



Universidad Nacional Autónoma de México

Posgrado en Ciencias e Ingeniería en Materiales
Centro de Nanociencias y Nanotecnología

Caracterización química, estructural y estudio de las propiedades
dieléctricas de la cerámica $YMnO_3$ dopado con Zr y Mo

T E S I S

que para optar por el grado de:
Maestro en Ciencias e Ingeniería de Materiales

PRESENTA:

Cristian Gabriel Herbert Galarza

Tutor Principal:

Dr. Alejandro César Durán Hernández
Centro de Nanociencias y Nanotecnología

Ensenada, Baja California, Agosto 2021



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

Índice general

Índice general	1
Índice de figuras	4
Índice de tablas	9
Introducción	11
I. Antecedentes	14
I.1. Cerámicas multifuncionales	14
I.2. Estructura tipo perovskita	18
I.3. Propiedades dieléctricas	20
I.3.1. Permitividad y polarización	20
I.3.2. Pérdidas dieléctricas y conductividad	22
I.3.3. Tipos de polarización	27
I.3.4. Ferroelectricidad	30
I.4. Propiedades estructurales y dieléctricas de la manganita hexagonal $YMnO_3$	33
I.4.1. Estructura cristalina	33
I.4.2. Propiedades dieléctricas y multiferroicas del compuesto puro y dopado en el sitio B	36
I.5. Justificación y alcance de este trabajo de Tesis	39
I.6. Hipótesis	40
I.7. Objetivos Generales	40
I.8. Objetivos Específicos	40

ÍNDICE GENERAL	2
II. Procedimiento experimental	42
II.1. Síntesis por el método cerámico del sistema $YMn_{1-x}T_xO_3$ dopado con $T = Zr, Mo$	42
II.1.1. Síntesis por reacción en estado sólido	43
II.1.2. Sinterización y fabricación de capacitores	44
II.2. Caracterización estructural (DRX), morfológica (SEM) y química (EDX y XPS) del sistema $YMn_{1-x}T_xO_3$ dopado con $T = Zr, Mo$	46
II.2.1. Difracción de rayos-x y análisis estructural por el método de Rietveld	46
II.2.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM) y análisis químico por medio de espectroscopia de dispersión de energía por rayos-x (EDX)	49
II.2.3. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-x (XPS)	50
II.3. Caracterización dieléctrica: Permitividad y pérdida dieléctrica	51
II.3.1. Medidas de permitividad, pérdidas dieléctricas y calculo de conductividad	51
III. Resultados y discusión	54
III.1. Caracterización estructural	54
III.1.1. Límite de solubilidad y estructura cristalina de los compuestos $YMn_{1-x}T_xO_3$ dopados con $T = Zr, Mo$	55
III.1.2. Análisis por el método Rietveld	60
III.2. Caracterización morfológica, tamaño de partícula y análisis químico por EDX	67
III.3. Caracterización química por XPS del compuesto $YMn_{1-x}T_xO_3$ dopado con $T = Zr, Mo$	72
III.4. Propiedades dieléctricas	75
III.4.1. Permitividad y pérdidas dieléctricas vs temperatura para el compuesto $YMn_{1-x}T_xO_3$ con $T = Zr, Mo$	76
III.4.2. Medidas de conductividad eléctrica vs temperatura para los compuestos $YMn_{1-x}T_xO_3$ con $T = Zr, Mo$	81

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	3
III.4.3. Procesos conductivos en compuestos $YMn_{1-x}T_xO_3$ con $T = Zr,$ Mo	83
IV. Conclusiones	89
V. Trabajos futuros	91
Bibliografía	92

Índice de figuras

I.1.	Evolución de los materiales en el tiempo. El eje vertical muestra la importancia relativa de las diferentes clases de materiales a lo largo de la historia de la humanidad (Ashby, 2010).	16
I.2.	Relación entre los estímulos eléctricos (E), magnéticos (H) y mecánicos (σ), los órdenes ferroicos y el acoplamiento multiferroico (Spaldin & Fiebig, 2005).	17
I.3.	Ilustración del empaquetamiento atómico de la perovskita.	18
I.4.	Celda unidad de la estructura tipo perovskita cúbica con el origen situado en el catión a) B o b) A.	19
I.5.	Representación vectorial de la corriente compleja en un circuito de corriente alterna y un capacitor con pérdidas.	24
I.6.	Mecanismos de polarización a) electrónica, b) iónica, c) dipolar y d) por carga espacial.	28
I.7.	Dependencia de la polarización con la frecuencia y contribución de los diferentes mecanismos de polarización.	30
I.8.	a) Ciclo de histéresis característico del fenómeno ferroeléctrico. Energía potencial en función de la posición del catión B de las perovskitas ferroeléctricas dependiente de la temperatura (esquina superior izq.). b) Desplazamiento del catión del sitio B que da lugar a la polarización en la celda unidad (der.).	31
I.9.	a) Estructura cristalina hexagonal de $YMnO_3$, planos de MnO_5 b) $z = \frac{1}{2}$ y c) $z = 0$	34

I.10.	a) Celda unidad del $YMnO_3$ a alta temperatura (línea sólida). Celda unidad equivalente del $YMnO_3$ a baja temperatura (línea punteada). Posición de los iones en la configuración b) no polar y c) polar. Las flechas pequeñas apuntan a la dirección del desplazamiento de los iones. La flecha grande apunta en la dirección de polarización para esta configuración.	36
II.1.	Programación del tratamiento de calcinación. Las condiciones del tratamiento (temperatura y tiempo de calcinación) están determinadas por la muestra y la etapa del proceso de síntesis. Los tres pasos de este tratamiento son: una rampa de calentamiento a $300\text{ }^\circ\text{Ch}^{-1}$, un lapso de tiempo donde se mantiene la temperatura y una rampa de enfriamiento a $300\text{ }^\circ\text{Ch}^{-1}$	44
II.2.	Programación del tratamiento de sinterización. Las condiciones del tratamiento (temperatura y tiempo de sinterización) están determinadas para cada muestra. En los primeros dos pasos se elimina el aglutinante elevando lentamente la temperatura a $120\text{ }^\circ\text{Ch}^{-1}$ y calentando la muestra a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora. Posteriormente se lleva a cabo el proceso de sinterización elevando la temperatura a $300\text{ }^\circ\text{Ch}^{-1}$, hasta alcanzar la temperatura de sinterización y una vez terminado el lapso de tiempo programado se disminuye la temperatura a $300\text{ }^\circ\text{Ch}^{-1}$	45
II.3.	Difractómetro Bruker D2 Phaser.	48
II.4.	Sistema integral de microscopia electrónica y haz de iones enfocados JEOL JIB-4500.	50
II.5.	Puente para medición de impedancia LCR HP-4284A y controlador de temperatura Eurotherm 818p.	52
III.1.	Patrón de DRX del compuesto $YMnO_3$ sintetizado a $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Las barras inferiores representan la fase hexagonal del sistema bajo estudio.	55

III.2. Patrones de DRX para $YMn_{1-x}Zr_xO_3$. Evolución de los picos en función de la concentración de Zr^{4+} , a una temperatura de calcinación $T_c = 1400\text{ }^\circ C$. Una ampliación de 2θ desde 28 a 38 de los patrones es mostrada en la figura insertada. Se señalan con [*] los picos que corresponden a las impurezas. 56

III.3. Patrones de DRX para $YMn_{1-x}Mo_xO_3$. Evolución de los picos en función de la concentración de Mo^{6+} , a una temperatura de calcinación $T_c = 1600\text{ }^\circ C$. Una ampliación de 2θ desde 28 a 38 de los patrones es mostrada en la figura insertada. Se señalan con [*] los picos que corresponden a las impurezas. 57

III.4. Patrones de DRX para $YMn_{1-x}Zr_xO_3$. Evolución de los picos en función de la concentración de Zr^{4+} , a una temperatura de sinterización $T_s = 1400\text{ }^\circ C$. Una ampliación de 2θ desde 28 a 38 de los patrones es mostrada en la figura insertada. Se señalan con [*] los picos de impureza. 58

III.5. Patrones de DRX para $YMn_{1-x}Mo_xO_3$. Evolución de los picos en función de la concentración de Mo^{6+} , a una temperatura de sinterización $T_c = 1600\text{ }^\circ C$. Una ampliación de 2θ desde 28 a 38 del patrón es mostrada en la figura insertada. Se señalan con [*] y [#] los picos de impureza. 59

III.6. Ajuste de los patrones experimental y teórico de DRX para $YMnO_3$ por el método de Rietveld. Se señalan con [[]] los planos de la fase $YMnO_3 - P6_3cm$ 60

III.7. Ajuste de los patrones experimental y teórico de DRX para $YMn_{1-x}Zr_xO_3$ por el método de Rietveld. Se señalan con [[]] los planos de las fases $YMnO_3 - P6_3cm$ e $Y_{0.28}Zr_{0.72}O_{1.862}$. Para las concentraciones a) $x = 0.02$, b) $x = 0.04$, c) $x = 0.06$ y d) $x = 0.08$ 61

III.8. Evolución de los parámetros de red de la fase no-centrosimétrica ($P6_3cm$) a) $a = b$, b) c y c) el volumen (V) de las muestras de $YMn_{1-x}Zr_xO_3$. 63

III.9.	Ajuste de los patrones experimental y teórico de DRX para $YMn_{1-x}Mo_xO_3$ por el método de Rietveld. Se señalan con [[]] los planos de las fases $YMnO_3$ $P6_3cm$, $P6_3/mmc$ e Y_6MoO_{12} . Para las concentraciones a) $x = 0.02$, b) $x = 0.06$, c) $x = 0.08$ y d) $x = 0.10$	64
III.10.	Evolución de los parámetros de red de la fase no-centrosimétrica ($P6_3cm$ - línea azul) y centrosimétrica ($P6_3/mmc$ - línea roja) a) $a = b$, b) c y c) el volumen (V) de las muestras de $YMn_{1-x}Mo_xO_3$	66
III.11.	Micrografías SEM y distribución de tamaño de partícula de $YMn_{1-x}Zr_xO_3$ de las muestras a) $x = 0$, b) $x = 0.04$, c) $x = 0.08$ y d) $x = 0.20$	68
III.12.	Micrografías SEM y distribución de tamaño de partícula de $YMn_{1-x}Mo_xO_3$ de las muestras a) $x = 0.02$, b) $x = 0.04$, c) $x = 0.08$ y d) $x = 0.15$	69
III.13.	Tamaño de partícula promedio en función de la concentración.	70
III.14.	Espectros EDX de a) $YMnO_3$, $YMn_{1-x}Mo_xO_3$ en las concentraciones b) $x = 0.04$, c) $x = 0.08$ y d) $x = 0.15$, y de $YMn_{1-x}Zr_xO_3$ en las concentraciones e) $x = 0.02$, f) $x = 0.04$, g) $x = 0.08$ y h) $x = 0.20$	71
III.15.	Espectros XPS de los compuestos $YMnO_3$, $YMn_{1-x}Zr_xO_3$ e $YMn_{1-x}Mo_xO_3$	72
III.16.	Espectro XPS de alta resolución de los picos Mn $2p$ y Zr $3d$, de los compuestos $YMn_{1-x}Zr_xO_3$ donde $x = 0.00$, 0.02 y 0.04	73
III.17.	Espectro XPS de alta resolución de los picos Mn $2p$ y Mo $3d$, de los compuestos $YMn_{1-x}Mo_xO_3$ donde $x = 0$, 0.04 y 0.08	74
III.18.	Permitividad relativa (ϵ') y pérdidas dieléctricas ($\tan \delta$) en función de la temperatura para la muestras de $YMn_{1-x}Zr_xO_3$ con a) $x = 0$, b) 0.02 , c) 0.06 y d) 0.08	77
III.19.	Permitividad ϵ' y pérdidas dieléctricas $\tan \delta$ en función de la temperatura a diferentes frecuencias ν para $YMn_{1-x}Mo_xO_3$ donde a) $x = 0.08$, b) 0.10 y c) 0.15	79

III.20. a) Conductividad en función de la temperatura a 1kHz de corriente alterna de las muestras de $YMn_{1-x}Zr_xO_3$ con $x = 0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.06$ y 0.08 . b) Conductividad en función de la concentración de Zr a 1 kHz de corriente alterna en las temperaturas 350 K, 450 K, 500 K y 600 K. 81

III.21. a) Conductividad en función de la temperatura para un campo aplicado a 1 kHz de las muestras de $YMn_{1-x}Mo_xO_3$ con $x = 0, 0.08, 0.10$ y 0.15 . b) Conductividad en función de la concentración de Mo para un campo aplicado a 1 kHz en las temperaturas 350 K, 450 K, 500 K y 600 K. 82

III.22. Logaritmo de la conductividad (CA) en función de $\frac{1}{T}$ de $YMn_{1-x}Zr_xO_3$ a 1 kHz para a) $x = 0$, b) 0.01, c) 0.02, d) 0.04, e) 0.06 y f) 0.08. Se indica la energía de activación calculada para diferentes regiones de temperatura. 84

III.23. Logaritmo de la conductividad (CA) en función de $\frac{1}{T}$ de $YMn_{1-x}Mo_xO_3$ a 1 kHz para a) $x = 0.08$, b) 0.10 y c) 0.15. Se indica la energía de activación calculada para diferentes regiones de temperatura. 87

Índice de tablas

I.1. Posiciones y coordenadas atómicas del $YMnO_3$ a 293 K. Los parámetros de red son $a = 6.14151(9)$ Å y $c = 11.4013(2)$ Å.	35
III.1. Parámetros de red y factores de confiabilidad del refinamiento de la fase no-centrosimétrica ($P6_3cm$) del sistema $YMn_{1-x}Zr_xO_3$	62
III.2. Parámetros de red y factores de confiabilidad del refinamiento de la fase no-centrosimétrica ($P6_3cm$) y centrosimétrica ($P6_3/mmc$) del sistema $YMn_{1-x}Mo_xO_3$	65
III.3. Porcentaje atómico de las especies químicas en los compuestos $YMnO_3$, $YMn_{1-x}Zr_xO_3$ con las concentraciones $x = 0.02, 0.04$ e $YMn_{1-x}Mo_xO_3$ con las concentraciones $x = 0.04$ y 0.08	75
III.4. Valores de permitividad y factor de disipación a 323 K, 450 K y 600 K para $YMn_{1-x}Zr_xO_3$ medidas a 1 kHz.	78
III.5. Valores de permitividad y factor de disipación a 350 K, 500 K y 650 K para $YMn_{1-x}Mo_xO_3$ medidas a 1 kHz.	80

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a mi tutor el Dr. Alejandro Durán por brindarme sus conocimientos y paciencia. Por tener siempre un momento para resolver mis dudas y aconsejarme. A mi comité tutor, el Dr. Martín Romero Martínez y Dr. Raúl Escamilla Guerrero por sus comentarios y sugerencias. Sin su apoyo este trabajo no habría sido posible.

Al personal académico del CNYN, M.C. Eloísa Aparicio Ceja, Ing. Israel Gradilla y M.C. David Domínguez y a los académicos de la UABC, Dra. Eunice Vargas Viveros y Dr. Jorge Mata Ramírez por su apoyo en los métodos de caracterización utilizados en este trabajo.

Al comité sinodal, el Dr. Jesús María Siqueiros, el Dr. Gustavo Tavizón, la Dra. Priscilla Elizabeth Iglesias y la Dra. Eugenia Paola Arévalo, por el tiempo que dedicaron a la lectura de este trabajo y sus consejos para mejorarlo.

Al CONACYT por la beca otorgada para el estudio de la maestría y el desarrollo de este trabajo.

A mis padres, por trabajar incansablemente para darme todo lo que tengo, pero sobre todo para hacer de mí una persona íntegra. Por último, a mis hermanos por cuidarme siempre. Todos mis logros se los debo a ustedes.

Introducción

Gran parte de la tecnología moderna como la electrónica y la computación han mejorado nuestra calidad de vida, a partir de dispositivos capaces de realizar tareas cada vez más sofisticadas. Estos dispositivos están formados por materiales cerámicos y muchos tienen estructura tipo perovskita. Generalmente son materiales con características aislantes, ferroeléctricas y piezoeléctricas. Muchos de ellos están basados en el plomo como el $Pb(Zr, Ti)O_3$ (PZT) y los podemos encontrar en nuestra vida cotidiana como actuadores, sensores y capacitores en dispositivos electrónicos, por lo que es imprescindible sustituirlos a corto plazo con el fin de disminuir el uso de materiales tóxicos. Otros están en etapa experimental, como los materiales multiferroicos, que recientemente han tomado relevancia debido a la presencia del acoplamiento magnetoeléctrico a temperatura ambiente, por ejemplo el $BiFeO_3$. Desafortunadamente, solo un pequeño grupo de materiales multiferroicos presentan este fenómeno y en muchos de los casos se requiere más investigación para entender los mecanismos de acoplamiento.

Antes del descubrimiento de los materiales ferroeléctricos con estructura perovskita se consideraba que el ordenamiento eléctrico y magnético eran mutuamente excluyentes. Sin embargo, a partir de mediados del siglo XX se descubren nuevos materiales donde el ordenamiento magnético y eléctrico coexisten en el mismo volumen de una sustancia, es decir, en la misma estructura cristalina (G. Smolenskii & Ioffe, 1958). Estos materiales fueron descubiertos al sustituir iones magnéticamente activos, es decir, metales de transición con capa d parcialmente llena (d^x) dando lugar a otro mecanismo de ferroelectricidad donde la polarización surge de la distribución asimétrica de la nube electrónica de cationes con configuración $6s^2$ en una perovskita deformada como en el $BiFeO_3$ o $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$, a diferencia de las perovskitas ferroeléctricas como el

$BaTiO_3$, PZT, $KNbO_3$, etc. donde la polarización se debe al enlace entre un átomo de oxígeno y un metal de transición con capa d vacía. A estos materiales se les conoce como ferroeléctricos convencionales o propios. Sin embargo, se encuentran otros materiales con mecanismos de polarización diferentes a los anteriores donde no intervienen las fuerzas de enlace o configuraciones electrónicas. A estos materiales se les conoce como ferroeléctricos impropios dado que la ferroelectricidad surge por efectos geométricos del empaquetamiento atómico o es impulsada de forma espontánea por otros ordenamientos (magnéticos o de cargas) en la estructura cristalina (Hill, 2000, Cheong y Mostovoy, 2007 y Fiebig et al., 2016). Entre estos una familia de materiales interesantes son las manganitas de tierras raras ortorrómbicas y hexagonales tipo $RMnO_3$, en donde R pueden ser tierras raras desde $La - Lu$ o Y . En las manganitas ortorrómbicas con $R = Dy$ o Tb se ha encontrado que la ferroelectricidad surge del ordenamiento magnético alrededor de ≈ 28 K y por lo tanto presenta un fuerte acoplamiento magneto-dieléctrico (Kimura et al., 2003). Por otra parte, en las manganitas hexagonales con $R = Ho - Lu$ o Y, Sc e In la ferroelectricidad surge de los efectos geométricos del empaquetamiento compacto donde los átomos R se desplazan fuera de su posición centrosimétrica formando dipolos eléctricos entre 570 y 1200 K (Bertaut et al., 1963). Además presentan antiferromagnetismo entre 70 y 130 K y un acoplamiento magnetoeléctrico debido a la interacción entre los dominios antiferromagnéticos y ferroeléctricos (Fiebig et al., 2002). Si bien es cierto que las manganitas presentan propiedades multiferroicas e incluso un fuerte acoplamiento magnetoeléctrico, la polarización eléctrica es débil en comparación con los ferroeléctricos propios. Además presentan grandes pérdidas dieléctricas debido a que el Mn tiende a fluctuar sus estados de oxidación permitiendo diferentes mecanismos de conducción. En el caso particular de la manganita de itrio hexagonal ($YMnO_3$) se reporta una polarización de $\approx 5 \mu Ccm^{-2}$ y una permitividad relativa de ≈ 20 a temperatura ambiente (G. A. Smolenskii & Bokov, 1964). Por otra parte, presenta estados de oxidación mixtos (Mn^{3+} y Mn^{4+}) dando origen a portadores de carga positivos o huecos, entre otros defectos como vacancias de oxígeno u oxígenos intersticiales, que se difunden por el material incrementando la conductividad. Recientemente se ha encontrado que la sustitución de ciertos cationes puede mejorar las propiedades dieléctricas

en bulto mediante la incorporación de cationes que no aporten electrones en su última capa.

Así pues, con la finalidad de ampliar el conocimiento sobre el $YMnO_3$ en este trabajo se plantea modificar las propiedades dieléctricas de la matriz multiferroica mediante el dopaje en el sitio de Mn con los cationes de Zr^{4+} (d^0) y Mo^{4+} (d^2), estudiar la solubilidad, los cambios químicos y estructurales, así como el comportamiento dieléctrico. Para tal efecto, se realizó un estudio sistemático que empezó desde la síntesis, la caracterización química y estructural así como el estudio de las propiedades dieléctricas como función de la temperatura. Este trabajo de tesis se organizó en cinco capítulos en donde se detallan las características químicas y físicas del sistema en cuestión. En el capítulo I se presentan los antecedentes donde se expone la importancia de los materiales cerámicos multifuncionales y se describe la estructura tipo perovskita. Por otra parte, se describen los aspectos teóricos de los materiales dieléctricos y ferroeléctricos, así como las propiedades estructurales y dieléctricas de la manganita hexagonal $YMnO_3$. Por último, se presenta la justificación y objetivos de este trabajo. En el capítulo II se muestra la metodología y las facilidades utilizadas durante el trabajo experimental. Se describe el método de síntesis por reacción en estado sólido, las técnicas de difracción de rayos-x, microscopía electrónica de barrido, espectroscopia de dispersión de energía de rayos-x, espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-x, medición de capacitancia y pérdidas dieléctricas, así como las condiciones experimentales utilizadas para la caracterización estructural, morfológica, química y dieléctrica de los materiales en cuestión. En el capítulo III se muestran los resultados obtenidos y se discuten los efectos de la sustitución de los cationes de Zr y Mo, sobre la estructura cristalina, el tamaño de partícula, las propiedades químicas, dieléctricas y los mecanismos de conducción. En los capítulos IV y V, se presentan las conclusiones y los trabajos futuros. Por último, en la bibliografía se listan los documentos utilizados como referencia para este trabajo.

Capítulo I

Antecedentes

I.1. Cerámicas multifuncionales

El origen de los materiales se encuentra en la superficie de la corteza terrestre. La corteza se encuentra entre los 7 km de profundidad, en el fondo oceánico, y los 70 km de profundidad en las zonas montañosas de los continentes. Es aquí en donde se encuentran todos los materiales que el hombre ha podido transformar. Estos materiales los podemos clasificar por su origen y pueden ser de origen vegetal, animal y mineral. Entre estos, muchos de ellos son renovables y, otros menos son no-renovables; como el petróleo, el gas natural o el carbón mineral. Los recursos de origen mineral han jugado un papel fundamental en el desarrollo de las civilizaciones. La sílice (SiO_2) y la bauxita (Al_2O_3) son de los compuestos más abundantes en la corteza terrestre (28 y 8%, respectivamente) y en menor proporción otros minerales que contienen todos los metales combinados con el oxígeno (óxidos) (Carter & Norton, 2013d). Todos estos materiales en su forma natural han constituido la materia prima con la que la humanidad ha podido transformarla en herramientas útiles para su desarrollo. La transformación de la materia prima en materiales funcionales ha sido posible gracias al entendimiento de la estructura del átomo y posteriormente la estructura de la materia, primero a través de conceptos clásicos y, en los últimos siglos (XIX y XX), a través de los principios fundamentales de la mecánica cuántica. La descripción de la estructura del átomo permitió clasificar a los elementos químicos de acuerdo con las partículas que conforman su es-

estructura interna y tal conocimiento ha servido para explicar la formación de moléculas y compuestos. Hoy sabemos que las moléculas, compuestos y aleaciones metálicas son materiales que están formados por al menos dos átomos y dichos átomos están unidos mediante enlaces químicos. En el estado sólido, los átomos o especies químicas pueden estar ordenadas y desordenadas, y dependiendo de este ordenamiento, a los materiales los podemos clasificar como amorfos y cristales. Los materiales que forman cristales a su vez los podemos clasificar en materiales metálicos y no-metálicos. En el conjunto de los materiales no-metálicos se encuentran los materiales cerámicos, los cuales se caracterizan por estar formados por cationes y aniones unidos por una combinación de enlaces iónicos o covalentes, principalmente. Las propiedades físicas que la humanidad ha descubierto en los materiales cerámicos están muy relacionadas con el tipo de enlace de las especies químicas que lo constituyen y la estructura cristalina de los materiales. Hoy en día, la investigación, el diseño y el incremento exponencial de nuevos dispositivos basados en cerámicos ha sido a través de estudios sistemáticos de la relación síntesis – estructura cristalina – propiedades físicas (Callister, 2007).

