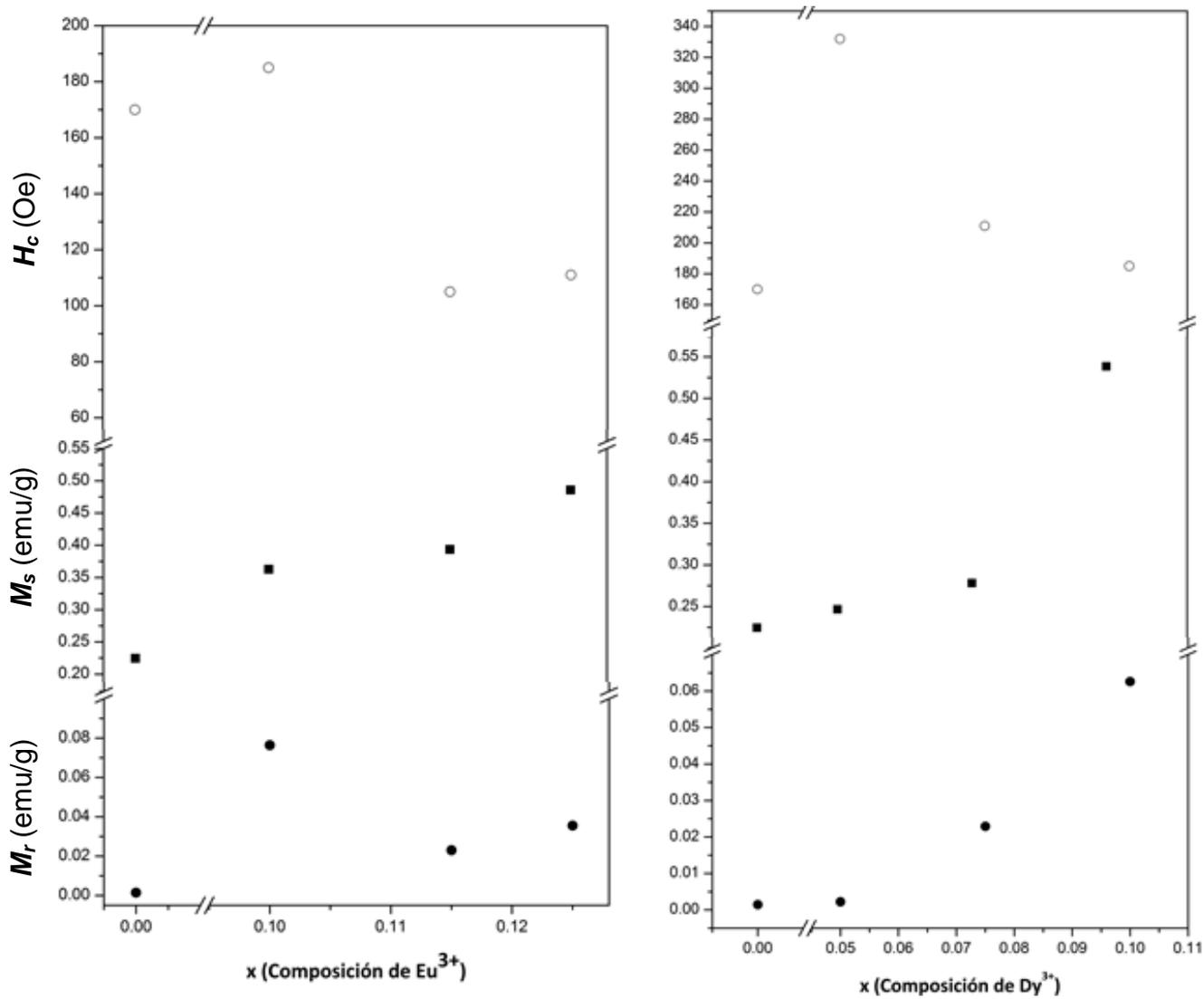
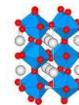
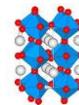


Figura 3.35. Parámetros magnéticos obtenidos a temperatura ambiente por VSM en función de la composición de disprosio y europio.



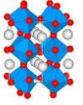
Para el caso de las soluciones sólidas con  $\text{Dy}^{3+}$ , la  $M_r$  se incrementa conforme aumenta el contenido de este catión, obteniéndose la mayor  $M_r$  a una composición de  $x = 0.1$ . En el caso de las soluciones sólidas con  $\text{Eu}^{3+}$  la máxima  $M_r$  se obtiene a una composición de  $x = 0.1$ , y este parámetro disminuye cuando  $x > 0.1$ .