Así, surgen los Materiales Avanzados, creados a través de procesos sistematizados y con un alto control de calidad desde su procesamiento con el fin de asegurar propiedades ingenieriles novedosas. En la Figura I.1 se muestra como se ha incrementado el descubrimiento y la investigación de materiales avanzados en las últimas décadas. La investigación involucra el descubrimiento de nuevos fenómenos físicos y químicos que pueden ser aplicados para controlar a nivel atómico o molecular las propiedades físicas. Este conocimiento se extendió no solo a la escala macro (bulto) sino a nivel micro-métrico y nanométrico. Al reducir el tamaño de los dispositivos ha podido incrementar la funcionalidad de los materiales avanzados. ¿Cómo es que se incrementa la funcionalidad en esta clase de materiales? Esto sucede cuando existe un acoplamiento entre dos o más propiedades físicas. El acoplamiento incrementa los grados de libertad y, por consiguiente, se incrementa la funcionalidad del material. Además, el acoplamiento puede surgir en una misma estructura o bien en heteroestructuras y/o materiales compuestos y dan lugar a los Materiales Inteligentes o Multifuncionales. Una de las propiedades más interesantes de este tipo de acoplamiento está asociada a estímulos y

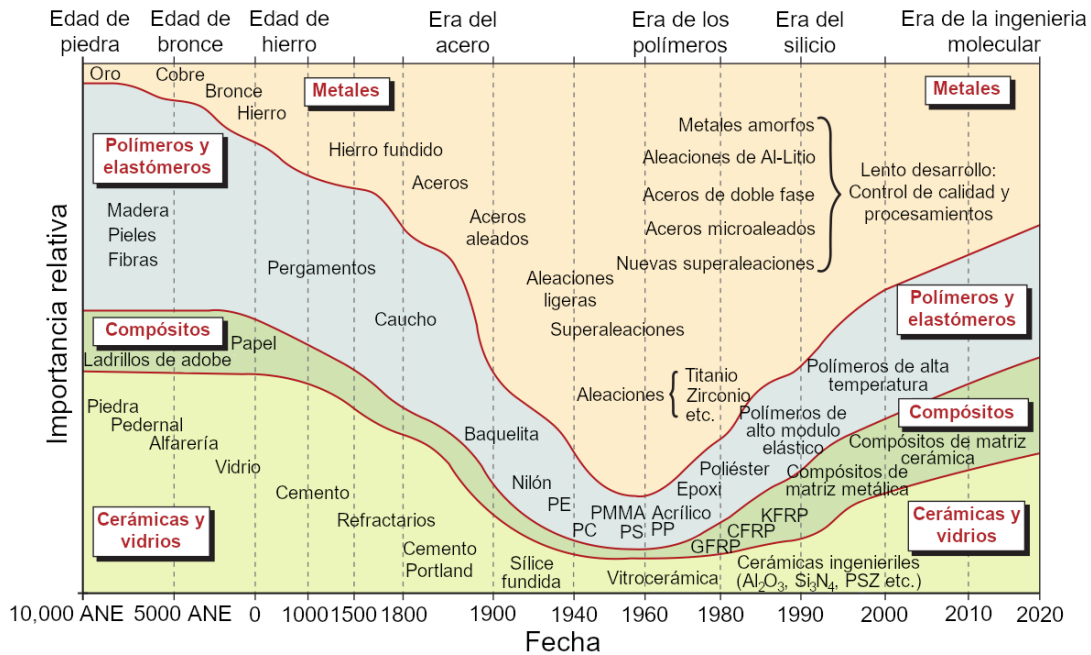


Figura I.1: Evolución de los materiales en el tiempo. El eje vertical muestra la importancia relativa de las diferentes clases de materiales a lo largo de la historia de la humanidad (Ashby, 2010).

respuestas de naturaleza eléctrica, magnética y mecánica (Ferreira et al., 2016, Ortega et al., 2015). En la Figura I.2 se muestra de manera esquemática el principio físico del acoplamiento de dos fenómenos físicos. En la parte externa y más grande del triángulo se muestran tres estímulos físicos: campo magnético, campo eléctrico y el esfuerzo mecánico. Si se somete un material a uno de estos estímulos se obtendrá una respuesta directa. Así, el vértice superior indica que si se somete a un campo eléctrico se obtiene como respuesta una polarización eléctrica. De igual forma los vértices inferiores muestran que al someter el material a un campo magnético se presenta una magnetización o si se somete a un esfuerzo mecánico el material se deforma. En la misma figura se observan otros tipos de acoplamiento más complejo por su naturaleza física, llamados efectos de acoplamiento cruzado. Estos efectos de acoplamiento corresponden a relación causa – efecto. Por ejemplo, el efecto piezoeléctrico el cual corresponde en la figura a un acoplamiento cruzado entre el esfuerzo mecánico/campo eléctrico y la polarización/deformación, en otras palabras el material sufre una polarización bajo la acción

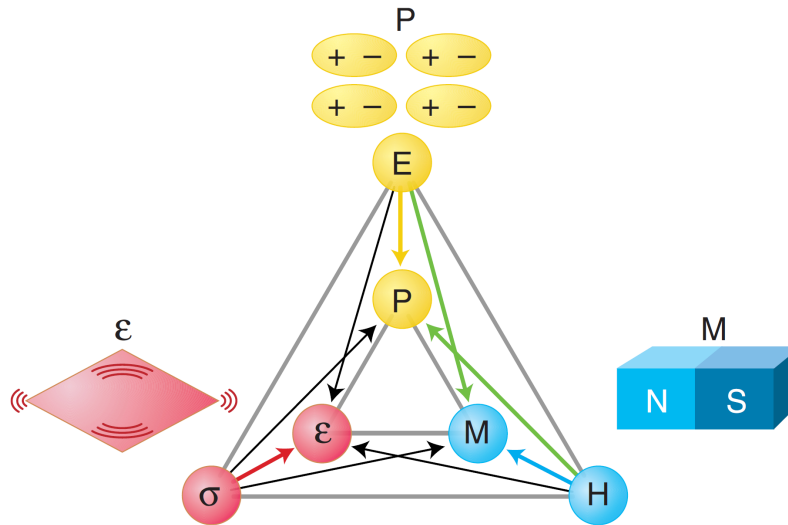


Figura I.2: Relación entre los estímulos eléctricos (E), magnéticos (H) y mecánicos (σ), los órdenes ferroicos y el acoplamiento multiferroico (Spaldin & Fiebig, 2005).

de un esfuerzo mecánico o una deformación mecánica bajo la acción de un campo eléctrico. De manera análoga, el efecto magnetoelectrico corresponde al acoplamiento cruzado del campo eléctrico/magnético y la magnetización/polarización y el efecto piezomagnético al acoplamiento cruzado del esfuerzo mecánico/campo magnético y la magnetización/deformación. La presencia de estos tipos de acoplamientos cruzados se ha registrado principalmente en materiales con características dieléctricas por un lado y características ferromagnéticas por otro lado. En el primer grupo se encuentran los transductores y actuadores en las electrocerámicas basadas en el principio de acoplamiento piezoeléctrico y ferroeléctrico. En el segundo grupo se encuentran los materiales magnetoelectricos donde coexisten los ordenes ferroelectricos y ferromagneticos. Ambos son casos particulares de los materiales denominados multiferroicos. En este terreno, la presencia de estos fenómenos de acoplamiento se ha observado en diferentes tipos de estructuras: granates, espinelas y perovskitas (Durán et al., 2017, Yamasaki et al., 2006, Kiselev et al., 1970). En esta última, la funcionalidad de las propiedades ferroelectricas ya probadas vislumbra prometedoras aplicaciones al acoplarlas con el ferromagnetismo. Gajek et al. (2007) y Bibes y Barthélémy (2008) han planteado dispositivos multiferroicos para el almacenamiento de datos utilizando $La_{0.1}Bi_{0.9}MnO_3$ o $BiFeO_3$, donde

el acoplamiento magnetoeléctrico podría permitir la presencia de cuatro estados lógicos o el control de la magnetización por medio de un campo eléctrico o de la polarización por un campo magnético.

I.2. Estructura tipo perovskita

La perovskita es un mineral de titanato de calcio ($CaTiO_3$) cuya estructura cristalina es ortorrómbica a temperatura ambiente y cúbica por arriba de los $900\text{ }^\circ\text{C}$. Dado que el catión de calcio Ca^{2+} y el anión de oxígeno O^{2-} tienen radios iónicos (1.12 \AA y 1.4 \AA , respectivamente) mayores al radio iónico del catión de titanio Ti^{4+} (0.605 \AA), forman un arreglo de átomos en donde este último se ubica en un intersticio octaédrico formado por seis aniones de O^{2-} (Carter y Norton, 2013a y Shannon, 1976). La forma cúbica compacta de la perovskita se muestra en la Figura I.3.

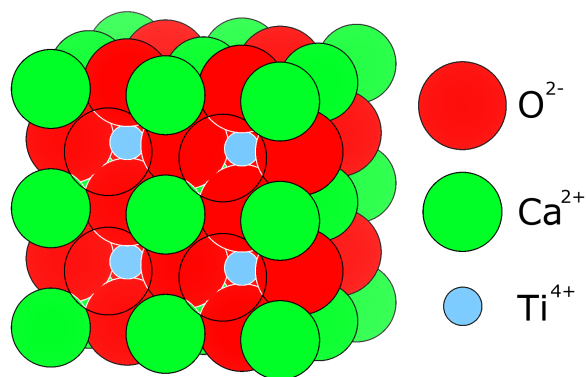


Figura I.3: Ilustración del empaquetamiento atómico de la perovskita.

Existe una variedad de compuestos que comparten similitudes estructurales con el $CaTiO_3$, entre ellos los titanatos de estroncio ($SrTiO_3$) y de bario ($BaTiO_3$), los cuales también pueden tener estructura cristalina cúbica, el primero a temperatura ambiente y el segundo por encima de los $120\text{ }^\circ\text{C}$ (Lines & Glass, 2010). Así pues, se dice que estos compuestos tienen estructura tipo perovskita. En general, se representan por la fórmula química ABX_3 donde A es un catión grande, B es un catión pequeño y X un anión, como el O^{2-} . La estructura cristalina ideal tipo perovskita tiene una celda unidad cúbica primitiva y pertenece al grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (No. 221). Se caracteriza

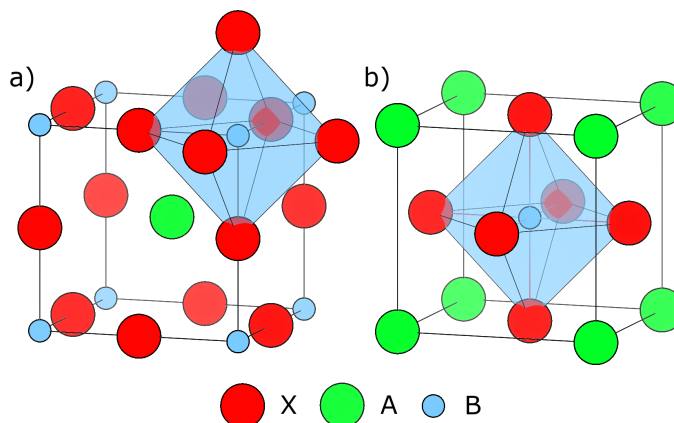


Figura I.4: Celda unidad de la estructura tipo perovskita cúbica con el origen situado en el catión a) B o b) A.

por un arreglo de octaedros BX_6 unidos por los vértices donde el catión A ocupa los espacios entre ellos, como se muestra en la Figura I.4. Sin embargo, estos iones deben satisfacer ciertas condiciones para que la estructura perovskita cúbica ideal sea estable. Para lograr esto, de acuerdo con un modelo de esferas rígidas con radio igual al radio iónico (ver Fig. I.3), todos los aniones del octaedro BX_6 deben tocar al catión B, y los cationes A llenar el espacio entre los octaedros. De acuerdo con esto, Goldschmidt (1926) propone la existencia de una distancia óptima para $A - X$ y $B - X$. Por lo que definió un factor de tolerancia para los radios iónicos, dado por

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}, \quad (\text{I.1})$$

donde los radios iónicos de A, B y X, son r_A , r_B y r_X , respectivamente. Así pues para que la estructura perovskita sea cúbica ideal debe tener un factor $t = 1$. Además los cationes A y B deben ser compatibles con coordinaciones 12 y 6 respectivamente. En la práctica, se encuentra que la estructura cúbica es estable en el rango de $0.9 < t < 1$, tal es el caso del $SrTiO_3$. Fuera de este intervalo, la estructura de los compuestos sufren distorsiones para ganar estabilidad. Por ejemplo, la estructura estable del $CaTiO_3$ ($t \approx 0.84$) y del $GdFeO_3$ ($t \approx 0.89$), es la ortorrómbica que pertenece al grupo espacial $Pbnm$ (No. 62) y se caracteriza por la inclinación de los octaedros BO_6 . Por otro lado, el compuesto $BaTiO_3$ ($t \approx 1.06$) tiene una estructura tetragonal que pertenece al grupo espacial $P4mm$ (No. 99) caracterizada por el desplazamiento del catión de

Ti en uno de los ejes del octaedro TiO_6 (West, 2014). De esta particularidad, surge la ferroelectricidad en las perovskitas, debido a que el desplazamiento del catión B forma un dipolo eléctrico permanente provocando la polarización de la celda unidad.

I.3. Propiedades dieléctricas

Un dieléctrico es un material aislante en el cual es posible la formación de dipolos eléctricos. En otras palabras, las cargas en el interior de un material dieléctrico no son libres, por lo que no conducen electricidad. Sin embargo, ante la presencia de un campo eléctrico dos cargas opuestas pueden desplazarse formando dipolos. Estos materiales son comúnmente utilizados para la fabricación de capacitores pues permiten que dos electrodos muy cercanos puedan mantenerse separados mientras que aumenta la capacidad del dispositivo para almacenar cargas. En este capítulo se describirán algunas de las propiedades físicas de los materiales dieléctricos.

I.3.1. Permitividad y polarización

Al aplicar una diferencia de potencial entre las placas conductoras paralelas de un capacitor, las cargas libres se distribuyen de tal manera que la densidad de carga superficial ρ_S en ambas placas es igual pero con carga opuesta. De acuerdo con las ecuaciones de Maxwell, la densidad de carga superficial está dada por la ley de Gauss

$$\nabla \cdot \vec{\mathbf{D}} = \rho_S, \quad (\text{I.2})$$

donde $\vec{\mathbf{D}}$ es la densidad del flujo eléctrico que pasa por una superficie de Gauss entre las placas del capacitor. De manera general, la densidad de flujo eléctrico está relacionada con el campo eléctrico $\vec{\mathbf{E}}$, tal que

$$\vec{\mathbf{D}} = \epsilon \vec{\mathbf{E}} \quad (\text{I.3})$$

donde ϵ es la permitividad eléctrica del medio entre las placas. Si este medio es el espacio vacío entonces ϵ será igual a la permitividad del vacío ϵ_0 . Por otro lado, si el medio entre las placas del capacitor es un material dieléctrico ϵ tendrá un valor distinto

dependiendo de la naturaleza dieléctrica del material. A continuación describiremos con más detalle este parámetro.

Dado que la permitividad de un material dieléctrico se manifiesta como el aumento de la capacidad de almacenar cargas, podemos describir la carga total q en términos de las cargas libres atribuidas a los electrodos q_0 y las cargas inducidas por el dieléctrico Δq , tal que

$$q = q_0 + \Delta q. \quad (\text{I.4})$$

Cabe mencionar que las cargas inducidas no son libres, dada la naturaleza aislante del dieléctrico y que el total de estas cargas, que se sitúan en su superficie, son la contribución de los dipolos eléctricos inducidos a lo largo del material (Chełkowski, 1980). A la susceptibilidad del material para formar dipolos podemos definirla como

$$\chi' = \frac{\Delta q}{q_0}, \quad (\text{I.5})$$

que es mejor conocida como susceptibilidad dieléctrica. Si despejamos Δq de I.5 y sustituimos en I.4, tenemos que

$$q = (1 + \chi')q_0, \quad (\text{I.6})$$

donde al valor de $1 + \chi'$ se le conoce como permitividad relativa o constante dieléctrica ϵ' . Es notable que si la permitividad relativa es uno o la susceptibilidad es cero, la carga total q será igual a q_0 , implicando que no existen cargas inducidas en el medio, dado que es el vacío, y que sólo existe la contribución de las cargas libres de los electrodos.

Para continuar con este análisis podemos redefinir la ecuación I.6, en términos de la densidad superficial de carga del capacitor, tal que

$$\rho_S = \epsilon' \rho_{S0}, \quad (\text{I.7})$$

donde ρ_{S0} es la densidad superficial de carga del capacitor vacío. En tal sentido, recordando la ley de Gauss descrita por la ecuación I.2 y la relación I.3, tenemos que

$\rho_{S0} = \epsilon_0 \nabla \cdot \vec{\mathbf{E}}$, por lo que podemos reescribir la ecuación I.7, como

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \vec{\mathbf{D}} &= \epsilon' \epsilon_0 \nabla \cdot \vec{\mathbf{E}} \\ \text{ó} & \\ \vec{\mathbf{D}} &= \epsilon' \epsilon_0 \vec{\mathbf{E}}. \end{aligned} \tag{I.8}$$

Observamos que la permitividad ϵ difiere de la permitividad del vacío ϵ_0 por el factor ϵ' o permitividad relativa característica de un dieléctrico. Por otro lado, podemos obtener un resultado interesante al desarrollar un poco más lo anterior.

Dada la ecuación I.6, podemos reescribir de forma conveniente la ecuación I.8, tal que

$$\vec{\mathbf{D}} = \epsilon_0 \vec{\mathbf{E}} + \chi' \epsilon_0 \vec{\mathbf{E}}, \tag{I.9}$$

como ya vimos, la divergencia del primer término describe la densidad de flujo que aporta la carga en los electrodos del capacitor o la de un capacitor sin dieléctrico. Por otro lado, el segundo término estará asociado a la densidad de flujo que aportan las cargas inducidas por el medio dieléctrico. A este término se le conoce como vector de polarización dieléctrica

$$\vec{\mathbf{P}} = \chi' \epsilon_0 \vec{\mathbf{E}}. \tag{I.10}$$

Una definición más precisa de este último resultado está dada por la contribución de todos los dipolos del dieléctrico al momento dipolar total del material. Si consideramos que los dipolos se distribuyen de manera homogénea, el vector de polarización $\vec{\mathbf{P}}$ representa el momento dipolar por unidad de volumen en cualquier punto del dieléctrico (Landau & Lifshitz, 1981).

En las siguientes secciones se profundizará en los mecanismos que dan lugar a la polarización.

I.3.2. Pérdidas dieléctricas y conductividad

Hemos definido los materiales dieléctricos como aislantes; esto se debe a que la banda de conducción y la banda de valencia están separadas por una brecha muy amplia de energía. Sin embargo, en la práctica los materiales contienen defectos como

vacancias, iones o portadores de carga que pueden difundirse por el material al verse afectados por un campo eléctrico y la temperatura. En un campo eléctrico alternante las cargas realizan desplazamientos minúsculos en la dirección del campo formando dipolos. Estos se forman a una velocidad finita, por lo que, a frecuencias determinadas se desfasan respecto al campo eléctrico disipando energía en forma de calor (Askeland y Wright, 2017 y Carter y Norton, 2013b). A continuación se desarrollará cómo se manifiestan estas pérdidas de energía en un circuito capacitivo de corriente alterna.

En un circuito puramente capacitivo donde la corriente oscila a una frecuencia ν existe una corriente I de carga y descarga que se encuentra desfasada 90° ($\frac{\pi}{2}$ rad) con respecto al voltaje alterno aplicado U . Sin embargo, al existir pérdidas el circuito puede modelarse como un circuito equivalente con un capacitor y una resistencia en paralelo, donde existe una corriente i_d en fase con el voltaje U . Es conveniente continuar este desarrollo con un análisis complejo. Así pues definimos el voltaje aplicado en función de la frecuencia angular $\omega = 2\pi\nu$ y el tiempo, como

$$U = U_0 e^{j\omega t}. \quad (\text{I.11})$$

Por otro lado, tenemos que la corriente I puede ser definida como la contribución de la corriente causada por las cargas de los electrodos I_0 , las cargas inducidas por dieléctrico Δi y la corriente que pasa por el dieléctrico i_d , tal que

$$I = I_0 + \Delta i + i_d, \quad (\text{I.12})$$

donde I_0 y Δi están dadas por el cambio en el tiempo de la carga en el capacitor. De las ecuaciones I.4 y I.6, tenemos que

$$I_0 + \Delta i = \frac{dq}{dt} = \frac{d(q_0 + \Delta q)}{dt} = (1 + \chi') \frac{dq_0}{dt}. \quad (\text{I.13})$$

Mientras que la corriente i_d está dada por la ley de Ohm

$$i_d = \frac{U}{R}, \quad (\text{I.14})$$

donde R es la resistencia del dieléctrico.

También tenemos que la capacitancia C del capacitor con dieléctrico, está dada por

$$C = \frac{q}{U}, \quad (\text{I.15})$$

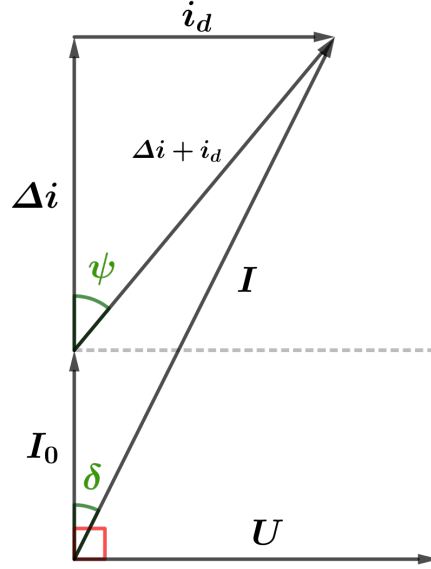


Figura I.5: Representación vectorial de la corriente compleja en un circuito de corriente alterna y un capacitor con pérdidas.

que también podemos definir como una contribución de capacitancias

$$C = C_0 + \Delta C = (1 + \chi')C_0, \quad (\text{I.16})$$

donde C_0 es la capacitancia del capacitor vacío, y ΔC el aumento de la capacitancia debido al dieléctrico. Ahora pues, podemos reescribir la ecuación I.13 como

$$I_0 + \Delta i = j\omega(C_0 + \Delta C)U = j\omega(1 + \chi')C_0U, \quad (\text{I.17})$$

por lo que, sustituyendo I.17 y I.14, en I.12 tenemos

$$I = \left[\frac{1}{R} + j\omega(1 + \chi')C_0 \right] U. \quad (\text{I.18})$$

Cabe resaltar que I es un número complejo, de tal manera que podemos representarlo como un fasor como se muestra en la Figura I.5. Vemos que la corriente debida al dieléctrico queda descrita por $\Delta i + i_d$ y que se encuentra desfasada un ángulo ψ de la corriente libre de pérdidas. De tal manera que la tangente de ψ está definida como

$$\tan \psi = \frac{i_d}{\Delta i} = \frac{1}{\omega R \chi' C_0}. \quad (\text{I.19})$$

Así pues, podemos despejar R y sustituir en I.18, de tal manera que

$$I = j[(1 + \chi') - j\chi' \tan \psi] \omega C_0 U, \quad (\text{I.20})$$

donde vemos que el valor complejo $(1 + \chi') - j\chi' \tan \psi$ describe al capacitor, el cual podemos definir como la permitividad compleja

$$\epsilon_z = \epsilon' - j\epsilon''.$$
 (I.21)

También podemos definir la susceptibilidad compleja $\epsilon_z - 1$ como

$$\chi_z = \chi' - j\chi''.$$
 (I.22)

Cabe notar que los valores $\epsilon'' = \chi'' = \chi' \tan \psi$ y son mejor conocidos como factor de pérdida.

Ahora podemos reescribir [I.20](#) como

$$I = j\epsilon_z \omega C_0 U = j(\epsilon' - j\epsilon'') \omega C_0 U,$$
 (I.23)

que es la corriente en el circuito con un capacitor con pérdidas dieléctricas. Esta corriente se encuentra desfasada un ángulo δ con respecto a una corriente sin pérdidas. A este ángulo se le conoce como ángulo de pérdidas, y su tangente está definida como

$$\tan \delta = \frac{1}{\omega RC} = \frac{\epsilon''}{\epsilon'},$$
 (I.24)

mejor conocida como tangente del ángulo de pérdida δ o factor de disipación.

Con lo anterior es posible obtener un poco más de información del dieléctrico. Dado que tenemos la intensidad de corriente I , la magnitud del campo eléctrico aplicado $\vec{\mathbf{E}}$ y la superficie S de las placas del capacitor, podemos obtener la conducción σ del dieléctrico pues

$$\sigma = \frac{J}{|\vec{\mathbf{E}}|} = \frac{I}{|\vec{\mathbf{E}}| S},$$
 (I.25)

donde la densidad de corriente es $J = \frac{I}{S}$. Dado que $\vec{\mathbf{E}}$ es perpendicular a las placas paralelas del capacitor, podemos inferir que la magnitud del campo

$$|\vec{\mathbf{E}}| = \frac{q_0}{\epsilon_0 S},$$
 (I.26)

además de la ecuación [I.15](#) podemos decir que $q_0 = C_0 U$, entonces

$$|\vec{\mathbf{E}}| S = \frac{C_0 U}{\epsilon_0}.$$
 (I.27)

Por lo que, sustituyendo [I.23](#) y [I.27](#), en [I.25](#), tenemos que

$$\sigma = j\omega\epsilon_0\epsilon_z = j\omega\epsilon_0(\epsilon' - j\epsilon''), \quad (\text{I.28})$$

donde la parte real está definida como la conductividad del dieléctrico

$$\sigma_d = \omega\epsilon_0\epsilon''. \quad (\text{I.29})$$

Esta conductividad es consecuencia de la difusión de defectos en el material tales como: vacancias, iones de impureza o portadores de carga. La difusión D_d es un mecanismo activado térmicamente por lo que queda descrito por la ley de Arrhenius,

$$D_d = D_0 e^{-\frac{E_{act}}{k_B T}}, \quad (\text{I.30})$$

donde T es la temperatura absoluta, D_0 es una constante relacionada con la frecuencia de las vibraciones atómicas, E_{act} es la energía de activación y k_B la constante de Boltzmann. Esta difusión sucede mediante varios mecanismos, entre ellos, la migración de átomos por medio de sitios intersticiales, el intercambio de posiciones entre dos o más átomos y el intercambio entre átomos y vacancias. La vibración térmica de los átomos permite que estos superen la barrera de potencial de altura E_{act} que forman los átomos vecinos (Carter & Norton, [2013c](#)). Además al aplicar un campo eléctrico la difusión puede relacionarse con la movilidad iónica μ por medio de la ecuación de Nernst-Einstein:

$$k_B T \mu = q D_d. \quad (\text{I.31})$$

Por otro lado, la conductividad iónica está dada por

$$\sigma = nq\mu, \quad (\text{I.32})$$

donde n es el número de iones en movimiento y q la carga de los mismos. Así pues, sustituyendo las Ecuaciones [I.30](#) y [I.31](#) en [I.32](#), tenemos

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_{act}}{k_B T}}, \quad (\text{I.33})$$

donde la conductividad característica del material $\sigma_0 = \frac{nq^2}{k_B T} D_0$.

I.3.3. Tipos de polarización

A continuación se abordará la descripción microscópica de los fenómenos que originan las propiedades dieléctricas anteriormente descritas desde un punto de vista macroscópico. Vimos que los materiales dieléctricos en presencia de un campo eléctrico \vec{E} son descritos por el vector de polarización \vec{P} . Esto quiere decir que el campo \vec{E} induce la formación o la alineación de todos los dipolos eléctricos del material produciendo una polarización neta en la dirección del campo. Podemos describir un dipolo eléctrico como cargas puntuales opuestas separadas, a las cuales se les asocia un momento dipolar \vec{p} cuya dirección es paralela a la línea que separa ambas cargas. Por lo que, la polarización total de N dipolos por unidad de volumen alineados con un campo eléctrico estaría dada por

$$\vec{P} = N\vec{p}. \quad (\text{I.34})$$

Sin embargo, en la práctica los dipolos eléctricos se manifiestan mediante diferentes mecanismos en los que intervienen los electrones, átomos y moléculas de un material dieléctrico. Así pues, podemos considerar que la polarización está dada como una contribución de diferentes tipos de dipolos, a los cuales les podemos asociar un momento dipolar promedio \bar{p} que es proporcional a un campo eléctrico local \vec{E}_i , que se debe a la polarización del entorno, de tal manera que

$$\bar{p} = \alpha\vec{E}_i \quad (\text{I.35})$$

donde la constante de proporcionalidad α es la polarizabilidad del dieléctrico. Ésta se puede definir como la capacidad que tiene el material para ser polarizado en presencia de un campo eléctrico.

Podemos considerar que α es la suma de diferentes contribuciones de polarizabilidad que corresponden a los diferentes tipos de dipolos. En los materiales dieléctricos pueden existir cuatro mecanismos de polarización: electrónica, iónica, dipolar y de carga espacial interfacial. La polarización electrónica se debe a la redistribución de carga de los átomos en presencia de un campo eléctrico. En este caso el centro de carga de la nube electrónica con carga negativa se desplaza con relación al núcleo con carga positiva, como se ilustra en la Figura I.6 a). En materiales donde los átomos presentan

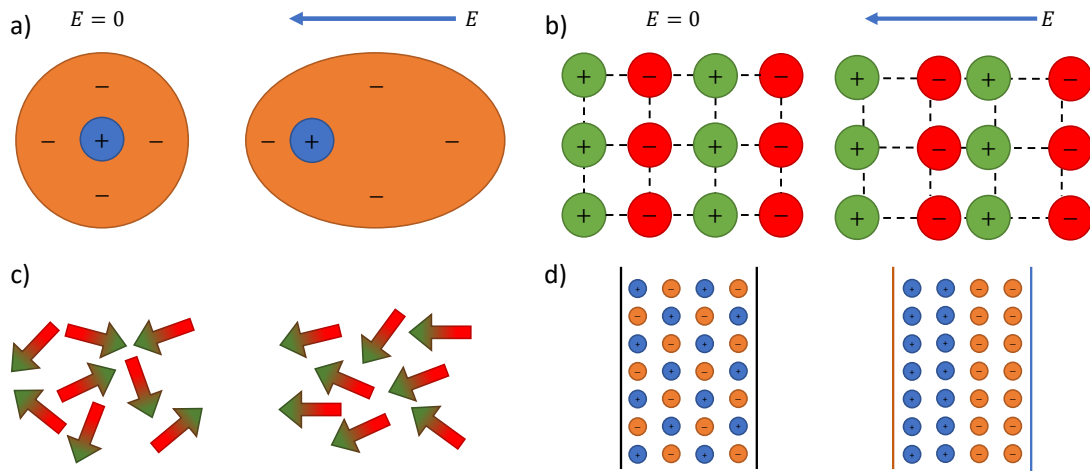


Figura I.6: Mecanismos de polarización a) electrónica, b) iónica, c) dipolar y d) por carga espacial.

enlace iónico, la presencia de un campo eléctrico deforma elásticamente el enlace provocando una redistribución de carga, llamada polarización iónica. Como se muestra en la Figura I.6 b), los cationes se desplazan en el sentido del campo aplicado mientras que los aniones lo hacen en sentido contrario, generando un momento dipolar neto en dirección del campo. En los casos anteriores, los dipolos mantienen su polarización únicamente en presencia de un campo eléctrico. Por otro lado, en la polarización dipolar el campo eléctrico alinea los dipolos permanentes en el mismo sentido, como se ilustra en la Figura I.6 c). Esta reorientación se debe al momento de fuerza que ejerce el campo eléctrico sobre el momento dipolar de moléculas polares, como el H_2O . En materiales cerámicos como el $BaTiO_3$, el campo eléctrico desplaza los iones desde su estado polarizado inicial a otro que tienda a estar orientado en el mismo sentido (Carter & Norton, 2013b). Por último, los materiales pueden contener impurezas que proporcionan portadores de carga libres. En presencia de un campo eléctrico estos portadores de carga se desplazan por el material en la dirección del campo hasta que su movimiento sea interrumpido por una interfaz, que puede ser una frontera de grano, de fase o la unión del material con un electrodo (Von Hippel, 1954). Por lo que, al concentrarse las cargas en las interfaces el material se polariza como se muestra en la Figura I.6 d). Así

pues, podemos definir la polarizabilidad α como

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_d + \alpha_s, \quad (\text{I.36})$$

donde α_e es la polarizabilidad de los dipolos electrónicos, α_i la polarizabilidad de los dipolos iónicos, α_d la polarizabilidad de los dipolos permanentes y α_s la polarizabilidad de los portadores de carga en el material.

Si tenemos un material con una polarización puramente electrónica, podemos describirla como

$$\vec{\mathbf{P}}_e = N_e \alpha_e \vec{\mathbf{E}}_{ie}, \quad (\text{I.37})$$

donde N_e es el número de átomos por unidad de volumen que contribuyen a la polarización y $\vec{\mathbf{E}}_{ie}$ es el campo eléctrico en el entorno de cada átomo debido a la polarización del medio y es proporcional a $\vec{\mathbf{E}}$. Así pues podemos definir la polarización de un material con los cuatro tipos de polarización coexistiendo como una suma de contribuciones, tal que

$$\vec{\mathbf{P}} = \vec{\mathbf{P}}_e + \vec{\mathbf{P}}_i + \vec{\mathbf{P}}_d + \vec{\mathbf{P}}_s, \quad (\text{I.38})$$

donde tenemos la polarización iónica $\vec{\mathbf{P}}_i$, dipolar $\vec{\mathbf{P}}_d$ y de carga espacial $\vec{\mathbf{P}}_s$. Sin embargo, debido a que la velocidad con la que se forma el dipolo debido a un campo eléctrico es finita, si el campo varía en el tiempo, $\vec{\mathbf{P}}$ se verá afectada por la velocidad con la que cambia el campo. Por lo tanto, si colocamos un material en un campo eléctrico alternante, $\vec{\mathbf{P}}$ dependerá de la frecuencia del campo ν . Además, el tiempo mínimo requerido para que se forme un dipolo es diferente para cada mecanismo de polarización, debido a la inercia del dipolo o la resistencia del material al movimiento de portadores de carga (Anderson et al., 1990). Así pues, a bajas frecuencias pueden coexistir los diferentes tipos de polarización. Si se aumenta la frecuencia se llegará a un punto en el que la polarización por carga espacial se verá amortiguada por la resistencia del material disminuyendo su contribución, como se ilustra en la Figura I.7. A este proceso se le llama relajación, y se vuelve a repetir a frecuencias más altas, debido a la inercia de los dipolos eléctricos permanentes. Esta relajación ocurre en frecuencias en el intervalo de ultra alta frecuencia y microondas. En el caso de los dipolos iónicos y electrónicos, la inercia es menor debido a su tamaño y existe una fuerza de restitución.

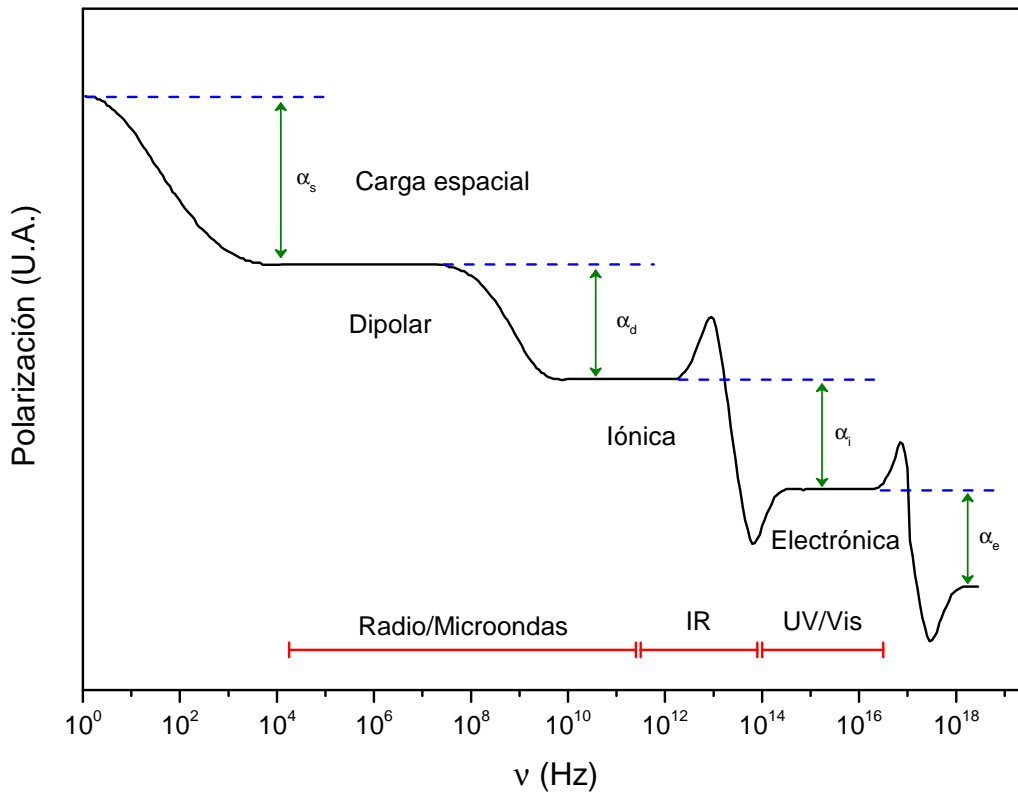


Figura I.7: Dependencia de la polarización con la frecuencia y contribución de los diferentes mecanismos de polarización.

Por lo que estos dipolos pueden tener una frecuencia de resonancia. De tal manera que al alcanzar estas frecuencias la polarización aumentará. Por arriba de la frecuencia de resonancia existirá un desfase entre las oscilaciones del campo y de los dipolos disminuyendo la polarización hasta que el mecanismo de polarización se relaje. En el caso de la polarización iónica, la resonancia y relajación se encuentran en la región del infrarrojo, mientras que en la polarización electrónica en el ultravioleta.

I.3.4. Ferroelectricidad

En las secciones anteriores definimos la polarización \vec{P} de un material dieléctrico y su relación con un campo eléctrico externo \vec{E} , como se describe en las Ecuaciones I.10 y I.35. Además se presenta una dependencia con la frecuencia en el caso de un campo eléctrico alternante, exhibiendo los mecanismos de polarización. Algunos de estos

mecanismos sólo se mantienen en presencia de un campo eléctrico debido a las fuerzas electrostáticas restaurativas o pueden atenuarse debido a las vibraciones térmicas de las moléculas o redes cristalinas. En tales casos, la susceptibilidad dieléctrica χ' , es constante para ciertas condiciones de temperatura y frecuencia, por lo que la polarización \vec{P} será linealmente proporcional al campo \vec{E} . Por otro lado, existen materiales en los que parámetros de orden como la polarización se mantienen incluso sin la presencia de un estímulo externo. En estos casos se presenta una polarización espontánea por debajo de cierta temperatura crítica T_c . Sin embargo, esta polarización no tiene una dirección preferencial, pues se forman diferentes regiones o dominios con momentos dipolares con direcciones aleatorias, de tal manera que inicialmente presentan una polarización neta nula. En tales condiciones, los dominios pueden alinearse al aplicar un

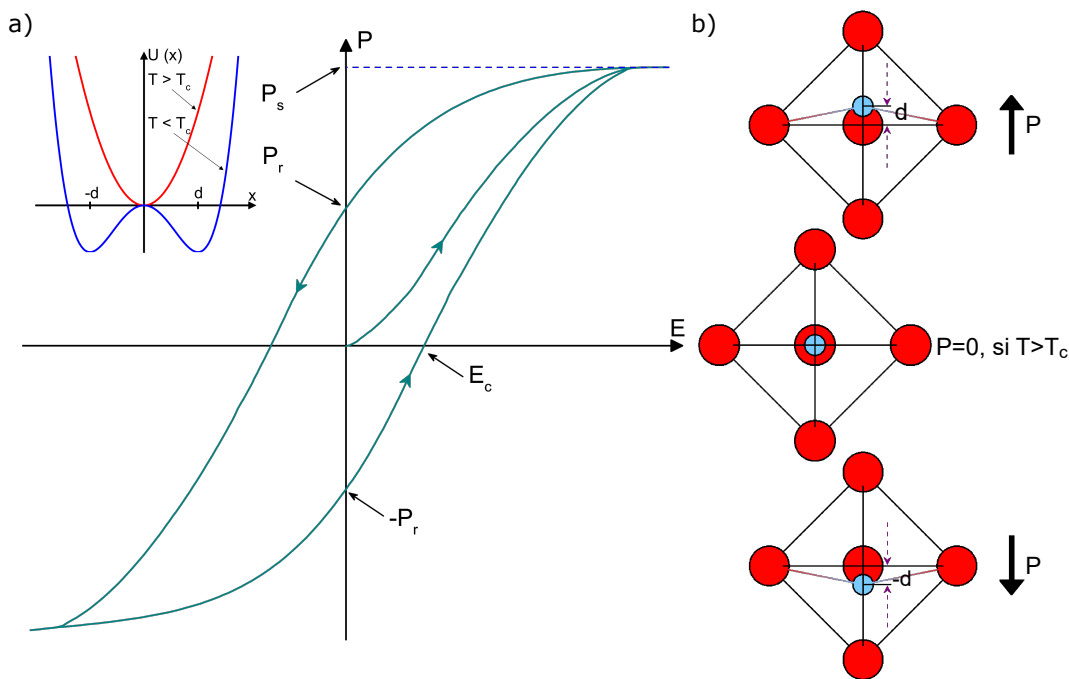


Figura I.8: a) Ciclo de histéresis característico del fenómeno ferroeléctrico. Energía potencial en función de la posición del catión B de las perovskitas ferroeléctricas dependiente de la temperatura (esquina superior izq.). b) Desplazamiento del catión del sitio B que da lugar a la polarización en la celda unidad (der.).

campo eléctrico y mantener esa alineación después de retirar el campo, dejando en su lugar una polarización remanente, a esta propiedad se le conoce como ferroelectricidad.

En la Figura I.8 a) se ilustra el proceso antes mencionado con una gráfica de la polarización P en función del campo eléctrico E o el ciclo de histéresis característico de un material ferroeléctrico. La curva inicia con una polarización total nula debido a que dominios ferroeléctricos del material están orientados aleatoriamente al disminuir la temperatura por debajo de T_c . Al incrementar el campo eléctrico la polarización aumenta hasta un valor máximo de polarización o polarización de saturación P_s , en este punto todos los dipolos se alinean con el campo y los dominios ferroeléctricos se deforman en la misma dirección. Posteriormente, al disminuir la intensidad del campo hasta anularlo la polarización disminuye hasta un valor no nulo o polarización remanente P_r , debido a que los dipolos mantienen su polarización mientras algunos dominios vuelven a su estado original. Para que la polarización neta se anule es necesario aplicar un campo eléctrico en la dirección opuesta a la polarización remanente y con una determinada magnitud llamada campo coercitivo E_c . Si se continua disminuyendo el campo, se volverá a llegar a un valor de polarización de saturación P_s con signo negativo, para posteriormente al anular el campo nuevamente obtener un valor de polarización remanente de $-P_r$. El ciclo se cierra al aplicar un campo eléctrico positivo anulando la polarización cuando $E = E_c$ y se alcance la polarización P_s . En la Figura I.8 b) se muestran los tres estados de polarización del octaedro BX_6 de una perovskita ferroeléctrica, de acuerdo con las curvas de potencial en el inserto de la esquina superior izquierda de la Figura I.8 a). Por arriba de T_c la única posición estable para el catión B es $x = 0$, de tal modo que el octaedro BX_6 tiene una polarización nula. Al disminuir la temperatura por debajo de T_c el potencial se ve alterado y el octaedro BX_6 adquiere una polarización espontánea debido a que el catión B puede ubicarse en cualquiera de las dos posiciones estables $x = d$ ó $x = -d$. En compuestos como el $BaTiO_3$ y $PbTiO_3$, la ferroelectricidad surge a partir de este mecanismo, donde el desplazamiento del catión Ti^{4+} es estabilizado por la hibridación del orbital $3d$ del Ti y $2p$ del O (Cohen & Krakauer, 1992). Esto ocurre gracias a la configuración d^0 del catión Ti^{4+} y s^2 del O^{2-} , pues el traslape de estos orbitales da lugar a un orbital molecular de enlace con dos electrones. Lo anterior indica la necesidad de la configuración d^0 en el sitio B para la estabilidad de la ferroelectricidad en estas perovskitas, pues la presencia de un

electrón en el orbital d sería energicamente desfavorable.

I.4. Propiedades estructurales y dieléctricas de la manganita hexagonal $YMnO_3$

El compuesto $YMnO_3$ forma parte del grupo de las manganitas hexagonales de tierras raras ($RMnO_3$) donde Mn es un catión trivalente y R puede ser un catión trivalente pesado de tierras raras como Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+} o cationes trivalentes como el Y^{3+} , Sc^{3+} e In^{3+} . En este tipo de compuestos la estructura se caracteriza por la coordinación V de los cationes de Mn^{3+} dando lugar a bipirámides trigonales. Estos se unen entre sí por los oxígenos ecuatoriales formando capas con intersticios triangulares a lo largo del plano ab de la celda unitaria y alternándose en la dirección c con capas de Y y O . Además, por debajo de cierta temperatura crítica las restricciones geométricas del empaquetado atómico dadas por el tamaño de los iones permiten la estabilidad de los dipolos eléctricos. Esto permite el ordenamiento ferroeléctrico debajo de 1200 K y antiferromagnético por debajo de 130 K, debido a la presencia del ion magnético Mn^{3+} . A continuación se describirá la estructura cristalina y se presentarán las propiedades dieléctricas y multiferroicas del compuesto $YMnO_3$ puro y dopado en el sitio B.

I.4.1. Estructura cristalina

A temperatura ambiente el $YMnO_3$ tiene una estructura cristalina hexagonal que pertenece al grupo espacial $P6_3cm$ (No. 185) no-centrosimétrico. En la figura I.9 a) se ilustra la celda unidad donde se aprecia la estructura en capas alternadas de $Y - O$ y de bipirámides trigonales de MnO_5 . Los átomos de Y se ubican en dos posiciones atómicas diferentes, $Y1$ e $Y2$, que se encuentran desplazadas con respecto al plano $z = \frac{1}{4}$ en la dirección c . Por otro lado, los átomos de O tienen cuatro posiciones atómicas diferentes. Dos de ellas, $O1$ y $O2$ se ubican en las vértices apicales del poliedro inclinado de MnO_5 , mientras que $O3$ y $O4$ se encuentran desplazados con respecto al plano $z = 0$

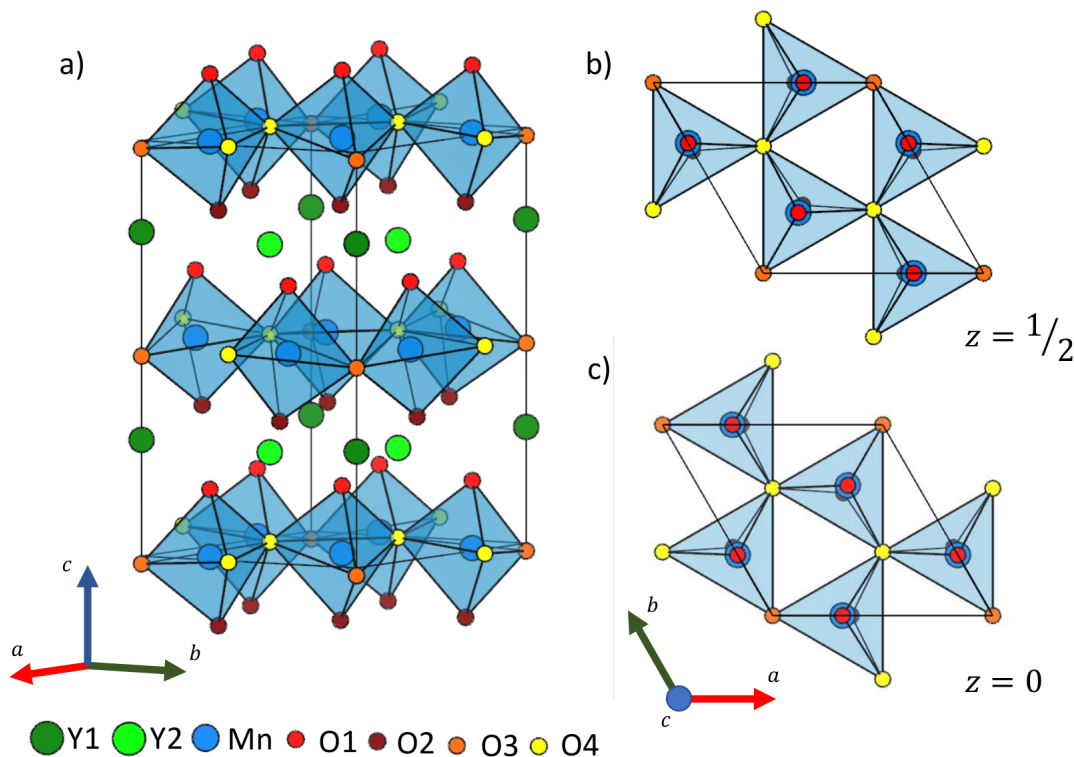


Figura I.9: a) Estructura cristalina hexagonal de $YMnO_3$, planos de MnO_5 b) $z = \frac{1}{2}$ y c) $z = 0$.

y ocupan los tres vértices ecuatoriales. En las Figuras I.9 b) y c) se muestran los planos $z = \frac{1}{2}$ y $z = 0$, donde se observa la estructura que forman las uniones de los poliedros de MnO_5 dando lugar a intersticios triangulares. Gibbs et al. (2011) reportan los parámetros estructurales de muestras policristalinas de $YMnO_3$ desde 293 hasta 1303 K y discuten la transición de fase que ocurre a alrededor de 1250 K. En este estudio se realizó difracción de neutrones sobre polvos y los datos se refinaron por el método de Rietveld. En la Tabla I.1 se muestran los parámetros de red, las posiciones de Wyckoff y coordenadas atómicas de las muestras de $YMnO_3$ a 293 K. Estos datos concuerdan con los parámetros estructurales de monocristales reportados previamente (Yakel Jr et al., 1963 y Van Aken et al., 2001). Además, extiende la discusión sobre la transición estructural que se manifiesta a altas temperaturas (Lukaszewicz y Karut-Kalicinska, 1974 y Nénert et al., 2007). De acuerdo con los trabajos previos, por arriba de 1250 K el compuesto $YMnO_3$ presenta una estructura hexagonal con grupo espacial $P6_3/mmc$

Tabla I.1: Posiciones y coordenadas atómicas del $YMnO_3$ a 293 K. Los parámetros de red son $a = 6.14151(9)$ Å y $c = 11.4013(2)$ Å.