Por otro lado, los gráficos muestran que se obtiene un valor máximo de  $H_c$  a las siguientes composiciones:  $\text{Bi}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{FeO}_3$  y  $\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{FeO}_3$ ; esta tendencia coincide con informes previos en la literatura para polvos de  $\text{BiFeO}_3$  en solución sólida con estas dos tierras raras [10]. El tener un alto valor de  $H_c$  significa un costo energético mayor para desmagnetizar el material.

En el método cerámico, los polvos de  $\text{BiFeO}_3$  muestran una respuesta paramagnética, lo que no se observa en los sintetizados por el método de Pechini modificado [26 - 31]. El tamaño de partícula que se obtiene por el método cerámico es de 1- 2  $\mu\text{m}$ , a comparación de lo obtenidos por el método Pechini o sol – gel ( $< 1\mu\text{m}$ ); estas diferencias sugieren que el tamaño de partícula también influye en las propiedades magnéticas del material. Tae – Jin Park y sus colaboradores [32], observaron que cuando disminuye paulatinamente el tamaño de partícula de polvos de  $\text{BiFeO}_3$ , se incrementa gradualmente la respuesta magnética, lo cual confirma esta dependencia.

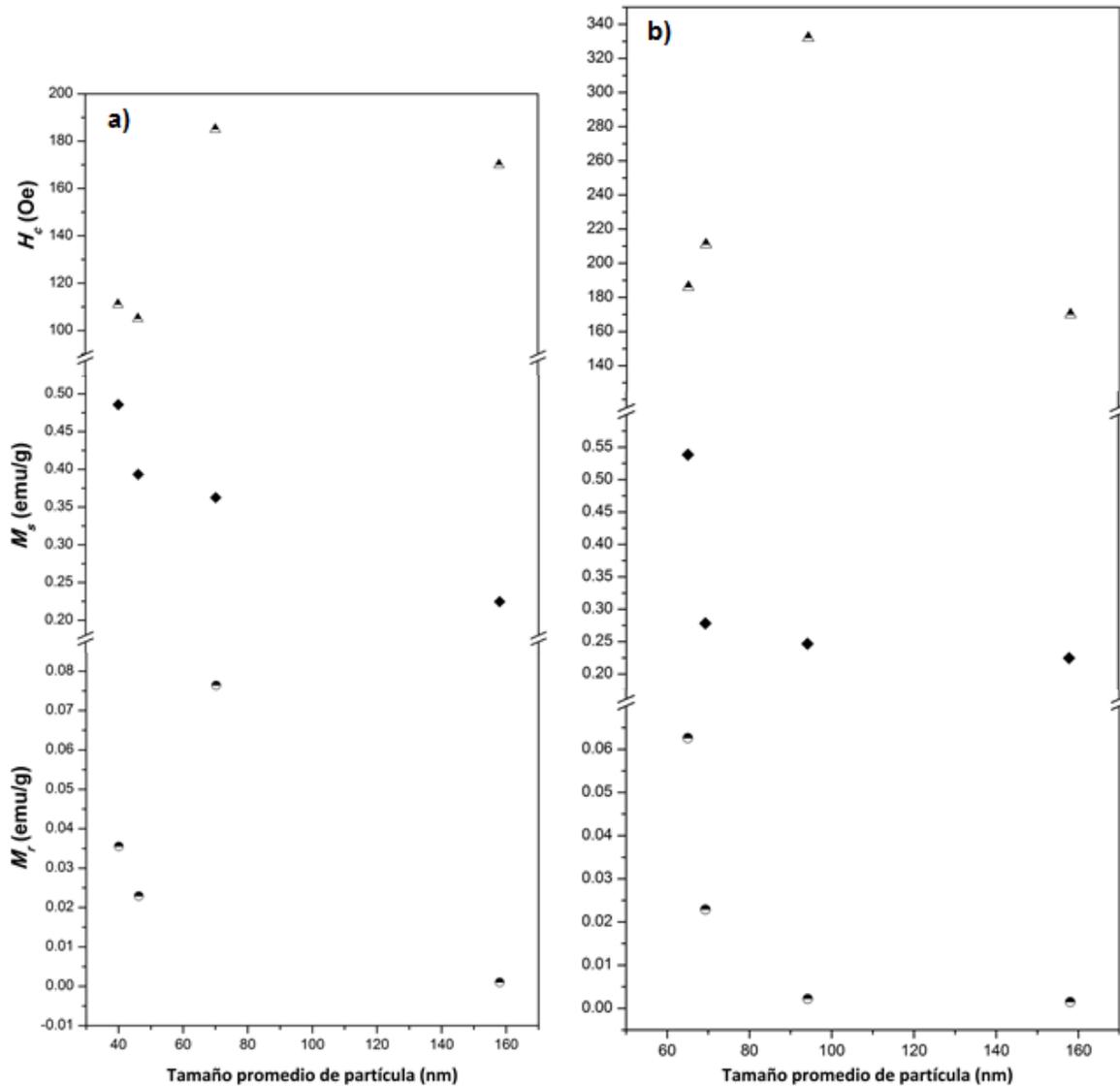
Para observar el efecto del tamaño de partícula sobre las propiedades magnéticas, la figura 3.36 muestra un gráfico de los parámetros magnéticos obtenidos en cada caso, en función del tamaño de partícula de los polvos; donde se observa que la  $M_s$  disminuye conforme se incrementa el tamaño de partícula.