Átomo	Posición de Wyckoff	x	y	z
Y1	2a	0	0	0.2728(5)
Y2	4b	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.2325(4)
Mn	6c	0.3177(9)	0	0
O1	6c	0.3074(4)	0	0.1626(4)
O2	6c	0.6427(3)	0	0.3355(4)
O3	2a	0	0	0.4744(6)
O4	4b	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.0169(5)

(No. 194) centrosimétrico. Así pues, la presencia de la simetría de espejo marca la diferencia con la estructura a baja temperatura. A altas temperaturas los poliedros de MnO_5 pierden la inclinación y los átomos de Y se encuentran en el mismo plano. Esta simetría centrada permite la reducción del volumen de la celda unidad a un tercio en comparación con la celda no-centrosimétrica, tal que el parámetro de la celda a' es $\frac{1}{\sqrt{3}}$ veces el parámetro a , mientras que $c' = c$, como se ilustra en la Figura I.10 a), la celda unidad centrosimétrica está trazada con líneas sólidas y la no-centrosimétrica con líneas punteadas. En este caso, los átomos de Y ocupan sólo una posición ($Y1'$) en un plano $z = \frac{1}{4}$. Además, en los planos de Mn ($z = 0$) se encuentran las posiciones $O2'$ de los oxígenos ecuatoriales del poliedro MnO_5 . Por otro lado, el eje que une los átomos de oxígeno apicales ($O1'$) es paralelo a la dirección c .

Por debajo de cierta temperatura crítica que en este caso es alrededor de 1250 K, los iones de Y y O en los vértices ecuatoriales del poliedro MnO_5 , se desplazan fuera de las posiciones centrosimétricas, como se muestra en la Figura I.10 c). Esto resulta en un momento dipolar permanente, que caracteriza a la fase ferroeléctrica del $YMnO_3$. Por arriba de la temperatura crítica, debido a que los iones no están desplazados fuera de posiciones centrosimétricas el $YMnO_3$ pierde sus propiedades polares, para convirtiéndose en un paraeléctrico a altas temperaturas como se muestra en la Figura

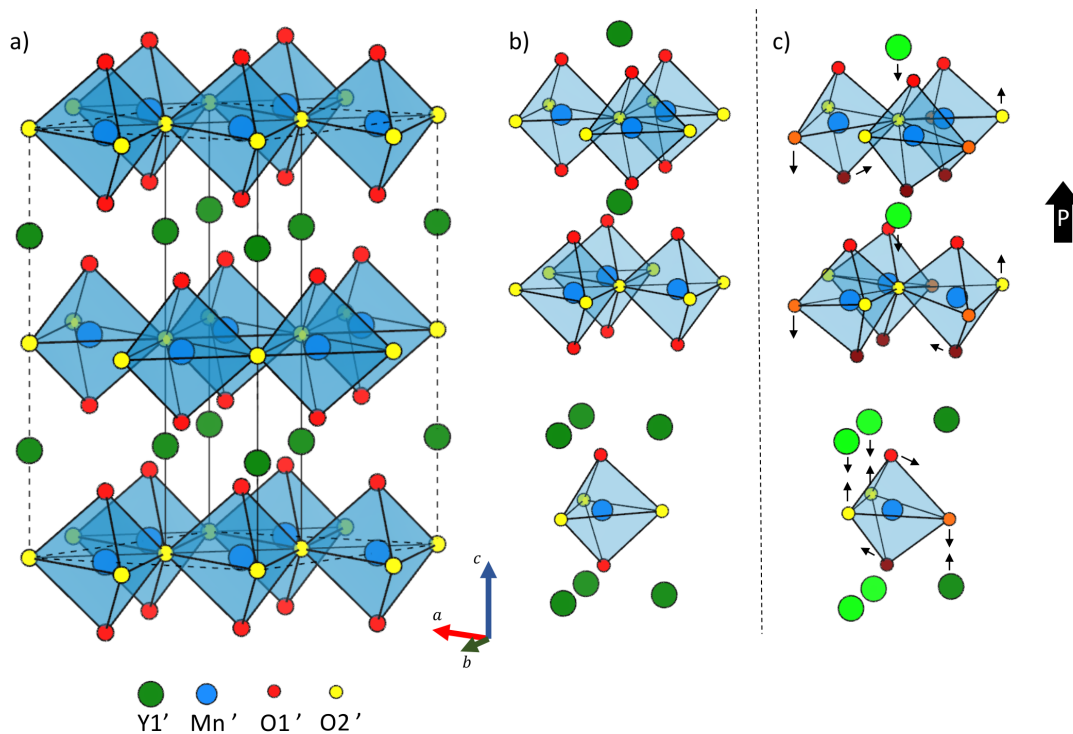


Figura I.10: a) Celda unidad del $YMnO_3$ a alta temperatura (línea sólida). Celda unidad equivalente del $YMnO_3$ a baja temperatura (línea punteada). Posición de los iones en la configuración b) no polar y c) polar. Las flechas pequeñas apuntan a la dirección del desplazamiento de los iones. La flecha grande apunta en la dirección de polarización para esta configuración.

I.10 b).

I.4.2. Propiedades dieléctricas y multiferroicas del compuesto puro y dopado en el sitio B

En la sección anterior se expusieron las características estructurales del $YMnO_3$, debido a las cuales surge la ferroelectricidad. Contrario al caso de la ferroelectricidad en perovskitas convencionales, donde el desplazamiento del catión B a una posición no centrosimétrica induce la polarización, en el $YMnO_3$ es el desplazamiento del catión de Y y la inclinación de los poliedros de MnO_5 . Aunque el desplazamiento de los átomos de Y a lo largo de la dirección c es antiparalelo dando lugar a dos posiciones atómicas

(Y1 y Y2, ver Figura 1.9 a)), la polarización total no es nula, debido a que en la celda unidad existe el doble de átomos para una de las posiciones. Los mecanismos que estabilizan la fase ferroeléctrica en el $YMnO_3$ aún se encuentran en discusión. Por un lado, se sugiere que las interacciones de largo alcance entre los dipolos y la inclinación de los poliedros MnO_5 estabiliza el estado ferroeléctrico (Van Aken et al., 2004). Por otra parte, se propone un mecanismo de hibridación de los orbitales $4d$ del Y y $2s$ del O , análogo al mecanismo de las perovskitas como el $BaTiO_3$ siguiendo la regla de d^0 (Cho et al., 2007).

En los primeros trabajos sobre las propiedades ferroeléctricas en $YMnO_3$, se ha reportado una polarización de alrededor de $5 \mu Ccm^{-2}$, con una permitividad relativa (ϵ') de 20 a temperatura ambiente para monocristales (G. A. Smolenskii & Bokov, 1964). En trabajos más recientes se ha medido un campo coercitivo de $19 kVcm^{-1}$ y factor de pérdidas dieléctricas ($\tan \delta$) entre 10 y 100, en un intervalo de frecuencias entre 1 kHz y 1 MHz (Kim et al., 2000). En contraste, se han medido altos valores de ϵ' mayores a 1000 y ϵ'' de hasta 1000, entre 100 Hz y 100 kHz a temperatura ambiente. Adem et al. (2015) sugieren que esto se debe a un mecanismo de polarización de cargas superficiales en muestras monocristalinas. Por otra parte, Fujimura et al. (1996) reportan una polarización mayor en películas delgadas epitaxiales (crecidas en la dirección c) de $12.1 \mu Ccm^{-2}$ en comparación con películas policristalinas donde se ha medido una polarización de $6.7 \mu Ccm^{-2}$. Además, para el caso de muestras epitaxiales se han registrado los valores de $\epsilon' = 28.5$ y pérdidas dieléctricas $\tan \delta = 0.026$ para 1 kHz, $\epsilon' = 8.2$ y $\tan \delta = 0.004$ para 100 kHz. Por otro lado, para las muestras policristalinas se registraron valores de $\epsilon' = 21.2$ y $\tan \delta = 0.039$ para 1 kHz, $\epsilon' = 8.5$ y $\tan \delta = 0.002$ para 100 kHz. Aunque estos valores de polarización son menores a los registrados en perovskitas ferroeléctricas convencionales como el $PbTiO_3$ y $BaTiO_3$ ($75 \mu Ccm^{-2}$ y $25 \mu Ccm^{-2}$, respectivamente) el gran interés en las manganitas hexagonales surge de la coexistencia del ordenamiento antiferromagnético por debajo de ≈ 70 K, donde se observa un acoplamiento magnetoeléctrico debido a la particular morfología e interacción de los dominios antiferromagnéticos y ferroeléctricos (Fiebig et al., 2002 y Choi et al., 2010).

La naturaleza multiferroica de estos materiales surge debido a la presencia de un átomo magnético con una configuración de capa d parcialmente llena. La fluctuación del estados de oxidación de estos átomos da pie a la existencia de varios mecanismos de conducción térmicamente activados en detrimento de las propiedades dieléctricas, el aumento de pérdidas dieléctricas y corrientes parásitas. Para comprender estos mecanismos conductivos se han llevado a cabo diversos estudios, en materiales en bulto y monocristales (C. Zhang et al., 2011, Tomczyk et al., 2011, Ren et al., 2013 y Adem et al., 2015), concluyendo que existen cuatro mecanismos de conducción principales en diferentes regiones de temperatura bien definidos. Por debajo de temperatura ambiente y principalmente en muestras monocristalinas se observa una relajación dieléctrica de tipo Maxwell-Wagner atribuida a la presencia de cargas superficiales. Por arriba de temperatura ambiente hasta ≈ 500 K la conducción es dominada por el salto de portadores de carga entre las posiciones de Mn de diferentes valencias. Entre ≈ 500 K y ≈ 650 K el mecanismo principal de conducción son las vacancias de oxígeno, donde se observa un pico de relajación característico en el espectro dieléctrico. Por último, por arriba de los ≈ 650 K se sugiere que el mecanismo dominante son los portadores de carga libres.

Se ha observado que la sustitución de cationes en el sitio B del $YMnO_3$ da lugar a la modificación de los mecanismos de conducción, propiedades dieléctricas y magnéticas del compuesto. Por ejemplo, en la sustitución de cationes divalentes como el Cu^{2+} (Jeuvey et al. (2012)) y el Zn^{2+} (Cho et al. (2011) y A. M. Zhang et al. (2014)) se reporta la introducción de huecos debido a que se promueve la oxidación de Mn^{3+} a Mn^{4+} . Además, este hecho tiene un efecto sobre las propiedades magnéticas, pues el orden antiferromagnético que surge de la interacción $Mn^{3+} - Mn^{3+}$ es remplazado por la interacción ferromagnética $Mn^{3+} - Mn^{4+}$. Un efecto similar es observado en el $YMnO_3$ dopado con Cr^{3+} , donde existe además una interacción $Mn^{3+} - Cr^{3+}$ que mejora las propiedades ferromagnéticas. Por otro parte, de acuerdo con Nugroho et al. (2007), la sustitución del catión no magnético Ga^{3+} suprime el orden antiferromagnético local de los planos con estructura triangular que forman los poliedros MnO_5 aumentando la susceptibilidad magnética. Esto incrementa la interacción entre planos de MnO_5 y da

lugar a un efecto de acoplamiento magnetoeléctrico en la dirección c en la que reside el orden polar. Un fenómeno similar es reportado por Aikawa et al. (2005) al sustituir el catión no magnético Ti^{4+} en el $YMnO_3$. Por otro lado, Durán et al. (2019) reportan un aumento de la conductividad debido a la distorsión de la red y el incremento de huecos producto del estado de oxidación 4+ del Ti. Además, de acuerdo con Levin et al. (2017), la sustitución de Ti^{4+} aumenta la absorción de oxígeno intersticial del $YMnO_3$. Esto se debe a que el catión Ti^{4+} promueve la oxidación de Mn^{3+} a Mn^{4+} y, al mismo tiempo, la preferencia del Mn^{4+} y Ti^{4+} a una coordinación superior lleva a la relajación de la red facilitando la absorción y liberación de oxígeno. El exceso de oxígeno se ve reflejado en la estructura con la desaparición de los picos de difracción de rayos-x, correspondientes a la estructura hexagonal no centrosimétrica ($P6_3cm$), lo cual concuerda con la estructura hexagonal centrosimétrica ($P6_3/mmc$) del $YMnO_3$. Un efecto similar, debido al exceso de oxígeno, es reportado por Moreno-Botello et al. (2019) para la sustitución de Zr^{4+} en el sitio del Y en el $YMnO_3$. Esta característica es observada en otras manganitas hexagonales puras, como las de Ho, Er e Y, dando lugar a cambios estructurales (Abughayada et al., 2015).

I.5. Justificación y alcance de este trabajo de Tesis

Las altas pérdidas dieléctricas son generalmente uno de los principales problemas presentes en los materiales multiferroicos en bulto con altos valores de permitividad, por ejemplo; $BiFeO_3$, $YMnO_3$, $YCrO_3$, etc. En estos materiales, la polarización es generalmente apantallada por el desplazamiento de cargas. Esta es una característica inherente en esta clase de materiales debido a que el magnetismo exige una configuración electrónica de capa d parcialmente llena y los metales de transición que cumplen estas condiciones son capaces de cambiar su estado de oxidación permitiendo que aporten cargas bajo algún estímulo externo, sea éste un campo eléctrico o la temperatura. Este hecho al igual que las condiciones de superficie en el bulto ocasiona un deterioro en las propiedades aislantes que deberá tener un buen material multiferroico. En este trabajo se propone estudiar las características dieléctricas del $YMnO_3$ sustituyendo

Mn^{3+} (d^4) por los cationes Zr^{4+} (d^0) y Mo^{4+} (d^2). Debido a que estos cationes poseen un estado de valencia diferente al del catión huésped se propone que en soluciones solidas diluidas (dopaje) tal sustitución deberá modificar las propiedades dieléctricas. Este trabajo de investigación nos ayudará a conocer la solubilidad de los cationes en la matriz de $YMnO_3$ y el efecto que tiene sobre la conductividad eléctrica obtenida a través de la capacitancia y las pérdidas dieléctricas en función de la temperatura.

I.6. Hipótesis

La sustitución de cationes aliovalentes en el sitio de Mn mejorará las propiedades dieléctricas del $YMnO_3$, bajo la condición de que tal sustitución inhiba la fluctuación en el estado de oxidación del Mn y la introducción de defectos como vacancias de oxígeno y oxígeno intersticial.

I.7. Objetivos Generales

Obtener compuestos de $YMnO_3$ dopados con el catión Zr^{4+} o Mo^{4+} susceptibles al estudio de sus propiedades dieléctricas; medir los cambios que inducen sobre la estructura cristalina, microestructura, los estados de oxidación del catión huésped (Zr^{4+} , Mo^{4+}) y anfitrión (Mn^{3+}), y estudiar su efecto sobre la constante dieléctrica, las pérdidas dieléctricas y la conductividad eléctrica.

I.8. Objetivos Específicos

- Sintetizar el compuesto $YMnO_3$ dopado con el catión Zr^{4+} o Mo^{4+} .
- Determinar el límite de solubilidad del Zr^{4+} y Mo^{4+} en la matriz de $YMnO_3$.
- Determinar las fases cristalinas y los parámetros de red del $YMn_{1-x}Zr_xO_3$ y $YMn_{1-x}Mo_xO_3$.

- Estudiar el efecto de los dopantes sobre los cambios microestructurales, morfológicos y tamaño de partícula.
- Caracterizar los estados de oxidación de los elementos Zr , Mo y Mn en el $YMn_{1-x}Zr_xO_3$ y $YMn_{1-x}Mo_xO_3$.
- Medir la permitividad y pérdidas dieléctricas, calcular la conductividad eléctrica e identificar los mecanismos de conducción.

Capítulo II

Procedimiento experimental

En este capítulo se presentara la ruta para la síntesis del material cerámico $YMnO_3$ dopado con los cationes Zr^{4+} o Mo^{4+} . Se describirán brevemente las técnicas y condiciones de la caracterización en polvos, así como también la caracterización dieléctrica en el material consolidado.

II.1. Síntesis por el método cerámico del sistema

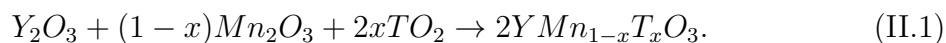
$YMn_{1-x}T_xO_3$ dopado con $T = Zr, Mo$

En este trabajo se empleo el método cerámico convencional de reacción en estado sólido. Este método consiste en la formación del compuesto cerámico $YMn_{1-x}T_xO_3$ ($T = Zr$ o Mo) a partir de óxidos precursores de alta pureza. Mediante repetidos tratamientos térmicos a alta temperatura seguidos por sesiones de molienda, la compactación del material mezclado con un aglutinante y la sinterización para obtener un material consolidado. Este es un método simple y de bajo costo, sin embargo el proceso es lento debido a la naturaleza de las reacciones en estado sólido, además de que existe la posibilidad de formación de impurezas.

II.1.1. Síntesis por reacción en estado sólido

Una reacción en estado sólido consiste en mezclar reactivos o precursores, en este caso óxidos de alta pureza en polvo y hacerlos reaccionar a altas temperaturas para formar un nuevo compuesto. Para asegurar la formación de un compuesto o fase simple, durante este proceso de síntesis se requiere de repetidas sesiones de molienda y tratamientos térmicos.

Para los propósitos de este estudio se utilizó la síntesis por reacción en estado sólido para obtener los compuestos de $YMn_{1-x}T_xO_3$ donde los dopantes $T = Mo$ o Zr se encuentran en concentraciones $x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.15, 0.175$ y 0.20 . Se utilizaron como precursores óxidos de alta pureza como Y_2O_3 (Aldrich, 99.99 % y Alfa Aesar, 99.90 %), Mn_2O_3 (Aldrich, 99.0 %), ZrO_2 (Alfa Aesar, 99.5 %) y MoO_2 (Alfa Aesar, 99.0 %). Dichos óxidos en polvo fueron mezclados en las cantidades estequiométricas calculadas a partir de la reacción:



Con el fin de obtener una estequiometría más precisa se calentaron los precursores para deshidratarlos, elevando la temperatura a $10\text{ }^\circ Cmin^{-1}$ hasta $500\text{ }^\circ C$ donde se mantuvo la temperatura por aprox. 10 minutos. Posteriormente los polvos fueron pesados y mezclados por aprox. 20 minutos en un mortero de ágata hasta homogeneizar. El tratamiento térmico constó de una serie de calcinaciones para las muestras con $T = Zr$ o Mo entre las cuales se realizaron sesiones de molienda en mortero de ágata por aprox. 20 minutos. En el caso de $T = Zr$, el tratamiento se llevó a cabo sobre polvos donde las temperaturas de calcinación fueron de $1000\text{ }^\circ C$, $1100\text{ }^\circ C$, $1200\text{ }^\circ C$, $1300\text{ }^\circ C$, $1350\text{ }^\circ C$ y $1400\text{ }^\circ C$, cada una durante 16 horas. Por otro lado, para las muestras con $T = Mo$ se sintetizaron dos lotes de muestras. El primer lote con un tratamiento similar al de $T = Zr$ pero con los dos últimos tratamientos térmicos a $1300\text{ }^\circ C$ en pastilla. En el segundo lote, se llevó a cabo un tratamiento térmico breve que constó de dos calcinaciones, la primera a $1100\text{ }^\circ C$ por 10 horas en polvos y la segunda a $1350\text{ }^\circ C$ por 8 horas en pastilla. En todos los casos se elevó la temperatura a $300\text{ }^\circ Ch^{-1}$ desde

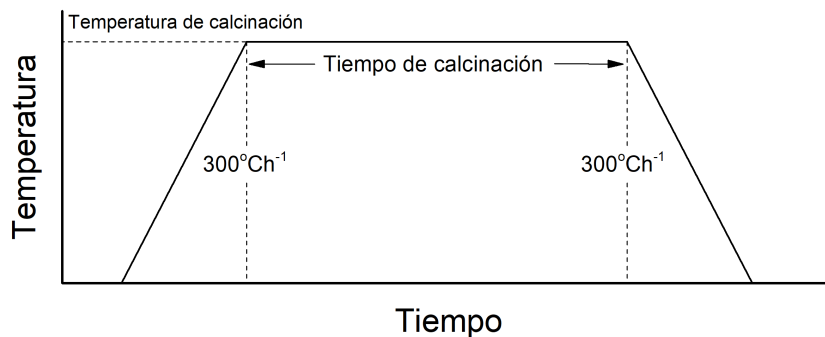


Figura II.1: Programación del tratamiento de calcinación. Las condiciones del tratamiento (temperatura y tiempo de calcinación) están determinadas por la muestra y la etapa del proceso de síntesis. Los tres pasos de este tratamiento son: una rampa de calentamiento a $300^{\circ}\text{Ch}^{-1}$, un lapso de tiempo donde se mantiene la temperatura y una rampa de enfriamiento a $300^{\circ}\text{Ch}^{-1}$.

temperatura ambiente, como se muestra en la Figura II.1. Para estos tratamientos térmicos se utilizaron dos muflas con temperaturas de operación máxima de 1700 y 1500 $^{\circ}\text{C}$ (Nabertherm LHT 04/18 y Across International CF1700, respectivamente).

II.1.2. Sinterización y fabricación de capacitores

Para obtener las propiedades dieléctricas de los materiales bajo estudio se requiere de la fabricación de capacitores. Para este fin, los polvos obtenidos se compactaron en forma de pastilla cilíndrica. Es frecuente el uso de un agente aglutinante para formar una cerámica compactada en verde, dado que le proporciona al material cierta plasticidad para darle forma y permite la manipulación del material. En este caso se utilizó alcohol polivinílico como agente aglutinante el cual una vez que cumple su función se volatiliza y permite una sinterización más homogénea. Esta operación en la cual se consolidan los polvos se llama compactación en verde. Una vez formada la cerámica en verde ésta se puede someter a un proceso de calentamiento a alta temperatura permitiendo que las partículas se unan sin necesidad de alcanzar el punto de fusión. Es así como, se disminuye el espacio entre las partículas aumentando la densidad y dureza del material.

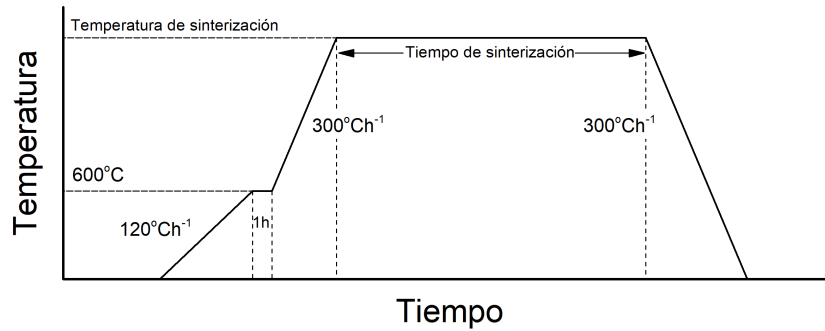


Figura II.2: Programación del tratamiento de sinterización. Las condiciones del tratamiento (temperatura y tiempo de sinterización) están determinadas para cada muestra. En los primeros dos pasos se elimina el aglutinante elevando lentamente la temperatura a $120\text{ }^{\circ}\text{Ch}^{-1}$ y calentando la muestra a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 hora. Posteriormente se lleva a cabo el proceso de sinterización elevando la temperatura a $300\text{ }^{\circ}\text{Ch}^{-1}$, hasta alcanzar la temperatura de sinterización y una vez terminado el lapso de tiempo programado se disminuye la temperatura a $300\text{ }^{\circ}\text{Ch}^{-1}$.

Para la fabricación de los capacitores utilizados en este trabajo, los polvos de las muestras en cuestión fueron mezclados por aprox. 15 minutos en un mortero de ágata con una solución de alcohol polivinílico (Alfa Aesar, 98.0 %) al 5 % como aglutinante con una proporción de una gota por gramo de muestra. Posteriormente fueron prensados aprox. 0.14 gramos de muestra utilizando un troquel cilíndrico con dados de 6 mm de diámetro a aprox. 2 MPa por 5 minutos. Por lo anterior y con el fin de eliminar el aglutinante, se adicionó al tratamiento térmico una rampa inicial de $120\text{ }^{\circ}\text{Ch}^{-1}$ y se calcinó a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 hora, para continuar elevando la temperatura a $300\text{ }^{\circ}\text{Ch}^{-1}$ hasta la temperatura de sinterización correspondiente a cada muestra, tal como se ilustra en la Figura II.2. Las muestras puras de YMnO_3 fueron sinterizadas a $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 36 horas, las muestras dopadas con Mo fueron sinterizadas a $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 36 horas, mientras que las muestras con Zr a $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 48 horas. Las pastillas resultantes fueron pulidas con lija de agua grano 2000 y se midió su diámetro, grosor y masa. Posteriormente se les aplicaron electrodos de plata de Pyro-Duct 597-C, los cuales fueron curados a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 4 horas. Se obtuvieron muestras sinterizadas de los

compuestos $YMnO_3$, $YMn_{1-x}Zr_xO_3$ en las concentraciones $x = 0.01, 0.02, 0.04, 0.06$ y 0.08 , e $YMn_{1-x}Mo_xO_3$ en las concentraciones $x = 0.08, 0.10$ y 0.15 . Sin embargo, las muestras con $x = 0.02, 0.04$ y 0.06 de Mo presentaron una pobre sinterización lo que impidió la fabricación de capacitores en estas concentraciones.

II.2. Caracterización estructural (DRX), morfológica (SEM) y química (EDX y XPS) del sistema $YMn_{1-x}T_xO_3$ dopado con $T = Zr, Mo$

Durante el proceso de síntesis se llevaron a cabo una serie de caracterizaciones sobre los polvos producidos, además después de la sinterización se realizó un análisis estructural de las muestras. El control de la solubilidad de los dopantes y la estructura cristalina se llevó a cabo utilizando difracción de rayos-x (DRX) y los principales parámetros estructurales se obtuvieron mediante un ajuste teórico de los patrones de DRX experimentales empleando el método Rietveld. Para la inspección morfológica se utilizó microscopía electrónica de barrido (SEM) acoplada con espectroscopia de dispersión de energía de rayos-x (EDX) obteniendo la composición química local de la muestra. Por último se realizó espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-x (XPS) para determinar los estados de oxidación de las especies químicas.

II.2.1. Difracción de rayos-x y análisis estructural por el método de Rietveld

En un experimento de difracción de rayos-x (DRX) de polvos, los cristales de la muestra están distribuidos con direcciones aleatorias, de tal manera que al incidir un haz de rayos-x pueden existir planos cristalinos que cumplan la ley de Bragg para el ángulo 2θ que forman el haz difractado e incidente. De este modo, los difractómetros registran, en un patrón de difracción, el aumento en la intensidad del haz difractado para un determinado rango de 2θ . Dependiendo de la estructura cristalina de la muestra se tiene un patrón de difracción característico del cual es posible obtener los datos

cristalográficos. Uno de los métodos más empleados para este propósito es el método de Rietveld.

El método de análisis estructural de Rietveld, utiliza un modelo teórico generado a partir de una serie de factores, entre ellos, estructura cristalina, grupo espacial, posiciones atómicas y parámetros de red, que se ajusta con los datos experimentales obtenidos por DRX. Mediante el método de mínimos cuadrados se minimiza el valor de la suma ponderada del cuadrado de la diferencia entre la intensidad experimental y teórica,

$$\sum_i w_i (y_{C,i} - y_{O,i})^2, \quad (\text{II.2})$$

donde para cada punto i del patrón de difracción $y_{C,i}$ es la intensidad calculada, $y_{O,i}$ la experimental y el peso de cada punto, w_i es el recíproco de la incertidumbre estándar de $y_{O,i}$. De tal manera que, el ajuste de los parámetros estructurales simula el patrón medido. Para indicar el grado de coincidencia entre el modelo teórico con los datos medidos se utilizan los factores de confiabilidad R_{wp} y R_{exp} . El primer factor está relacionado con la ecuación II.2, tal que:

$$R_{wp}^2 = \frac{\sum_i w_i (y_{C,i} - y_{O,i})^2}{\sum_i w_i (y_{O,i})^2},$$

cuyo valor esperado está dado por:

$$R_{exp}^2 = \frac{N}{\sum_i w_i (y_{O,i})^2},$$

donde N es el número de datos o puntos en el patrón. Dado que se espera que el valor de $w_i (y_{C,i} - y_{O,i})^2 = 1$, entonces la calidad del ajuste puede ser definida como el cociente entre los dos factores o el valor χ^2 , tal que:

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2.$$

Así pues, se espera que un refinamiento que simule correctamente el patrón medido tenga un valor de χ^2 próximo a 1.

En este trabajo se utilizó el software GSAS-II (Toby & Von Dreele, 2013) que está diseñado para realizar análisis en todo tipo de datos de difracción tanto de rayos-x con-



Figura II.3: Difractómetro Bruker D2 Phaser.

vencionales, así como de neutrones. Además cuenta con interfaz de usuario organizada en un árbol jerárquico que da acceso a cada etapa del refinamiento. Los resultados del refinamiento como patrones de difracción medidos y calculados, o la lista de reflexiones se pueden exportar en archivos .csv (de valores separados por comas) que pueden ser importados a Origin para su posterior análisis y elaboración de gráficas. Así mismo, los datos cristalográficos se exportan en archivos .cif (archivo de información cristalográfica estandarizada) compatibles con la mayoría de software de análisis cristalográfico, como es el caso de VESTA (Momma & Izumi, 2011), un programa de visualización y análisis de modelos estructurales, así como de datos volumétricos como densidad electrónica y de neutrones, que fue utilizada para visualizar la estructura cristalina de las muestras.

Las muestras en cuestión fueron molidas utilizando un mortero de ágata por aprox. 20 minutos, para obtener un polvo susceptible al experimento de DRX después de los tratamientos térmicos de calcinación en polvo o sinterización. Sobre los polvos obtenidos se realizó DRX utilizando el difractómetro D2 Phaser de Bruker con geometría Bragg-Bretano, que se muestra en la Figura II.3. La obtención de los patrones de difracción se realizó haciendo incidir una radiación $Cu - K_{\alpha}$ (1.5406 Å) sobre 0.5 gramos de muestra en el intervalo $10^{\circ} \leq 2\theta \leq 80^{\circ}$, con un tamaño de paso de aprox. 0.026° y

un tiempo de integración de 0.3 segundos.

II.2.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM) y análisis químico por medio de espectroscopia de dispersión de energía por rayos-x (EDX)

La interacción de un haz de electrones con una muestra puede darnos información sobre la topografía y la composición química de un material, debido a que dichas interacciones son sensibles al cambio de inclinación local y al número atómico de los elementos presentes. En estas interacciones los electrones pueden no perder energía, de tal manera que son retrodispersados o pueden perder energía transfiriendo parte de ella a los electrones de la muestra, dando lugar a electrones secundarios, electrones Auger o fluorescencia de rayos-x. La microscopia electrónica de barrido (SEM) aprovecha la retrodispersión de electrones y dispersión de electrones secundarios para generar el contraste en las micrografías. Por otro lado, la espectroscopia de dispersión de energía por rayos-x (EDX) utiliza la fluorescencia de rayos-x, los cuales son emitidos a energías características para cada elemento.

Así pues, con la finalidad de observar el efecto de los dopantes Zr y Mo en la matriz de $YMnO_3$ sobre la morfología y distribución de tamaño de partícula de las muestras se realizó una inspección microestructural usando SEM. Además, se realizó un estudio químico por EDX con la finalidad de conocer la presencia, abundancia de los elementos químicos y la presencia de los dopantes. La caracterización microestructural y química se realizó utilizando el sistema integral de microscopia electrónica y haz de iones enfocados JEOL JIB-4500, que se muestra en la Figura II.4. El cañón de electrones de este equipo es de hexaboruro de lantano (LaB_6) y opera con un voltaje de 15 kV. Las micrografías de cada muestra se obtuvieron con dos aumentos x750 y x3000 sobre polvos y muestras sinterizadas. El tamaño de las partículas fue obtenido utilizando el software ImageJ y de los datos procesados en Origin se obtuvo una curva de distribución de tamaño de partícula y el tamaño promedio para cada concentración de dopante.

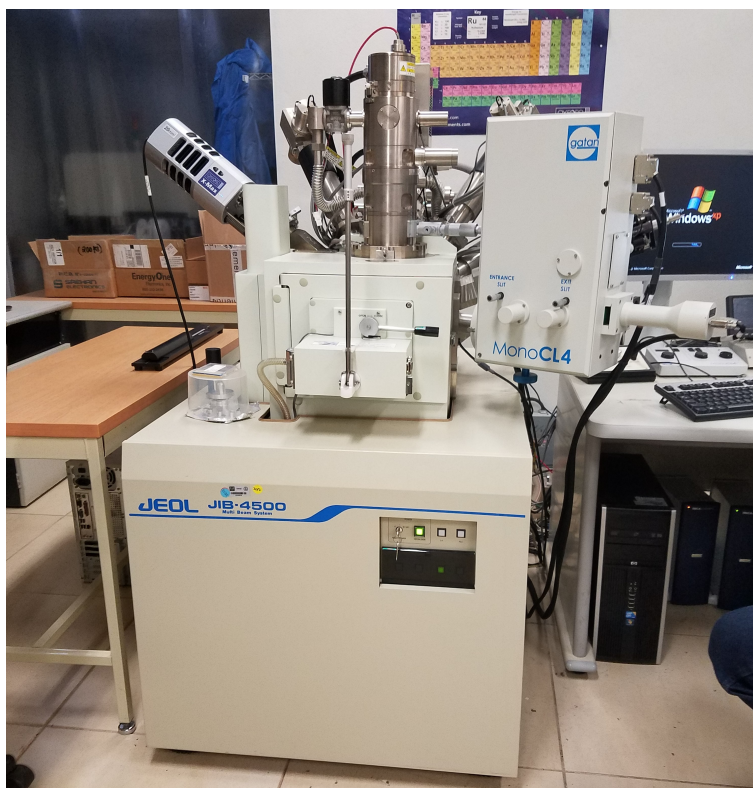


Figura II.4: Sistema integral de microscopia electrónica y haz de iones enfocados JEOL JIB-4500.

II.2.3. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-x (XPS)

La espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-x (XPS) es una técnica de análisis químico de superficies, basada en el efecto fotoeléctrico. Los fotones de rayos-x excitan los niveles internos de los átomos de la muestra, para luego emitir fotoelectrones con cierta energía cinética, que es igual a la energía del fotón menos la energía de enlace que está asociada a los orbitales internos del átomo. Dado que cada elemento tiene una energía de enlace característica esta espectroscopia permite un análisis de la composición química de la muestra. Además esta técnica es sensible al estado de oxidación y ambiente químico de los átomos.

La caracterización de los estados de oxidación de las especies químicas involucradas se realizó mediante mediciones de XPS llevadas a cabo en el sistema SPECS equipa-

do con una fuente de rayos-x monocromática XRC 1000 que consiste en un ánodo de aluminio ($Al - K\alpha$, 1486 eV), el analizador hemisférico de energía de electrones PHOIBOS 150 WAL y opera en ultra alto vacío $< 10^{-9}$ Torr. Se obtuvieron espectros de baja resolución (energía de paso 150 eV) y espectros de alta resolución para las líneas de O1s, C1s, Mn2p, Y3d, Mo3d y Zr3d (energía de paso 50 eV). Los espectros fueron calibrados con la energía de enlace (BE) del pico C1s a 285 eV. La deconvolución se realizó en el software SPD v4.1.

II.3. Caracterización dieléctrica: Permitividad y pérdida dieléctrica

Las mediciones de permitividad y pérdidas dieléctricas proveen información sobre la estructura y los mecanismos de polarización. A continuación se describirán las condiciones a las que se obtuvieron las medidas de permitividad y pérdidas dieléctricas, y el método para calcular la conductividad con los valores obtenidos.

II.3.1. Medidas de permitividad, pérdidas dieléctricas y cálculo de conductividad

El espectro dieléctrico fue obtenido desde temperatura ambiente hasta $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (873 K) y en un intervalo de frecuencias de 1 a 500 kHz. Se utilizó un equipo integrado por el medidor LCR HP-4284A, un controlador de temperatura Eurotherm 818p y una aplicación que registra las mediciones de impedancia y temperatura, como se muestra en la Figura II.5. Este equipo emplea el método del puente autobalanceado para hacer mediciones de impedancia cubriendo un amplio rango de frecuencias (20 Hz - 1 MHz). Considerando que el comportamiento de la muestra cumple el modelo de circuito equivalente de un capacitor y una resistencia en paralelo, el equipo puede medir el recíproco de la impedancia Z , la admitancia Y . Estos valores describen respectivamente, la oposición o la facilidad con la que pasa una corriente alterna por la muestra.

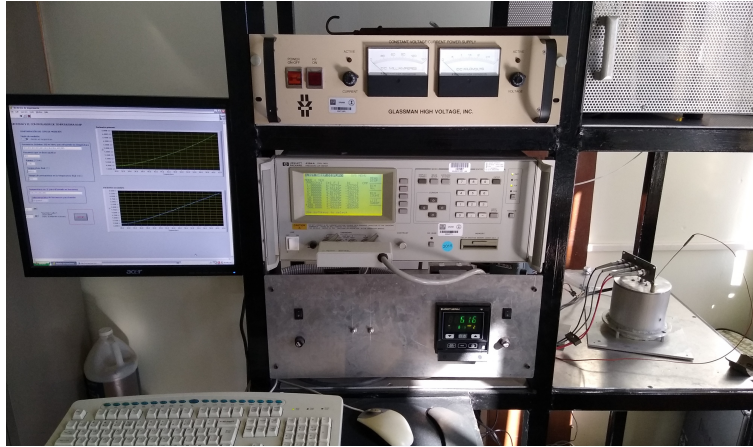


Figura II.5: Puente para medición de impedancia LCR HP-4284A y controlador de temperatura Eurotherm 818p.

La admitancia Y es una cantidad compleja tal que

$$Y = \frac{1}{Z} = G + jB, \quad (\text{II.3})$$

donde G es la conductancia o recíproco de la resistencia de la muestra R_p y B es la susceptancia definida como

$$B = 2\pi\nu C_p, \quad (\text{II.4})$$

donde ν es la frecuencia de la corriente y C_p la capacitancia de la muestra. Cabe resaltar que la razón entre la conductancia G y la susceptancia B , dan como resultado la ecuación 1.24, es decir, que para una muestra con pérdidas dieléctricas se obtiene el factor de disipación D tal que

$$D = \tan \delta = \frac{G}{B} = \frac{1}{2\pi\nu C_p R_p}. \quad (\text{II.5})$$

Los valores devueltos por el medidor de impedancias son la capacitancia C_p y el factor de disipación D , del que se puede obtener el valor de la permitividad relativa o constante dieléctrica de la muestra

$$\epsilon' = \frac{C_p d}{\epsilon_0 S}, \quad (\text{II.6})$$

donde S es la superficie de los electrodos y d es la separación entre ellos. Por otro lado, recordando que $\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$ y que la conductividad del dieléctrico está dada por la ecuación 1.29, podemos reescribir la conductividad en función de los valores medidos, tal que:

$$\sigma_d = \frac{d}{S} 2\pi\nu C_p D = 2\pi\nu\epsilon_0\epsilon' D. \quad (\text{II.7})$$

Capítulo III

Resultados y discusión

Se sintetizaron los compuestos $YMn_{1-x}Zr_xO_3$ e $YMn_{1-x}Mo_xO_3$, en los dos casos, con concentraciones $x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.15, 0.175$ y 0.20 . Ambos cationes (Zr y Mo) tienen estados de oxidación que no son compatibles con el estado de oxidación del Mn^{3+} , por lo que se espera una solubilidad de los cationes muy limitada. Así, el primer objetivo es encontrar cuál es la solubilidad de los cationes dopantes en el compuesto hexagonal $YMnO_3$. En este capítulo, además se muestran los resultados de la caracterización morfológica, la caracterización de las especies químicas por XPS y finalmente se muestran los resultados de las propiedades dieléctricas y el efecto que tienen los cationes dopantes en el transporte eléctrico.

III.1. Caracterización estructural

Los compuestos de $YMnO_3$ dopados con *Zr* o *Mo* fueron caracterizados por DRX, para determinar las fases presentes en las muestras y el límite de solubilidad. Posteriormente se analizó la evolución de los parámetros de red en función de la concentración de dopante, mediante refinamiento Rietveld. En esta sección se presentarán los resultados del refinamiento de los parámetros estructurales de las muestras.

III.1.1. Límite de solubilidad y estructura cristalina de los compuestos $YMn_{1-x}T_xO_3$ dopados con $T = Zr, Mo$

En la Figura III.1 se muestra el patrón de DRX de la muestra $YMnO_3$. Las barras inferiores en la figura indican el patrón característico de la fase hexagonal correspondiente al grupo espacial $P6_3cm$ (185) del $YMnO_3$ (PDF# 25-1079). Se observa que todos los picos de difracción coinciden con las barras inferiores sin que aparezcan otros que indiquen la presencia de fases secundarias. Por lo tanto, el patrón característico

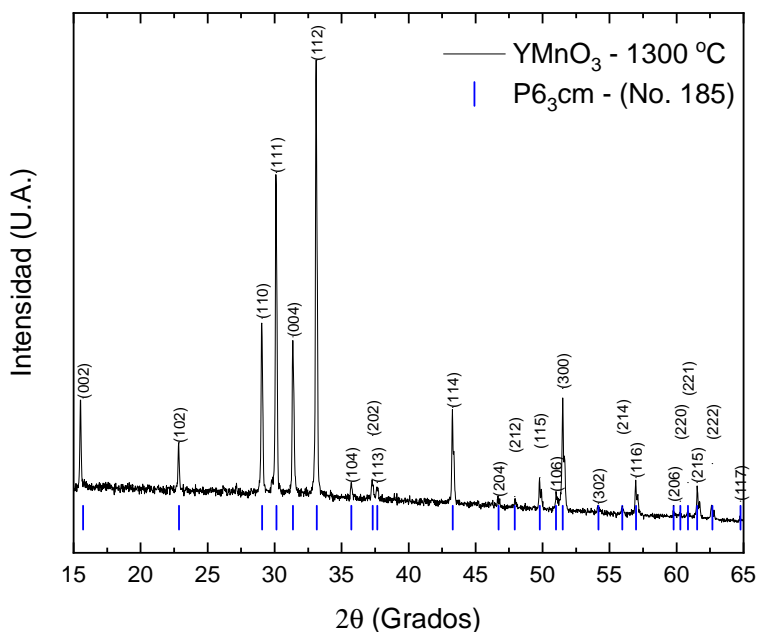


Figura III.1: Patrón de DRX del compuesto $YMnO_3$ sintetizado a 1300 °C. Las barras inferiores representan la fase hexagonal del sistema bajo estudio.

de DRX confirma que se obtuvo con éxito el compuesto bajo estudio por reacción en estado sólido.

En la Figura III.2, se muestran los resultados de DRX del sistema dopado con Zr^{4+} , después de recibir un último tratamiento térmico 1400 °C por 16 horas. Se observa la presencia de los picos correspondientes a la fase $YMnO_3$ y que, por arriba de la concentración $x = 0.04$, aparecen cuatro picos en $2\theta \approx 29.5, 34.2, 49.3$ y 58.6 (señalados

con [*]) mientras que se mantiene la intensidad de los picos característicos de $YMnO_3$. Por otro lado, en la Figura III.3 se muestran los resultados del sistema dopado con

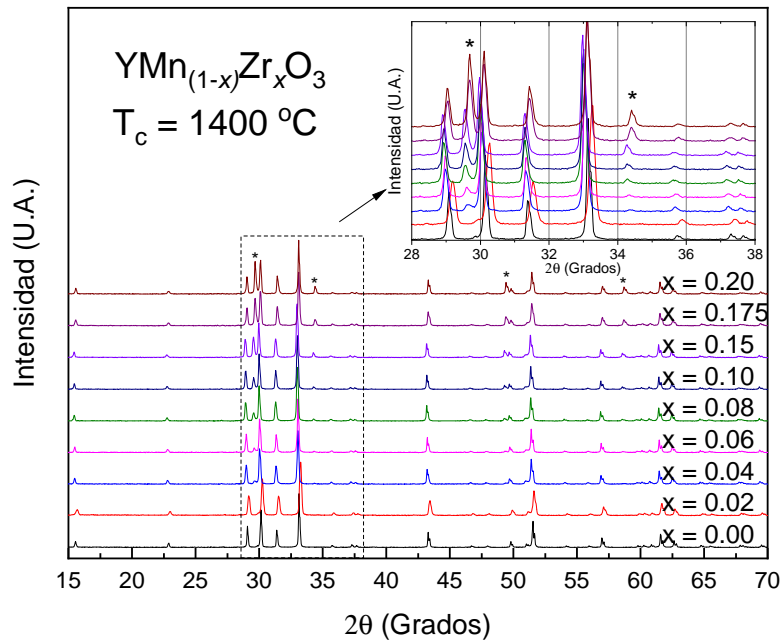


Figura III.2: Patrones de DRX para $YMn_{1-x}Zr_xO_3$. Evolución de los picos en función de la concentración de Zr^{4+} , a una temperatura de calcinación $T_c = 1400\text{ }^\circ\text{C}$. Una ampliación de 2θ desde 28 a 38 de los patrones es mostrada en la figura insertada. Se señalan con [*] los picos que corresponden a las impurezas.

Mo , después de recibir un último tratamiento térmico de $1300\text{ }^\circ\text{C}$ por 16 horas. Cabe destacar que, de acuerdo con los resultados del análisis de XPS mostrados en la sección III.3 se observa que el Mo sustituye al Mn con un estado de oxidación 6+. Así pues, en este caso además de los picos correspondientes a la fase $YMnO_3$, se observa que surgen otros picos por arriba de $x = 0.10$. Se señalan cinco picos ubicados en los ángulos $2\theta \approx 28.7, 28.9, 32.4, 33.4$ y 34.6 . También es notable el incremento en la intensidad del pico (004) localizado en el ángulo $2\theta \approx 31.4$ a partir de la concentración $x = 0.04$ opacando el resto del patrón. Esto último puede ser atribuido a la texturización de la muestra.

De acuerdo con las búsquedas en las bases de datos se encontró que los picos corres-

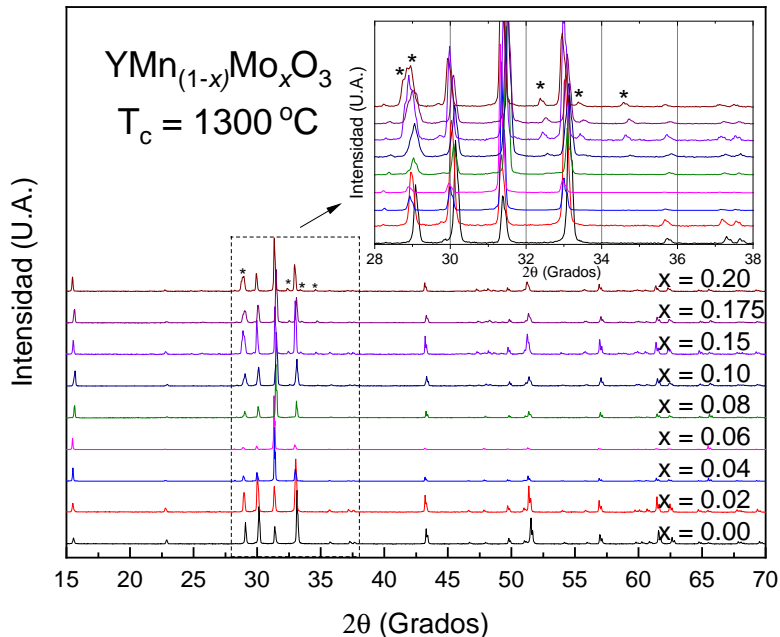


Figura III.3: Patrones de DRX para $YMn_{1-x}Mo_xO_3$. Evolución de los picos en función de la concentración de Mo^{6+} , a una temperatura de calcinación $T_c = 1600\text{ }^\circ\text{C}$. Una ampliación de 2θ desde 28 a 38 de los patrones es mostrada en la figura insertada. Se señalan con [*] los picos que corresponden a las impurezas.

ponden a fases secundarias. Así pues, los cuatro picos observados a $2\theta \approx 29.5, 34.2, 49.3$ y 58.6 en las muestras con Zr coincide con un compuesto de óxido de itrio y zirconio, $Y_{0.28}Zr_{0.72}O_{1.862}$ (ICSD 01-077-2114) con estructura cúbica y grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (No. 225). Por otro lado, los picos observados en la muestra con Mo coincide con un compuesto de óxido de itrio y molibdeno, Y_2MoO_6 (PDF# 52-0650) con estructura monoclinica y grupo espacial C2/c (No. 15). En la ampliación de la Figura III.2 se observa que la fase de $YMnO_3$ se mantiene hasta la concentración de $x=0.04$ de Zr, a partir de la cual la segunda fase ($Y_{0.28}Zr_{0.72}O_{1.862}$) incrementa su intensidad a medida que más Zr se introduce como dopante. Por otro lado, en la ampliación de la Figura III.3 se observa que la fase de $YMnO_3$ se presenta hasta la concentración de $x=0.10$ de Mo^{6+} donde se observa la aparición de la segunda fase (Y_2MoO_6). Así pues, de acuerdo con lo anterior el compuesto $YMn_{1-x}Zr_xO_3$ tiene un límite de solubilidad del

4 %, mientras que el compuesto $YMn_{1-x}Mo_xO_3$ tiene un límite de solubilidad del 10 %. Esto por el método de reacción en estado sólido, y con una temperatura de calcinación final de 1400 °C para Zr y 1300 °C para Mo.