Cuando el tamaño de partícula disminuye, su área superficial se reduce, lo que causa una alteración en la estructura magnética del material, que da lugar a que los momentos magnéticos del  $\text{Fe}^{3+}$  se encuentren desapareados en la superficie, manifestándose una respuesta magnética en el material, tal cual se observa en los ciclos de histéresis de la soluciones sólidas. Este hecho también explica las diferencias observadas en el comportamiento magnético de polvos de  $\text{BiFeO}_3$  sintetizados por el método cerámico y sol-gel o Pechini [10].

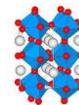


En la figura 3.36a, se observa que la  $M_r$  disminuye conforme se incrementa el tamaño de partícula. Sin embargo, en el otro caso (figura 3.36b), esta tendencia se aprecia a tamaños de partícula mayores a 60 nm.

Los polvos de  $\text{BiFeO}_3$  presentaron la menor  $M_r$ , al igual que el mayor tamaño de partícula.



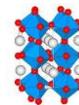
**Figura 3.36.** Parámetros magnéticos obtenidos a temperatura ambiente por VSM en función del tamaño de partícula de polvos dopados con **a)**  $\text{Eu}^{3+}$  y **b)**  $\text{Dy}^{3+}$ .



Por su parte, se obtiene el valor máximo de  $H_c$  a en aquellas muestras que presentan los tamaños de partícula más grandes.

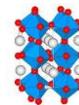
Las características de los ciclos de histéresis ferromagnéticos en un material, es importante ya que su forma impondrá las aplicaciones que puede tener. Por ejemplo, los materiales magnéticos blandos presentan curvas de histéresis de apariencia estrecha con bajos valores  $H_c$  y alta  $M_s$ , estas características fueron observadas en la composición  $\text{Bi}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{FeO}_3$ , la cual presentó los valores más altos de  $M_s$  y  $H_c$ .

De manera generalizada se concluye que la magnetización del material  $\text{BiFeO}_3$  aumenta, cuando éste se encuentra en solución sólida con  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$ , y se incrementa en forma directa con el contenido de estos cationes y con la disminución del tamaño de partícula. La mayor magnetización de saturación se obtuvo para la composición  $\text{Bi}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{FeO}_3$ , a comparación de la solución sólida  $\text{Bi}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{FeO}_3$ ; lo cual se atribuye a que el disprosio presenta un momento magnético mayor al del europio (10.83 y 8.48 MB respectivamente). De esta manera se demuestra que existen dos factores principales que influyen en la respuesta magnética de  $\text{BiFeO}_3$ : 1) la sustitución del ion  $\text{Bi}^{3+}$  por un ion de tierra rara magnéticamente activo, como los son  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$ , 2) la distorsiones producidas en la celda cristalina del  $\text{BiFeO}_3$  por dicha sustitución, y aunado a ello, el decremento en el tamaño de partícula.