Después del proceso de sinterización se realizó otra caracterización por DRX, con el fin de garantizar la pureza de la muestras que serán usadas en la fabricación de pastillas para realizar las mediciones de las propiedades dieléctricas. Los patrones de DRX de las

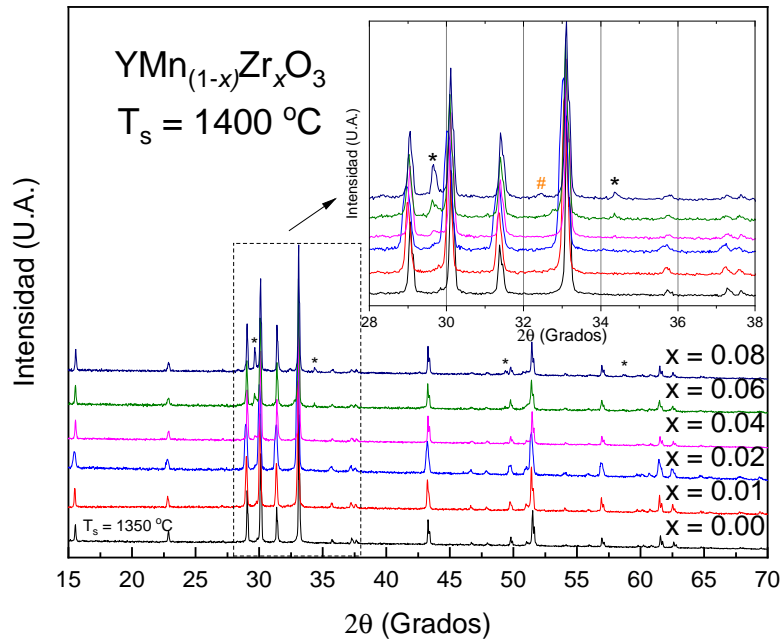


Figura III.4: Patrones de DRX para $YMn_{1-x}Zr_xO_3$. Evolución de los picos en función de la concentración de Zr^{4+} , a una temperatura de sinterización $T_s = 1400\text{ }^\circ\text{C}$. Una ampliación de 2θ desde 28 a 38 de los patrones es mostrada en la figura insertada. Se señalan con [*] los picos de impureza.

muestras de $YMnO_3$ sinterizadas a $1350\text{ }^\circ\text{C}$ por 36 horas muestran la fase hexagonal sin picos adicionales que indiquen la presencia de impurezas. Así pues, en la Figura III.4 se muestran los patrones de DRX para las muestras dopadas con Zr después de la sinterización a $1400\text{ }^\circ\text{C}$ por 48 horas, para las concentraciones de $x = 0.01$ a 0.08. Se observa la presencia de la impureza de $Y_{0.28}Zr_{0.72}O_{1.862}$ y el límite de solubilidad es del 4 %. En el patrón de la concentración $x = 0.08$ se señala con [#] una impureza no

identificada.

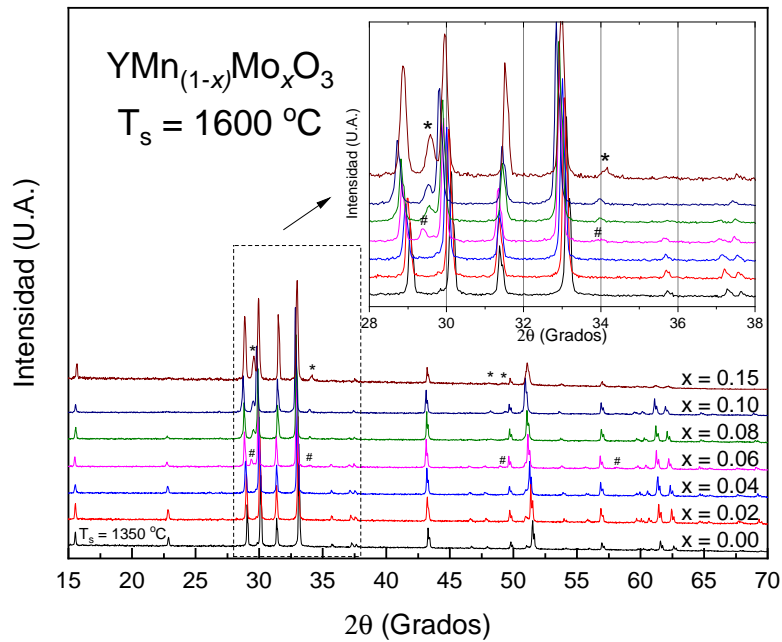


Figura III.5: Patrones de DRX para $YMn_{1-x}Mo_xO_3$. Evolución de los picos en función de la concentración de Mo^{6+} , a una temperatura de sinterización $T_c = 1600\text{ °C}$. Una ampliación de 2θ desde 28 a 38 del patrón es mostrada en la figura insertada. Se señalan con [*] y [#] los picos de impureza.

En el caso de la muestra dopada con Mo el proceso de sinterización se llevó a cabo a 1600 °C por 36 horas, para las concentraciones $x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$ y 0.15 . En la Figura III.5 se observa la aparición de dos picos en $2\theta \approx 29.5$ y 34 en la concentración $x = 0.06$. Además, a partir de la concentración $x = 0.08$ se aprecia una disminución de la intensidad de los picos característicos de la $YMnO_3$ en $2\theta \approx 22.7, 35.7$ y 37 . De acuerdo con las bases de datos los picos de impureza en $x = 0.06$ coinciden con un compuesto de óxido de itrio y molibdeno, Y_6MoO_{12} (PDF# 30-1456) con estructura cúbica y grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (No. 225) (se señala con [#] en Fig. III.5). Mientras que a partir de $x = 0.08$ coinciden con un compuesto de óxido de itrio y molibdeno, Y_6MoO_{12} (PDF# 24-1129) con estructura romboédrica y grupo espacial $R\bar{3}$ (No. 148)(se señala con [*] en Fig. III.5). Por otro lado, la fase principal coincide

a partir de $x = 0.10$ con el compuesto $YMnO_3$ con estructura hexagonal paraeléctrica con grupo espacial centrosimétrico $P6_3/mmc$ (No. 194) (Gibbs et al., 2011).

De acuerdo con lo anterior, la temperatura de sinterización de $1600\text{ }^\circ\text{C}$ propició la formación de la segunda fase (Y_6MoO_{12}) en la concentración $x = 0.06$ disminuyendo el límite de solubilidad y la extinción de los picos correspondientes a los planos (102), (104) y (202), que son característicos de la fase no-centrosimétrica del $YMnO_3$. Por otro lado, la ausencia de los planos antes mencionados mientras que se mantienen la intensidad del resto de picos indica la presencia de la fase centrosimétrica del $YMnO_3$. Este último hecho, sugiere que existe una transición entre las fases hexagonales no-centrosimétrica $P6_3cm$ y centrosimétrica $P6_3/mmc$, la cual se manifiesta en la transición ferroeléctrica-paraeléctrica del $YMnO_3$. A continuación se realizará un análisis en profundidad de las características de la estructura utilizando el método de Rietveld.

III.1.2. Análisis por el método Rietveld

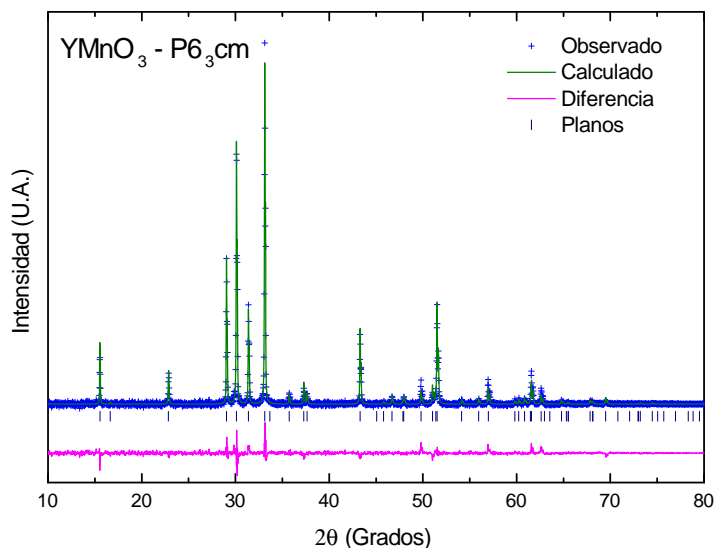


Figura III.6: Ajuste de los patrones experimental y teórico de DRX para $YMnO_3$ por el método de Rietveld. Se señalan con [||] los planos de la fase $YMnO_3 - P6_3cm$.

A continuación se presentan los resultados del análisis estructural por el método de

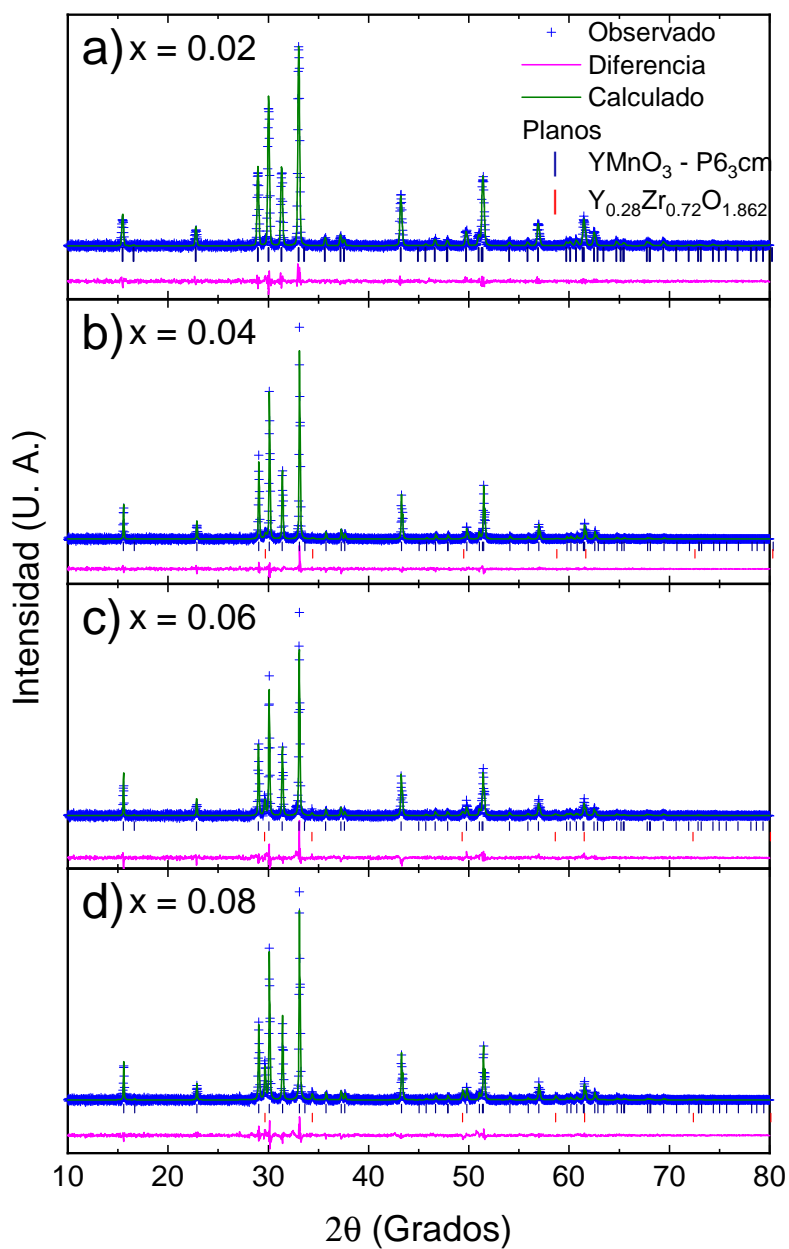


Figura III.7: Ajuste de los patrones experimental y teórico de DRX para $YMn_{1-x}Zr_xO_3$ por el método de Rietveld. Se señalan con $[[\]]$ los planos de las fases $YMnO_3 P6_3cm$ e $Y_{0.28}Zr_{0.72}O_{1.862}$. Para las concentraciones a) $x = 0.02$, b) $x = 0.04$, c) $x = 0.06$ y d) $x = 0.08$.

Rietveld que se realizó utilizando los patrones de DRX de las muestras sinterizadas. De acuerdo con la sección anterior, la fase principal del $YMnO_3$ tiene una estructura hexagonal que pertenece al grupo espacial no-centrosimétrico $P6_3cm$. Así pues, utilizando los datos cristalográficos de la ficha PDF# 25-1079, se llevó a cabo el refinamiento de la fase no-centrosimétrica de las muestra. En la Figura III.6 se muestran los patrones de DRX experimental y teóricos que corresponden al compuesto $YMnO_3$ y la diferencia entre ellos. Además, se señalan con barras los planos cristalinos de la fase hexagonal que pertenece al grupo espacial $P6_3cm$.

Tabla III.1: Parámetros de red y factores de confiabilidad del refinamiento de la fase no-centrosimétrica ($P6_3cm$) del sistema $YMn_{1-x}Zr_xO_3$.

$x =$	0.0	0.01	0.02	0.04	0.06	0.08
$a = b(\text{Å})$	6.13930(14)	6.14181(24)	6.15422	6.1536(3)	6.149705	6.14899(17)
$c(\text{Å})$	11.39092(22)	11.38617(30)	11.411666	11.3906(6)	11.39002	11.39320(22)
$V(\text{Å}^3)$	371.815(11)	371.964(24)	374.305	373.540(20)	373.047	373.064(13)
$R_{wp}(\%)$	6.726	5.154	4.916	6.073	7.327	6.771
$R_{exp}(\%)$	5.042	4.320	4.093	5.160	5.431	5.184
χ^2	1.33	1.19	1.20	1.18	1.35	1.31
Fracc. Fase	1	1	1	0.95	0.91	0.84

En la Figura III.7 se muestran los patrones de refinación de las muestras de $YMn_{1-x}Zr_xO_3$ para las concentraciones $x = 0.02, 0.04, 0.06$ y 0.08 . En este caso, se modificó la base atómica de los datos cristalográficos de la fase no-centrosimétrica, añadiendo el ion de Zr^{4+} en el sitio de Mn^{3+} y ajustando el factor de ocupación de ambas especies para que correspondiera con la concentración de dopante. Además se añadió a la refinación la segunda fase que coincide con el compuesto de $Y_{0.28}Zr_{0.72}O_{1.862}$. Los parámetros de red obtenidos y los factores de confiabilidad de la refinación se muestran en la tabla III.1. Los parámetros de red tabulados de $x = 0$, son consistentes con los datos reportados, por Van Aken et al. (2001) y Yakel Jnr et al. (1963). El aumento de la concentración de Zr produce un aumento de los parámetros de red y volumen de la celda unidad hasta alrededor de $x = 0.04$. El descenso del volumen en $x = 0.04$ sugiere

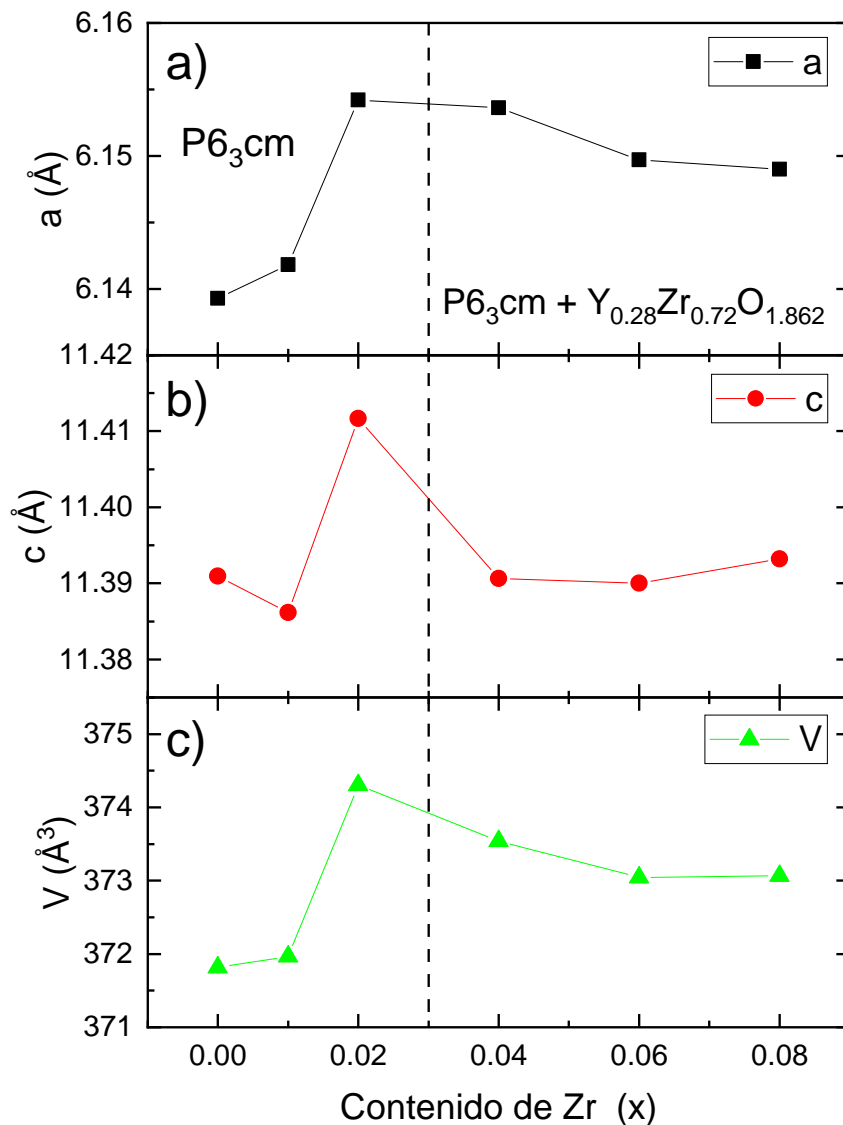


Figura III.8: Evolución de los parámetros de red de la fase no-centrosimétrica ($P6_3cm$) a) $a = b$, b) c y c) el volumen (V) de las muestras de $YMn_{1-x}Zr_xO_3$.

la formación de una fase secundaria alrededor de esta concentración. Estas tendencias se observan con mayor claridad en la Figura III.8. La diferencia en el radio iónico del Zr^{4+} (0.66 Å) y Mn^{3+} (0.58 Å) (Shannon, 1976) podría explicar la tendencia inicial

hasta el límite de solubilidad en la concentración $x = 0.04$ donde aparece una segunda fase rica en Zr , que ya no se introduce en el sitio de Mn .

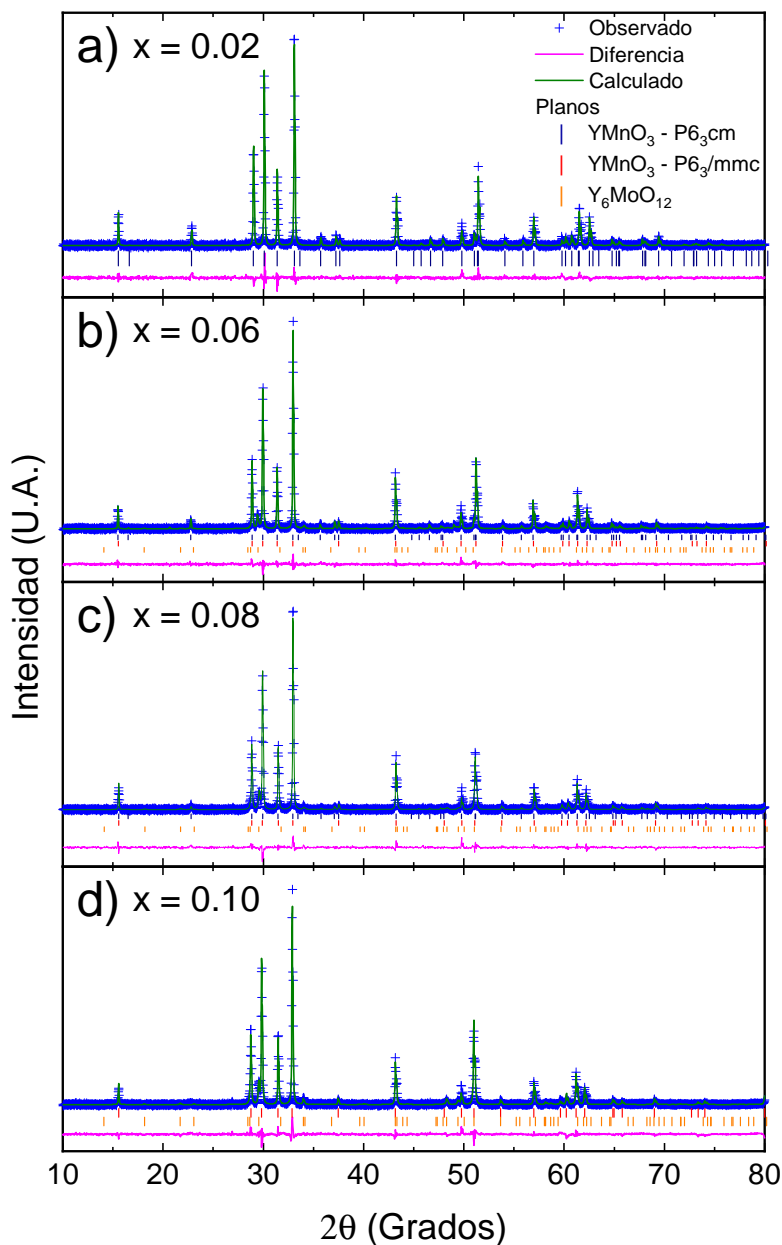


Figura III.9: Ajuste de los patrones experimental y teórico de DRX para $YMn_{1-x}Mo_xO_3$ por el método de Rietveld. Se señalan con $[[\]]$ los planos de las fases $YMnO_3$ $P6_3cm$, $P6_3/mmc$ e Y_6MoO_{12} . Para las concentraciones a) $x = 0.02$, b) $x = 0.06$, c) $x = 0.08$ y d) $x = 0.10$.

En la Figura III.9 se muestran los patrones de refinación de las muestras de $YMn_{1-x}Mo_xO_3$ para las concentraciones $x = 0.02, 0.06, 0.08$ y 0.10 . Como en el caso anterior se propone un modelo con el ion Mo^{6+} sustituyendo al Mn^{3+} para cada concentración del dopante y se añade la impureza que coincide con el compuesto Y_6MoO_{12} . La disminución de la intensidad de solo algunas reflexiones de la celda hexagonal a partir de la concentración $x = 0.06$ sugiere que existe una transición de una fase no-centrosimétrica a una centrosimétrica con el aumento de Mo . Así pues, para la refinación de $x = 0.06$ y 0.08 se propone la coexistencia de las fases hexagonales no-centrosimétrica y centrosimétrica que pertenecen a los grupos espaciales $P6_3cm$ y $P6_3/mmc$. A partir de $x = 0.10$ los picos correspondientes a la fase no-centrosimétrica se extinguen por completo por lo que se propone solo la fase centrosimétrica y la impureza. En la Tabla III.2 se muestran los parámetros de red, los factores de confiabilidad y

Tabla III.2: Parámetros de red y factores de confiabilidad del refinamiento de la fase no-centrosimétrica ($P6_3cm$) y centrosimétrica ($P6_3/mmc$) del sistema $YMn_{1-x}Mo_xO_3$.

$x =$	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10	0.15
<hr/> <i>P6₃cm</i> <hr/>						
$a = b(\text{Å})$	6.14781(13)	6.15606(14)	6.16524(11)	6.17629(23)	-	-
$c(\text{Å})$	11.38857(18)	11.37938(20)	11.37661(16)	11.3557(3)	-	-
$V(\text{Å}^3)$	372.770(10)	373.469(10)	374.492(9)	375.144(18)	-	-
Fracc. Fase	1	1	0.69	0.25		
<hr/> <i>P6₃/mmc</i> <hr/>						
$a = b(\text{Å})$	-	-	3.55096(30)	3.57128(13)	3.57685(6)	3.57871(12)
$c(\text{Å})$	-	-	11.3689(22)	11.3439(5)	11.34007(22)	11.3726(3)
$V(\text{Å}^3)$	-	-	124.148(20)	125.297(6)	125.6457(28)	126.137(6)
Fracc. Fase	-	-	0.29	0.72	0.98	0.97
$R_{wp}(\%)$	4.851	5.190	4.410	5.080	5.482	7.619
$R_{exp}(\%)$	3.667	3.460	3.405	3.585	3.368	6.204
χ^2	1.32	1.5	1.3	1.42	1.63	1.23

la fracción de fase obtenidos del refinamiento. El volumen de la celda unidad de la fase no-centrosimétrica es aproximadamente tres veces el de la celda centrosimétrica, dado

que la longitud del parámetro $a = b$ de ambas celdas difieren por un factor de $\approx \sqrt{3}$. Lo anterior es consecuencia de la aparición de la simetría de inversión en la celda unidad. Este hecho ocurre de manera similar a una transición ferroeléctrica-paraeléctrica.

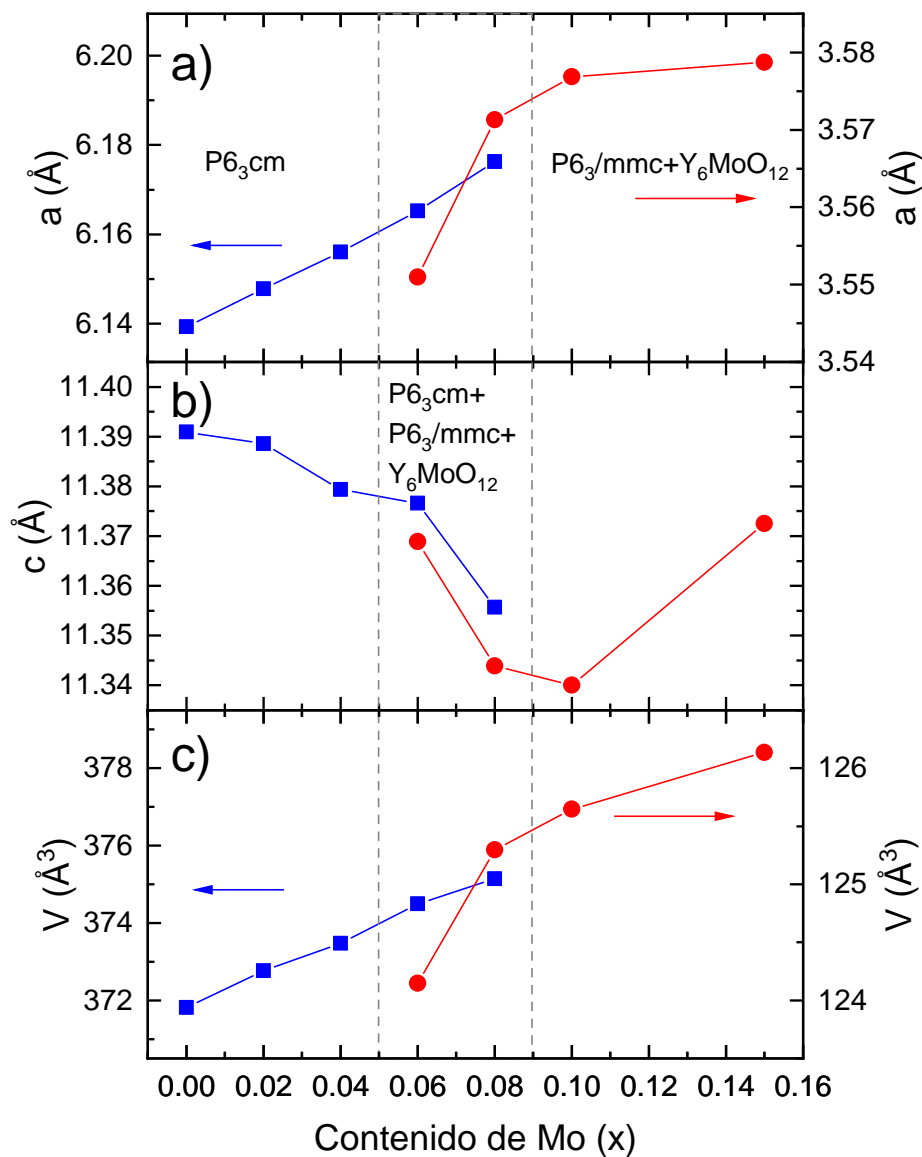


Figura III.10: Evolución de los parámetros de red de la fase no-centrosimétrica ($P6_3cm$ - línea azul) y centrosimétrica ($P6_3/mmc$ - línea roja) a) $a = b$, b) c y c) el volumen (V) de las muestras de $YMn_{1-x}Mo_xO_3$.

En la Figura III.10 se muestran con una línea de color azul los parámetros de red de la celda no-centrosimétrica ($P6_3cm$) y con una línea roja los parámetros de la celda centrosimétrica ($P6_3/mmc$). Se observa que la tendencia en el aumento del parámetro a y del volumen, y la disminución del parámetro c se mantiene en ambas celdas. El incremento del volumen de la celda puede ser explicado por la diferencia entre el radio iónico de Mn^{3+} (0.58 Å) y el radio de Mo^{6+} , que en este caso podría tender a una coordinación VII cuyo radio iónico es 0.73 Å (Shannon, 1976). La presencia de Mo^{6+} se confirma en la sección III.3 mediante el análisis de XPS. Por otro lado, la introducción de oxígeno intersticial, que se discute en la sección III.4.3, podría estar relacionado con el número de coordinación del Mo al ser introducido en el sitio de Mn.

III.2. Caracterización morfológica, tamaño de partícula y análisis químico por EDX

Se realizó un estudio estadístico del tamaño de partícula y morfología de los polvos calcinados a 1300 °C por medio de microscopia electrónica de barrido (SEM). En la Figura III.11 se presenta un mosaico de micrografías de los polvos de $YMn_{1-x}Zr_xO_3$ con $x = 0.00, 0.04, 0.08$ y 0.20 , con su respectiva distribución de tamaño de partícula y tamaño promedio de partícula. Podemos observar la forma irregular y la aglomeración de las partículas en todas las concentraciones. Además se aprecia una disminución del tamaño de partícula y una menor dispersión en la distribución de tamaño con el incremento de la concentración de Zr^{4+} .

En la Figuras III.12, el mosaico corresponde a las micrografías de los polvos de $YMn_{1-x}Mo_xO_3$ con $x = 0.02, 0.04, 0.08$ y 0.15 . En este caso resalta la pobre sinterización y la forma elipsoidal o de “galleta” que adquieren los granos. También es notable el incremento del tamaño de partículas y de la dispersión en la distribución de tamaño al aumentar la concentración de Mo^{6+} .

En la Figura III.13, se observa con mayor claridad el tamaño promedio de las partículas en función de la concentración. Las muestras de Zr^{4+} muestran una disminución del tamaño de partícula promedio de $6.54 \mu m$ para $x = 0.00$ a $2.95 \mu m$ para $x = 0.20$.

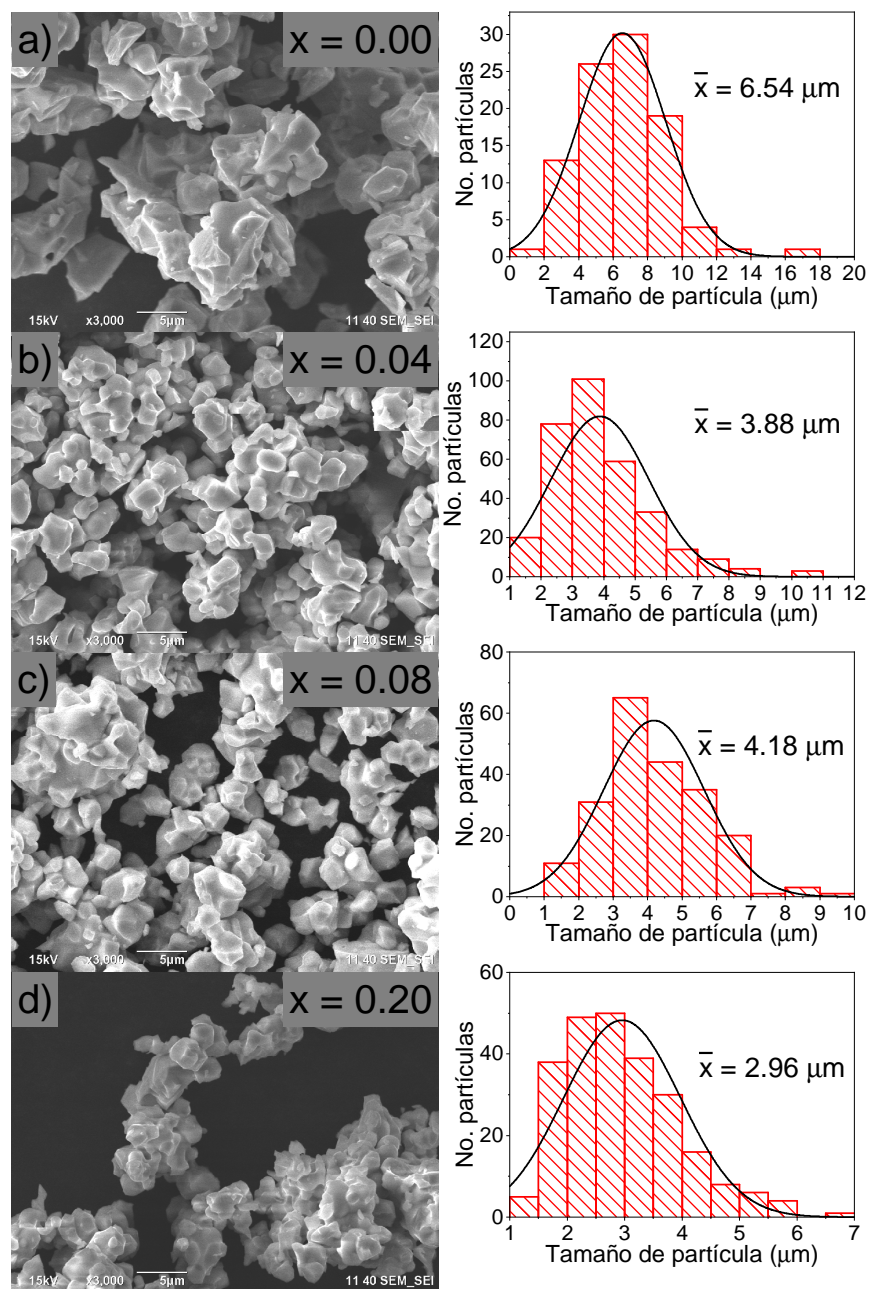


Figura III.11: Micrografías SEM y distribución de tamaño de partícula de $YMn_{1-x}Zr_xO_3$ de las muestras a) $x = 0$, b) $x = 0.04$, c) $x = 0.08$ y d) $x = 0.20$.

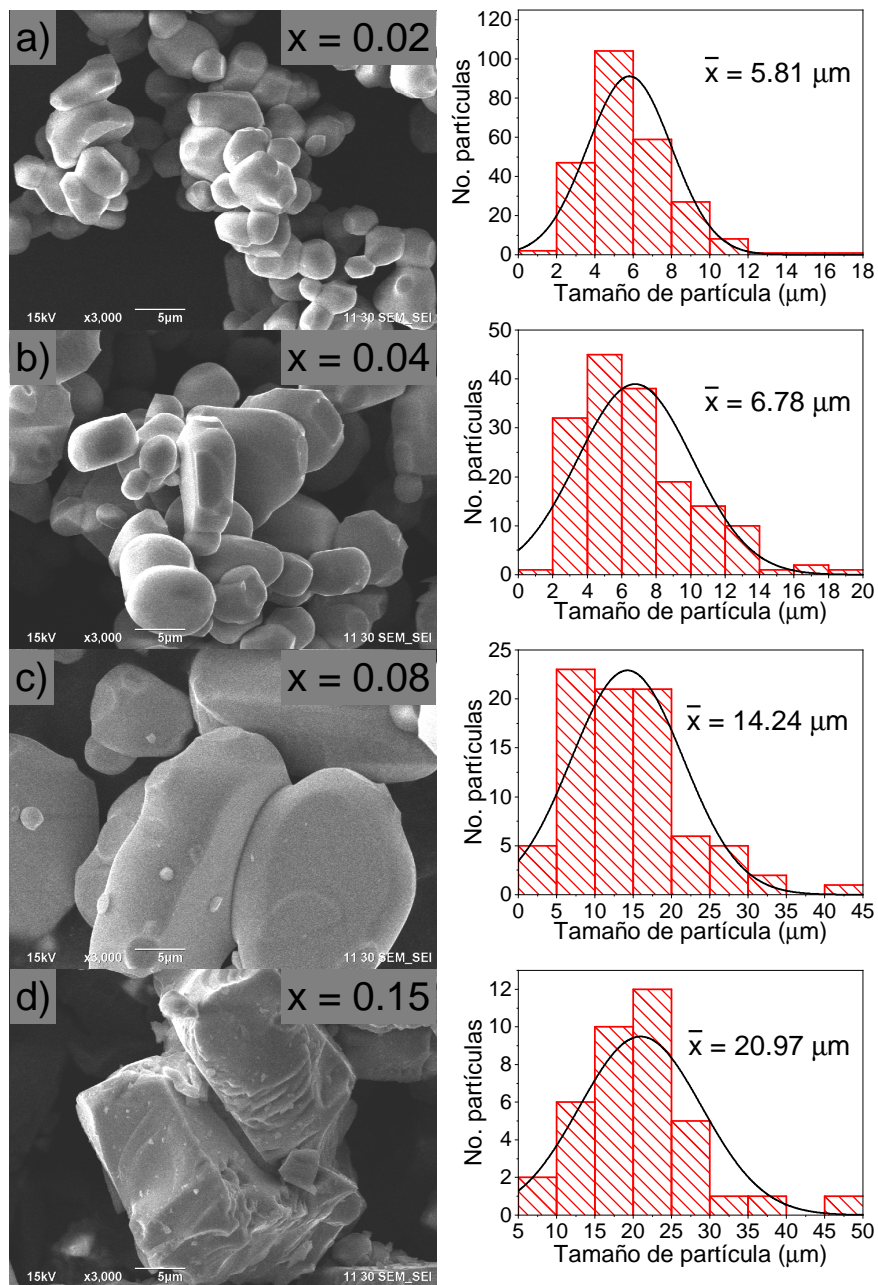


Figura III.12: Micrografías SEM y distribución de tamaño de partícula de $YMn_{1-x}Mo_xO_3$ de las muestras a) $x = 0.02$, b) $x = 0.04$, c) $x = 0.08$ y d) $x = 0.15$.

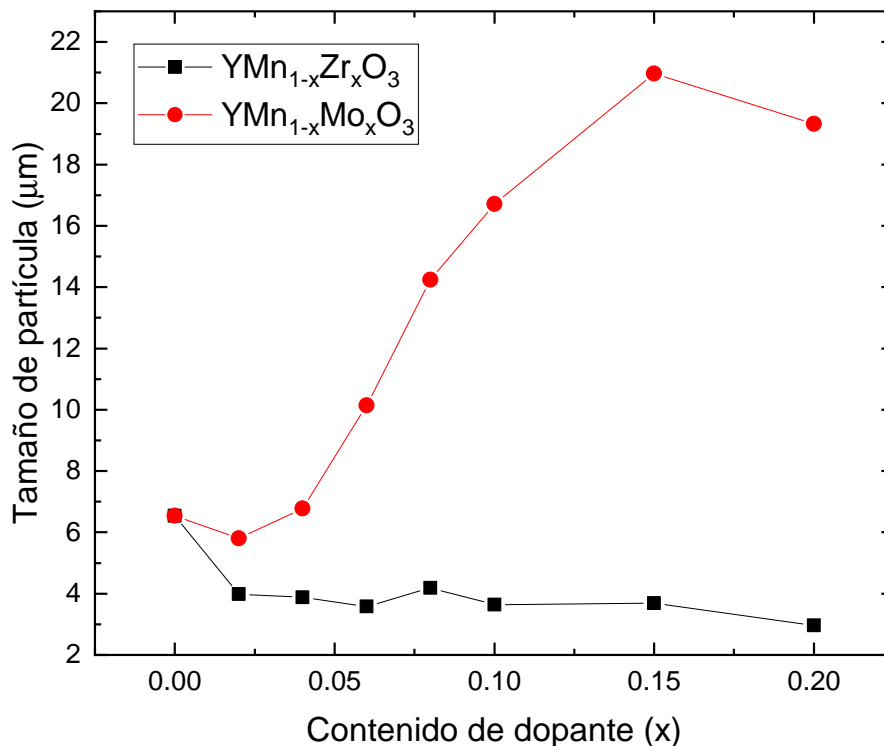


Figura III.13: Tamaño de partícula promedio en función de la concentración.

Por otro lado, en las muestras con Mo^{6+} se observa un aumento considerable del tamaño de partícula promedio hasta $20.97 \mu m$ para $x = 0.15$.

En la Figura III.14 se presenta el análisis químico por EDX de las muestras de $YMn_{1-x}Mo_xO_3$ e $YMn_{1-x}Zr_xO_3$. Como referencia en la Figura III.14 a) se muestra el espectro correspondiente a $YMnO_3$. Para las muestras $YMn_{1-x}Mo_xO_3$ los espectros de las Figuras III.14 b), III.14 c) y III.14 d) corresponden a las concentraciones de $x = 0.02$, $x = 0.08$ y $x = 0.15$. El incremento de Mo es apreciable en el incremento de intensidad del pico de $\approx 2.3 \text{ keV}$. Por otro lado, los espectros de las Figuras III.14 e), III.14 f), III.14 g) y III.14 h) corresponden a las muestras de $YMn_{1-x}Zr_xO_3$ en las concentraciones $x = 0.02$, $x = 0.04$, $x = 0.08$ y $x = 0.20$. En este caso los picos de Y ($\approx 1.92 \text{ keV}$) y Zr ($\approx 2.04 \text{ keV}$) están prácticamente traslapados por lo que con el incremento de la concentración de Zr solo es apreciable el ensanchamiento del pico que

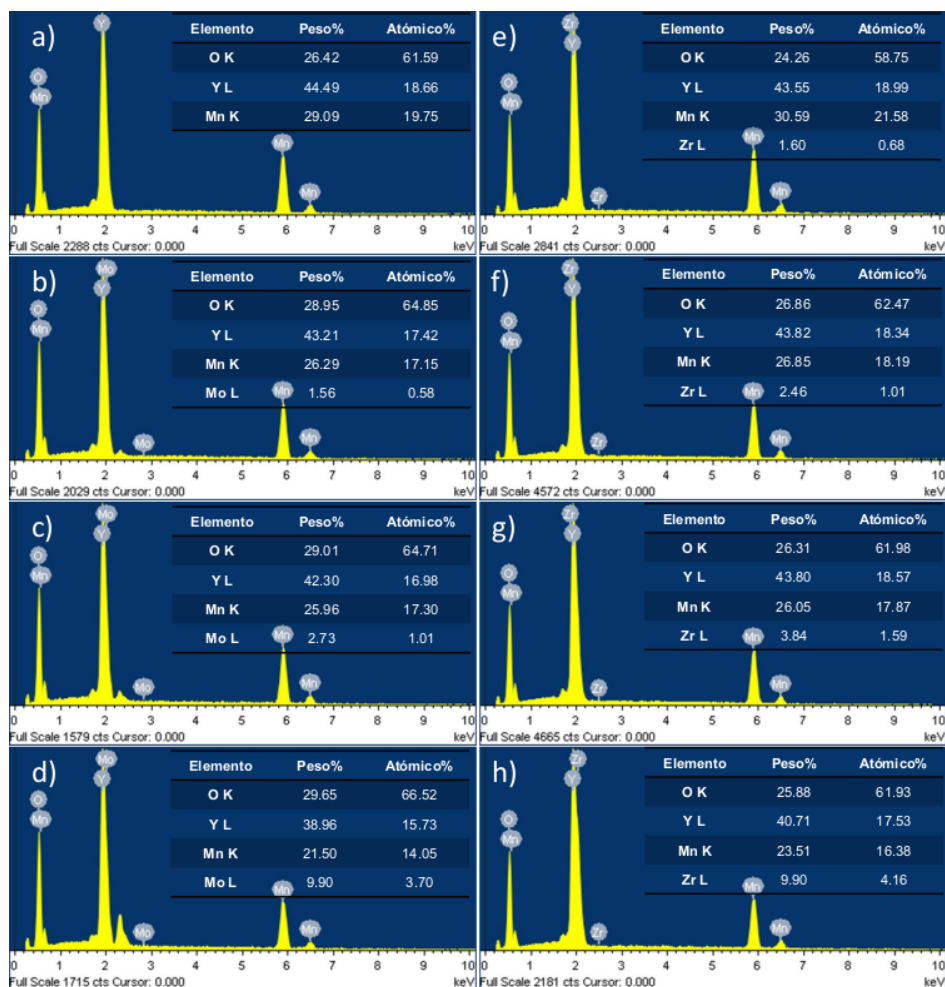


Figura III.14: Espectros EDX de a) $YMnO_3$, $YMn_{1-x}Mo_xO_3$ en las concentraciones b) $x = 0.04$, c) $x = 0.08$ y d) $x = 0.15$, y de $YMn_{1-x}Zr_xO_3$ en las concentraciones e) $x = 0.02$, f) $x = 0.04$, g) $x = 0.08$ y h) $x = 0.20$.

se encuentra en $\approx 2 \text{ keV}$.

III.3. Caracterización química por XPS del compuesto $YMn_{1-x}T_xO_3$ dopado con $T = Zr, Mo$

Durante el proceso de síntesis se llevó a cabo la caracterización química de los polvos calcinados a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ utilizando XPS. En la Figura III.15 se muestra los espectros de XPS de las muestras de $YMnO_3$, $YMn_{1-x}Zr_xO_3$ en las concentraciones $x = 0.02$ y 0.04 , e $YMn_{1-x}Mo_xO_3$ en las concentraciones $x = 0.04$ y 0.08 . Se identifican los picos de Mn ($2p$), O ($1s$), Y ($3s$, $3p$ y $3d$), C ($1s$), Zr ($3d$) y Mo ($2p$) que corresponden a la energía de enlace (B.E.) de los niveles internos de cada elemento. Para analizar las características del ion huésped (Mn) y los iones dopantes (Zr o Mo), se obtuvieron espectros de alta resolución de los picos de Mn $2p$, Zr $3d$ y Mo $3d$, que se muestran en las Figuras III.16 y III.17.

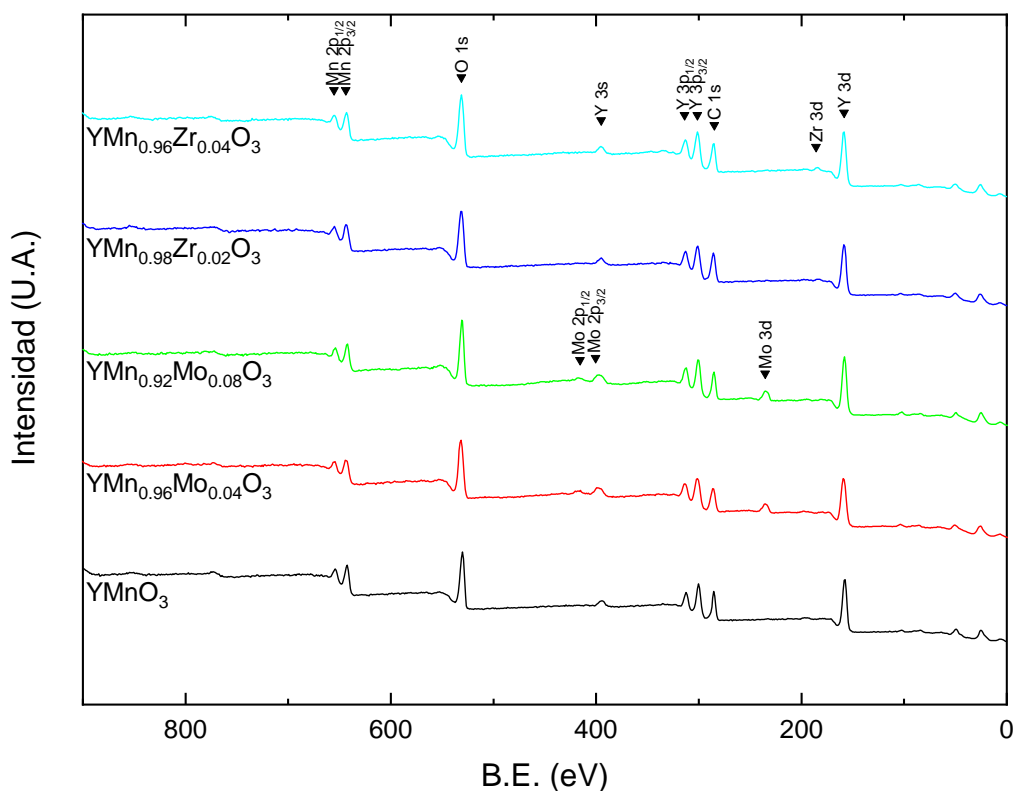


Figura III.15: Espectros XPS de los compuestos $YMnO_3$, $YMn_{1-x}Zr_xO_3$ e $YMn_{1-x}Mo_xO_3$.