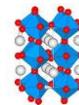


## Referencias.

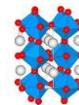
- [1] Eror, G. N.; Anderson, U. H. *Polymeric precursor synthesis of ceramic materials*; Materials Research Society. Symposium Proceedings 73: Pittsburgh, PA, 1986, pp. 571 – 577.
- [2] Filipev, V. S., Smolyaninov, N. P.; Fesenko, E. G.; Belyeav I. N. *Preparation and Lattice Parameters of BiFeO<sub>3</sub>*. Kristallografiya. 1960, Vol. 5, 958.
- [3] Morozov, M. I.; Lamanova, N. A.; Gusarov V. V. *Specific features of BiFeO<sub>3</sub> formation in a mixture of bismuth (III) and iron (III) oxides*. Russian Journal of General Chemistry. 2003, Vol. 73, 1676 – 1680.
- [4] González, M. G.; Ma. Noguez, E. *Principios de Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos X*; Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química. Departamento de Ingeniería Química Metalúrgica. México D. F., 2009, pp. 57- 66.
- [5] Jian L.; Liang, F.; Fengang, Z.; Sheng, J.; Mingrong, S. *Enhancement of magnetization in Eu doped BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles*. Applied Physics Letters. 2009, Vol. 95, 022511.
- [6] Fuentes, Luis. *Análisis de Minerales y el Método de Rietveld*. Sociedad Mexicana de Cristalografía A. C. Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV). Instituto de Cibernética, Matemáticas y Física; La Habana: Chihuahua, México, 1998, pp. 75 – 79.
- [7] Shannon, R. D. *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*. Acta Crystallographica, 1976, Vol. A32, 751.
- [8] Yubin, L.; Jun, Y.; Jianju, L.; Chaodan, Z.; Yunyi, W.; Yuan, Z.; Meng, W.; Yunbo, W. *Influence of Dy-doping on ferroelectric and dielectric properties in Bi<sub>1.052x</sub>Dy<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> ceramics*. Journal Matter Science: Materials in Electronics. 2011, Vol. 22, 323 – 327.
- [9] Yinbang, Y.; Wenchao, L.; Yukkwan, C.; Chiwah, L.; Cheeleung, M. *Studies of Rare – Earth – Doped BiFeO<sub>3</sub> Ceramics*. International Journal of Applied Ceramic Technoly. 2011, Vol. 8, 1246 – 1253.
- [10] Chakrabarti, K.; Das, K.; Sarkar, B.; De, S. K. *Magnetic and dielectric properties of Eu – doped BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles by acetic acid – assisted sol – gel method*. Journal of Applied Physics. 2011, Vol. 110, 103905.
- [11] Yuan, G. L.; Wing, S.; Liu, J. M.; Liu, Z. G. *Structural transformation and ferromagnetic behavior in single-phase Bi<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> multiferroic ceramics*. Applied Physics Letters. 2006, Vol. 89, 052905.
- [12] Karimi, S.; Reaney, I. M.; Han, Y.; Pokorny, J.; Sterianou, I. *Crystal Chemistry and Domain structure or rare – earth doped BiFeO<sub>3</sub> ceramics*. Journal of Materials Science. 2009, Vol. 44, 5102 – 5112.
- [13] Kan, D.; Pálová, L.; Varatharajan, A.; Cheng, J.; Fujino S.; Nagarajan, V.; Rabe, K.; Takeuchi, I. *Universal Behavior and Electric-Field-Induced Structural Transition in Rare-Earth-Substituted BiFeO<sub>3</sub>*. Advanced Functional Materials. 2010, Vol. 20, 1108 – 1115.



- [14] Kittel, C. *Introducción a la Física del Estado Sólido*. 3ra Edición; Reverté: España, 1997, pp. 696.
- [15] Kang, S. J. *Sintering. Densification, Grain Growth and Microstructure*. Elsevier Butterworth – Heinemann: Japan, 2005, pp. 3, 4.
- [16] Bernardo, M.S.; Jardiel, T.; Peiteado, M.; Caballero, A.C.; Villegas, M. *Reaction pathways in the solid state synthesis of multiferroic BiFeO<sub>3</sub>*. Journal of the European Ceramic Society. 2011, Vol. 31, 3047 – 3053.
- [17] Mazumder, R.; Chakravarty, D.; Bhattacharya D.; Sen, A. *Spark plasma sintering of BiFeO<sub>3</sub>*. Materials Research Bulletin. 2009, Vol. 44, 555 – 559.
- [18] Zhonghua, D.; Yukikuni, A. *Electrical properties of multiferroic BiFeO<sub>3</sub> ceramics synthesized by spark plasma sintering*. Journal of Physics D: Applied Physics. 2010, Vol. 43, 445403.
- [19] Kang, S. J. *Sintering. Densification, Grain Growth and Microstructure*. Elsevier Butterworth – Heinemann: Japan, 2005, pp. 95, pp. 89.
- [20] Kang, S. J. *Sintering. Densification, Grain Growth and Microstructure*. Elsevier Butterworth – Heinemann: Japan, 2005, pp. 117 – 119.
- [21] Kang, S. J. *Sintering. Densification, Grain Growth and Microstructure*. Elsevier Butterworth – Heinemann: Japan, 2005, pp. 95.
- [22] Rahaman, M. N. *Ceramic Processing and sintering*. Second Edition; 2th edition, Taylor and Francis: Japan, 2005, pp. 540, 545, 546.
- [23] Rahaman, M. N. *Ceramic Processing and sintering*. Second Edition; 2th edition, Taylor and Francis: Japan, 2005, pp. 427.
- [24] Rahaman, M. N. *Ceramic Processing and sintering*. Second Edition; 2th edition, Taylor and Francis: Japan, 2005, pp. 50.
- [25] Qian, F. Z.; Jiang, J. S.; Guo, S. Z.; Jiang, D. M.; Zhang, W. G. *Multiferroic properties of Bi<sub>1-x</sub>Dy<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> nanoparticles*. Journal of Applied Physics. 2009, Vol. 106, 084312.
- [26] Troyanchuk, I. O.; Chobot, A. N.; Mantytskaya, O. S.; Tereshko, N. V. *Weak ferromagnetism in BiFeO<sub>3</sub> – Based Multiferroics*. JETP Letters. 2009, Vol. 89,
- [27] Uniyal, P.; Yadav, K. L. *Room temperature multiferroic properties of Eu doped BiFeO<sub>3</sub>*. Journal of Applied Physics. 2009, Vol. 105, 07D914.
- [28] Zhang, T.; Hua, L.; Zhang Y.; Hui, M.; Yan, C. *Preparation, structures and multiferroic properties of single phase Bi<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> (x = 0 – 0.40) ceramics*. Journal of Applied Physics. 2006, Vol. 100, 114108.
- [29] Uniyal, P.; Yadav, K. L. *Pr doped bismuth ferrite ceramics with enhanced multiferroics properties*. Journal Physics Condensed Matter. 2009, Vol. 21, 405901.
- [30] Jeon, N.; Dibyanjan, R.; Won, K.; Kang L. *Enhanced multiferroic properties of single-phase BiFeO<sub>3</sub> bulk ceramics by Ho doping*. Applied Physics Letters. 2011, Vol. 98, 072901.
- [31] Pradhan, A. K.; Zhang, K.; Hunter, D.; Dadson, J. B.; Loiutts, G. B. *Magnetic and electric properties of single – phase multiferroic BiFeO<sub>3</sub>*. Journal Applied Physics. 2005, Vol. 97, 093903.



- [32] Jin, T.; Papaefthymiou, G.; Viescas A.; Moodenbaugh, A.; Wong, S. S. *Size Dependent Magnetic Properties of Single- Crystalline Multiferroic BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles*. Nano Letters. 2007, Vol. 7, 766 – 772.



## IV. CONCLUSIONES.

- Se sintetizaron polvos de  $\text{BiFeO}_3$  y de sus soluciones sólidas con  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$ , a menor temperatura y tiempo que por el método cerámico.
- El catión huésped ocupa los sitios del  $\text{Bi}^{3+}$  en la estructura cristalina de  $\text{BiFeO}_3$  y forma una solución sólida de tipo sustitucional. Se determinó que el límite de solubilidad de las soluciones sólidas obtenidas con  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Dy}^{3+}$  es de  $0 < x < 0.15$  y  $0 < x < 0.2$  respectivamente.
- Los parámetros y el volumen de la celda cristalina de las soluciones sólidas disminuyen en función directa al contenido de  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Dy}^{3+}$ .
- Mediante el método Pechini modificado, se obtienen polvos con aglomerados y con un tamaño promedio de partícula menor a  $1 \mu\text{m}$ . Los cationes  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Dy}^{3+}$  inhiben el crecimiento de partícula y grano (para el caso de las muestras sinterizadas).
- En muestras sinterizadas, se obtiene la mayor densificación cuando el tamaño de partícula y grano es pequeño, y cuando se tiene la mayor concentración de  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Dy}^{3+}$ .
- Se produce un incremento progresivo de la magnetización, al amentar la concentración de  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Dy}^{3+}$ , debido a las distorsiones estructurales provocadas en la red y al decremento en el tamaño de partícula de los polvos.