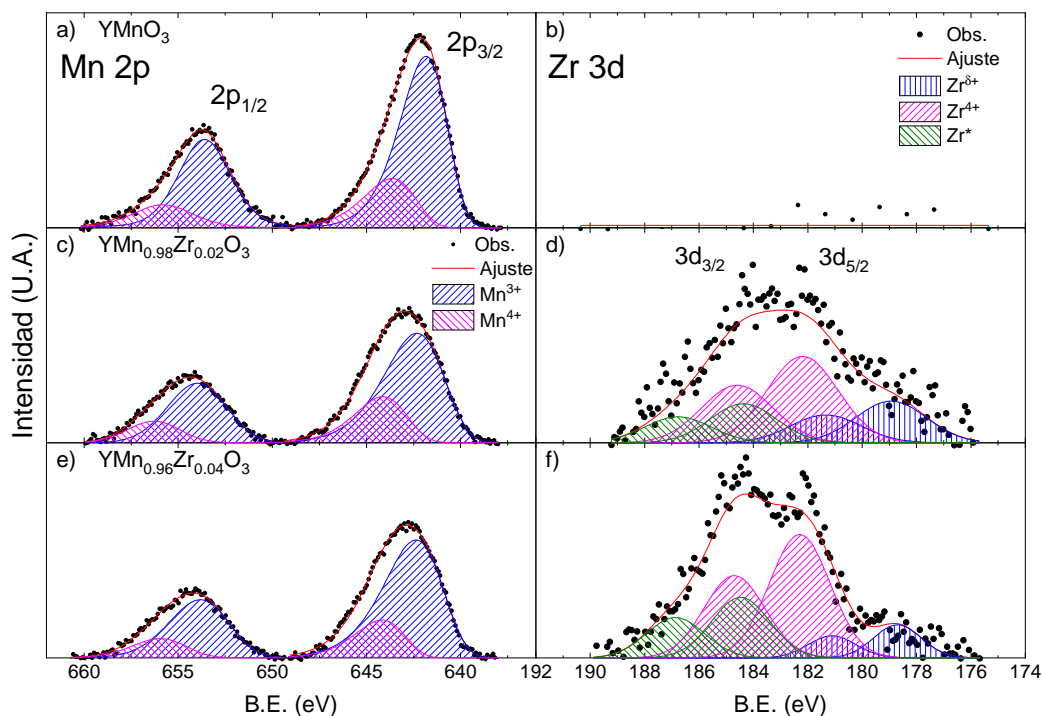


Figura III.16: Espectro XPS de alta resolución de los picos Mn $2p$ y Zr $3d$, de los compuestos $YMn_{1-x}Zr_xO_3$ donde $x = 0.00, 0.02$ y 0.04 .

En la Figura III.16 a) se observan las señales características del desdoblamiento del orbital $2p$ del Mn debido al espín. En el ajuste se sugiere la contribución de los estados de oxidación $3+$ y $4+$ que corresponden al Mn. Las contribuciones más prominentes ubicadas en 641.84 y 653.61 eV corresponden al Mn^{3+} $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$, respectivamente. Las contribuciones que corresponden al Mn^{4+} se ubican en 643.64 ($2p_{3/2}$) y 655.82 eV ($2p_{1/2}$). Estas energías de enlace se encuentran dentro del intervalo de valores reportados en la base de datos NIST (Naumkin et al., 2012). Las Figuras III.16 c) y e), donde se muestra el doblete del orbital $2p$ del Mn, corresponden a las muestras dopadas con Zr en concentraciones $x = 0.02$ y 0.04 , se observa que la proporción de la contribución de los estados de oxidación de Mn se mantiene con el aumento de la concentración de Zr. Además los picos presentan un corrimiento a mayores energías de enlace ubicándose las contribuciones de Mn^{3+} en 642.33 ($2p_{3/2}$) y 653.98 eV ($2p_{1/2}$), mientras que para Mn^{4+} en 644.13 ($2p_{3/2}$) y 656.28 eV ($2p_{1/2}$). Por otro lado, en las Figuras III.16 b), d) y f) se

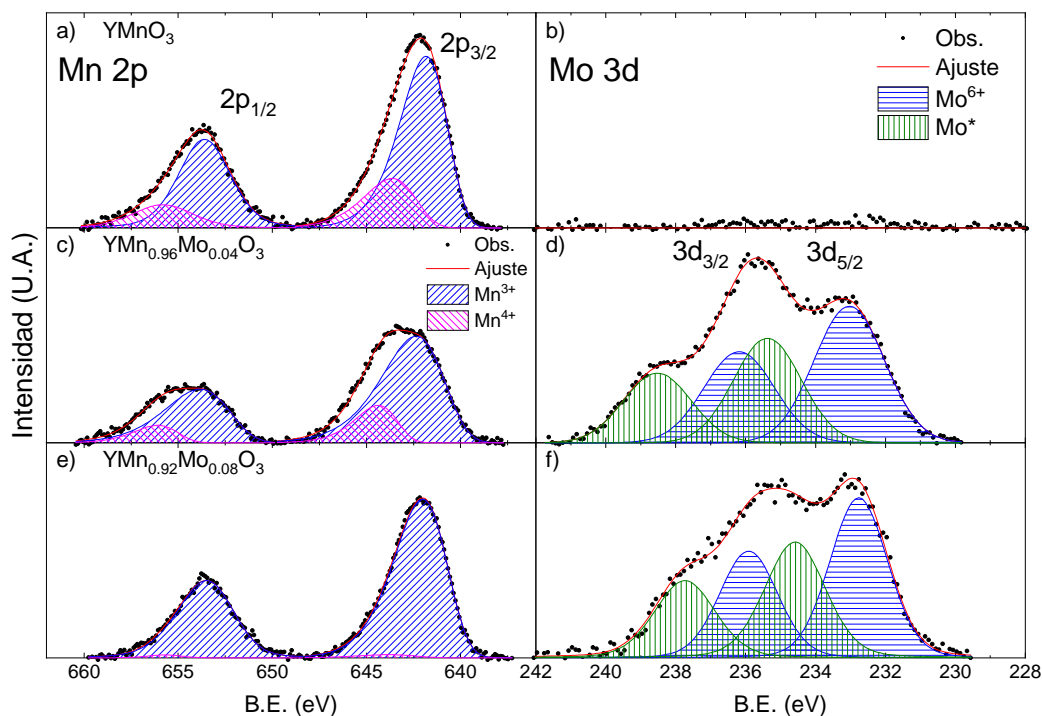


Figura III.17: Espectro XPS de alta resolución de los picos Mn $2p$ y Mo $3d$, de los compuestos $YMn_{1-x}Mo_xO_3$ donde $x = 0, 0.04$ y 0.08 .

muestra la región que corresponde a la ubicación de los picos de Zr $3d$ donde se evidencia el aumento de la presencia del dopante. En el ajuste se muestra el desdoblamiento característico del orbital $3d$. Los picos del doblete con mayor contribución se ubican en 182.2 ($3d_{5/2}$) y 184.6 eV ($3d_{3/2}$), los cuales corresponden al estado de oxidación $4+$ del Zr (Morant et al., 1989). Se observan además otras contribuciones, un doblete a menor energía de enlace (≈ 178.9 y 181.3 eV) y un doblete a mayor energía de enlace (≈ 184.2 y 186.5 eV). El primero puede deberse a la presencia de estados de oxidación menores a $4+$. Por otro lado, debido a no existe evidencia de estados de oxidación superiores a $4+$, el doblete a mayor energía podría ser atribuido a la presencia de otra coordinación para el catión Zr^{4+} .

En la Figura III.17 a), c) y e) se muestran las señales correspondientes al doblete $2p$ del Mn para las muestras dopadas con Mo. En el ajuste se presenta la contribución de los estados de oxidación $3+$ y $4+$ del Mn. Sin embargo, en este caso la contribución

del Mn^{4+} disminuye con la concentración de Mo. Además, se observa que para la concentración de $x = 0.04$ de Mo, los picos de Mn $2p$ presentan un corrimiento a energías de enlace mayores ubicándose la contribución de Mn^{3+} en 642.36 ($2p_{3/2}$) y 653.83 eV ($2p_{1/2}$), mientras que para Mn^{4+} en 644.38 ($2p_{3/2}$) y 656.09 eV ($2p_{1/2}$). Aunado a esto, en las Figuras III.17 b), d) y f) se muestra la región donde se ubican los picos de Mo $3d$. En el ajuste de las muestras dopadas se observa el desdoblamiento característico del Mo en los orbitales $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$, con la presencia de dos dobletes. El doblete más intenso se ubica en aprox. 233 ($3d_{5/2}$) y 236.2 eV ($3d_{3/2}$), correspondiendo con el estado de oxidación 6+ del Mo (Mazalov et al., 2006 y Brox y Olefjord, 1988). El segundo doblete se encuentra a mayor energía de enlace (≈ 236.2 y 238.5 eV), por lo que la falta de evidencia de estados de oxidación superiores a 6+ sugiere que esta contribución se debe a la presencia de otra coordinación para el catión Mo^{6+} .

Tabla III.3: Porcentaje atómico de las especies químicas en los compuestos $YMnO_3$, $YMn_{1-x}Zr_xO_3$ con las concentraciones $x = 0.02, 0.04$ e $YMn_{1-x}Mo_xO_3$ con las concentraciones $x = 0.04$ y 0.08.

x	Y	Mn	O	Zr	Mo
0.00	20.4	23.1	57.5	0	0
Zr _{0.02}	19.6	18.3	61.3	0.8	0
Zr _{0.04}	20.8	17.2	60.7	1.2	0
Mo _{0.04}	19.2	15.9	62.2	0	2.8
Mo _{0.08}	20.1	16.2	60.8	0	3

En la Tabla III.3 se muestran los valores del análisis elemental semi-cuantitativo del que se obtuvo el porcentaje atómico de cada especie química de los compuestos.

III.4. Propiedades dieléctricas

En esta sección se analizan y discuten los resultados obtenidos de permitividad, pérdidas dieléctricas y conductividad en los compuestos $YMn_{1-x}Zr_xO_3$ e

$YMn_{1-x}Mo_xO_3$. Además se discutirán los mecanismos de transporte y como son afectados por la concentración de los dopantes.

III.4.1. Permitividad y pérdidas dieléctricas vs temperatura para el compuesto $YMn_{1-x}T_xO_3$ con $T = Zr, Mo$

En la Figura III.18 se muestran las medidas de la permitividad relativa ϵ' y las pérdidas dieléctricas $\tan \delta$, desde temperatura ambiente hasta 700 K a las frecuencias $\nu = 1, 2, 3, 5, 8, 10, 30, 50, 100$ y 500 kHz en las muestras $YMn_{1-x}Zr_xO_3$ con $x = 0.0, 0.02, 0.06$ y 0.08 . En todos los casos existe un aumento de la permitividad relativa siendo más pronunciada a bajas frecuencias y a medida que aumenta la temperatura. Este aumento de ϵ' está claramente dividido en tres regiones (*I*, *II* y *III*). En la región *II* y *III* se observa un aplanamiento de las curvas de permitividad con el incremento de la frecuencia. En la región de baja temperatura (zona *I*) se muestra la ϵ' sin cambios significativos con la frecuencia. En la parte inferior de cada gráfico se muestra el comportamiento de la $\tan \delta$ en el mismo rango de frecuencia y temperaturas para cada concentración de dopante. En el inserto, se observa un acercamiento del comportamiento de la $\tan \delta$ en la región de bajas temperaturas para cada frecuencia. De igual forma, en todos los casos las curvas de la $\tan \delta$ se dispersan y aplanan por arriba de los 500 K. Sin embargo, a bajas temperaturas (inserto) se repite una anomalía tipo relajadora entre los 375 y 550 K, el cual se desplaza con el incremento de la frecuencia (flechas). Para la muestras sin dopar de $YMnO_3$, el comportamiento de ϵ' y $\tan \delta$ en este rango de temperatura ha mostrado variaciones de acuerdo con el método de preparación, las condiciones de enfriamiento y atmósfera utilizada. Tomczyk et al. (2011) sintetizaron el sistema $YMnO_3$ en bulto por el método cerámico convencional al cual le realizaron tratamientos térmicos en tres diferentes atmósferas: aire, O_2 y N_2 , y se midió la ϵ' desde 25 hasta 700 °C a 1 MHz. Encontraron que entre 250 y 400 °C se presenta un pico relajador que es dependiente de la atmósfera utilizada. C. Zhang et al. (2011) sintetizaron polvos nanométricos por el método de citrato sol-gel, se sinterizaron en bulto y compararon el comportamiento dieléctrico de muestras con un tratamiento

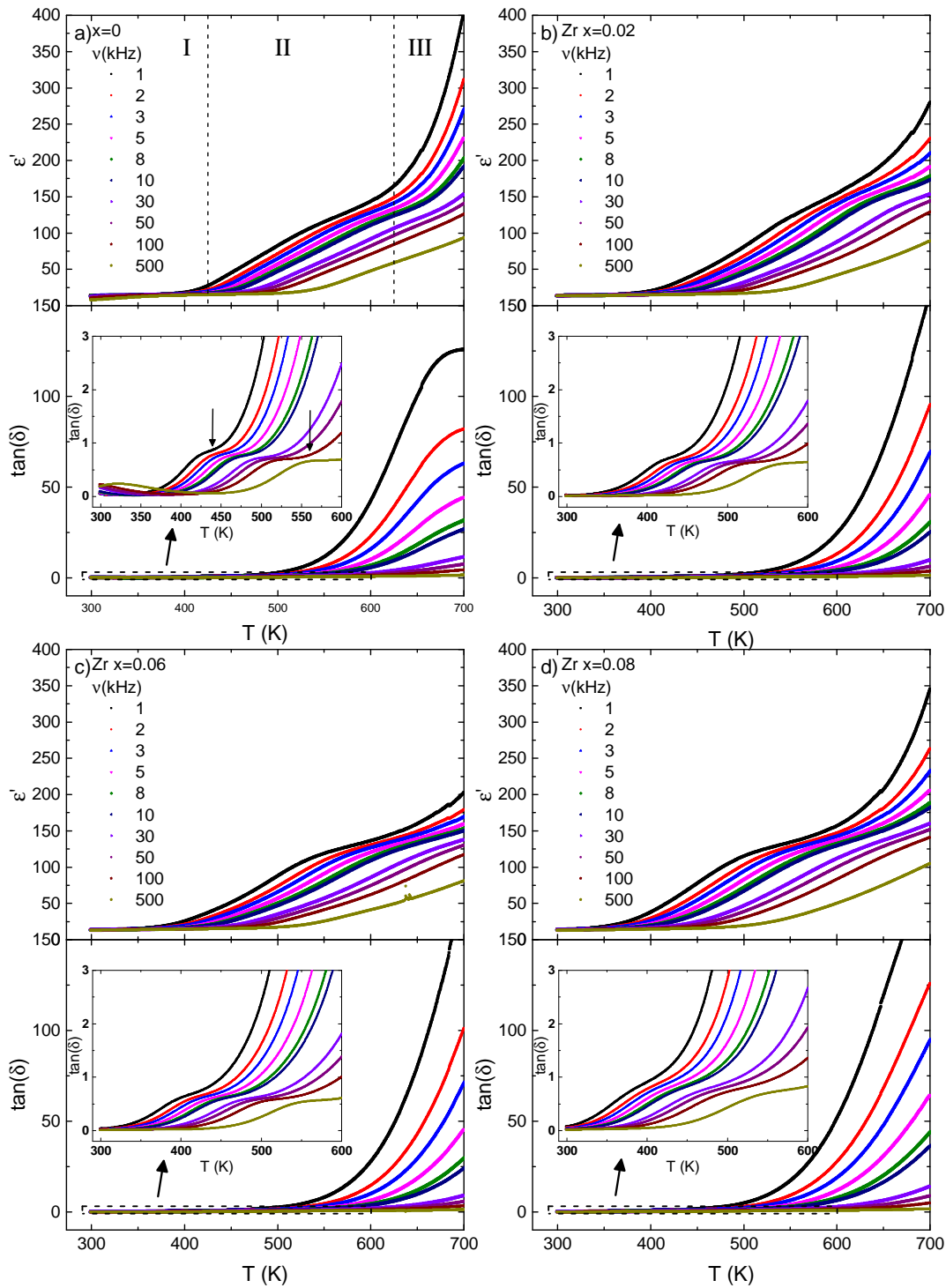


Figura III.18: Permitividad relativa (ϵ') y pérdidas dieléctricas ($\tan \delta$) en función de la temperatura para las muestras de $YMn_{1-x}Zr_xO_3$ con a) $x = 0$, b) 0.02, c) 0.06 y d) 0.08.

térmico en un atmósfera de O_2 y otras sin recibir tal tratamiento. Ellos observaron que a altas temperaturas el pico de relajación de ϵ' y el pico de $\tan \delta$ son suprimidos para las muestras tratadas en atmósfera de O_2 indicando que esta relajación está asociada a la formación de vacancias de oxígeno como un mecanismo extrínseco en $YMnO_3$. Estos resultados demuestran que la anomalía observada en la zona *II* de la Figura III.18 a) es fuertemente dependiente de los métodos de preparación, la temperatura y la atmósfera utilizada en los tratamientos térmicos. En muestras dopadas con Zr no se aprecian cambios significativos en las curvas de ϵ' como función de la temperatura a diferentes frecuencias. Sin embargo, para muestras de Zr con $x = 0.08$ se define de manera más clara el pico relajador alrededor de los 500 K. Por otro lado, las medidas de $\tan \delta$ muestran un pico relajador desde 425 K para 1 kHz hasta 500 K para 500 kHz para las muestras puras, mientras que para muestras con Zr se aprecia un ligero desplazamiento del pico relajador hacia bajas temperaturas. El efecto que tiene el Zr

Tabla III.4: Valores de permitividad y factor de disipación a 323 K, 450 K y 600 K para $YMn_{1-x}Zr_xO_3$ medidas a 1 kHz.

x	ϵ' (323 K)	$\tan \delta$ (323 K)	ϵ' (450 K)	$\tan \delta$ (450 K)	ϵ' (600 K)	$\tan \delta$ (600 K)
0.00	14.05871	0.02647	44.83063	0.94584	143.57307	42.3484
0.01	11.9231	0.03931	41.90098	0.87123	139.04915	20.5986
0.02	13.95297	0.03154	44.48541	0.86104	154.14568	24.4132
0.04	13.54038	0.10583	60.21592	1.09875	193.13849	17.3671
0.06	14.21428	0.06953	51.12776	0.9813	136.29057	27.7527
0.08	15.0592	0.17972	77.60295	1.62369	156.64732	51.5857

sobre los valores de la ϵ' y la $\tan \delta$ a 323, 450 y 600 K medidas a 1 kHz son comparadas y tabuladas en la Tabla III.4. Por ejemplo, podemos apreciar que a 323 K el efecto del Zr sobre la permitividad y las pérdidas dieléctricas no es apreciable. Esta tendencia se mantiene a altas temperaturas. Lo anterior sugiere que con la introducción de Zr en la matriz de $YMnO_3$ los mecanismos de polarizabilidad del dieléctrico muestran una ligera afectación dado que se promueven la formación de defectos.

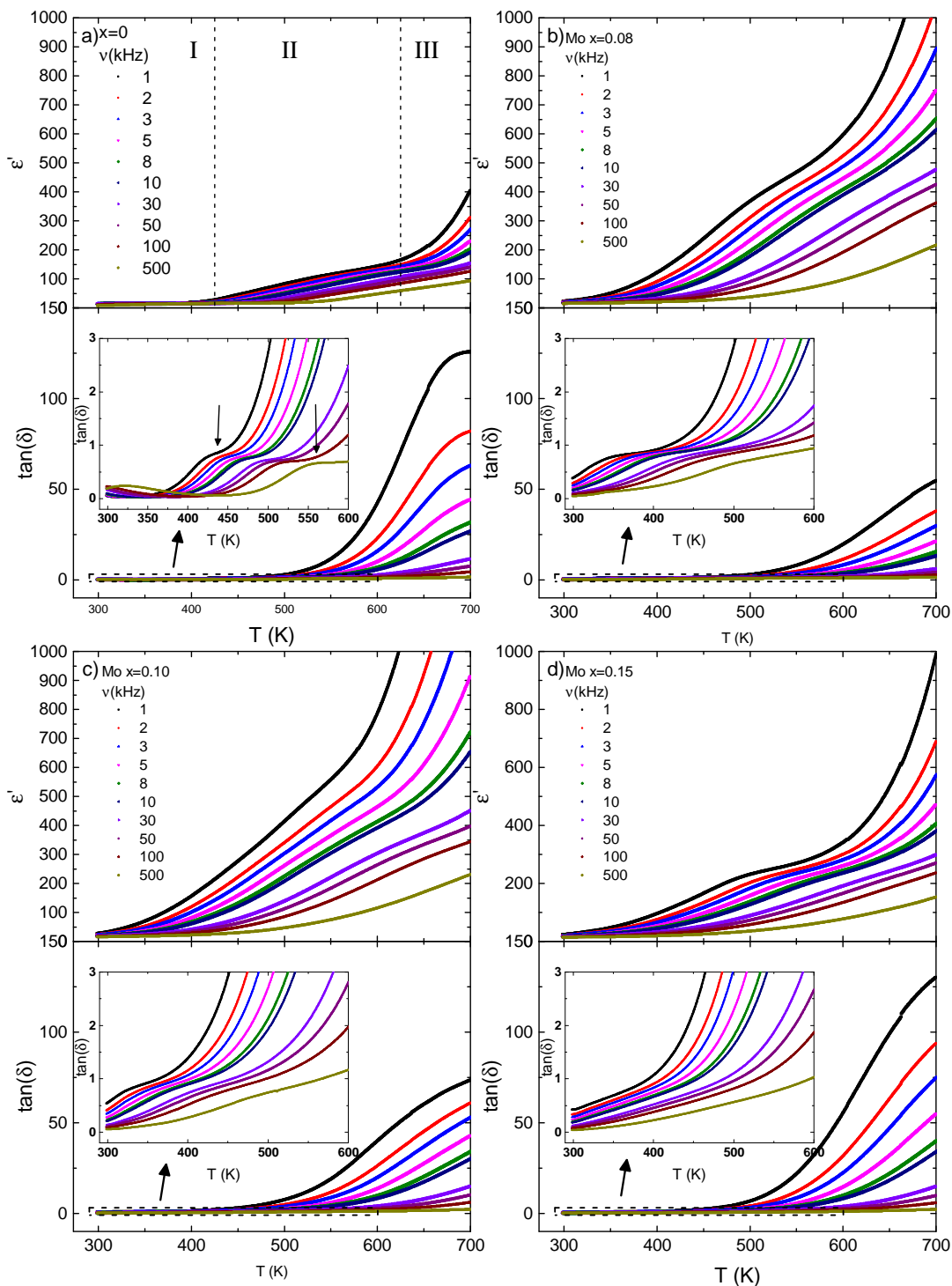


Figura III.19: Permitividad ϵ' y pérdidas dieléctricas $\tan \delta$ en función de la temperatura a diferentes frecuencias ν para $YMn_{1-x}Mo_xO_3$ donde a) $x = 0.08$, b) 0.10 y c) 0.15.

Con relación al sistema dopado con Mo, en la Figura III.19 se muestran las medidas de ϵ' y $\tan \delta$, desde temperatura ambiente hasta 700 K a las frecuencias $\nu = 1, 2, 3, 5, 8, 10, 30, 50, 100$ y 500 kHz en las muestras $YMn_{1-x}Mo_xO_3$ con $x = 0.0, 0.08, 0.10$ y 0.15. Como en los casos anteriores, el aumento de ϵ' es más pronunciado con la frecuencia a medida que aumenta la temperatura y la concentración de Mo. Se observa que a bajas temperaturas existe una mayor dispersión de ϵ' en la zona I en comparación con muestra pura de la Figura III.19 a). Además se observa un aumento en la intensidad de la relajación hasta la muestra de Mo con $x = 0.10$ donde una mayor dispersión es notable en la zona II. En la muestra de Mo con $x = 0.15$ se observa como se define el pico de relajación a ≈ 500 K, acompañado de una disminución considerable de ϵ' . Por otro lado, como se observa en la parte inferior de las Figuras III.19 b), c) y d), existe una disminución de $\tan \delta$ a altas temperaturas para la muestra de Mo con $x = 0.08$, para volver a aumentar en las muestras con mayor concentración de Mo. En los insertos,

Tabla III.5: Valores de permitividad y factor de disipación a 350 K, 500 K y 650 K para $YMn_{1-x}Mo_xO_3$ medidas a 1 kHz.

x	ϵ' (350 K)	$\tan \delta$ (350 K)	ϵ' (500 K)	$\tan \delta$ (500 K)	ϵ' (650 K)	$\tan \delta$ (650 K)
0.00	14.61192	0.0565	82.23161	2.71775	204.1894	100.158
0.08	49.73619	0.78207	367.3194	2.84271	857.56573	37.4173
0.10	69.19178	0.91991	413.38507	7.43812	1374.46063	60.128
0.15	47.15717	0.68343	230.76107	6.65844	530.97577	98.88

se observa como el pico de relajación está bien definido y se desplaza desde 425 K para 1 kHz hasta 550 K para 500 kHz, en la muestra de Mo con $x = 0.08$, y como existe un desplazamiento de los picos de relajación hacia bajas temperaturas en la concentración $x = 0.10$. Sin embargo, en la muestra de Mo con $x = 0.15$ los picos de relajación son suprimidos por un aumento monótono de $\tan \delta$ en este intervalo de temperatura y para todas las frecuencias. El efecto del Mo sobre la magnitud de la permitividad y las pérdidas dieléctricas a 350, 500 y 650 K y a 1 kHz se muestran en la Tabla III.5. Los valores muestran que la permitividad y las pérdidas dieléctricas tienden a incrementar

hasta $x = 0.10$ y disminuye para la concentración en las diferentes temperaturas, con excepción de $\tan \delta$ para $x = 0.00$ a 650 K, cuyo valor es mayor que en las muestras con Mo. Los resultados anteriores sugieren un aumento de defectos en las muestras dopadas con Mo y que los mecanismos de polarización son afectados considerablemente.

III.4.2. Medidas de conductividad eléctrica vs temperatura para los compuestos $YMn_{1-x}Zr_xO_3$ con $T = Zr, Mo$

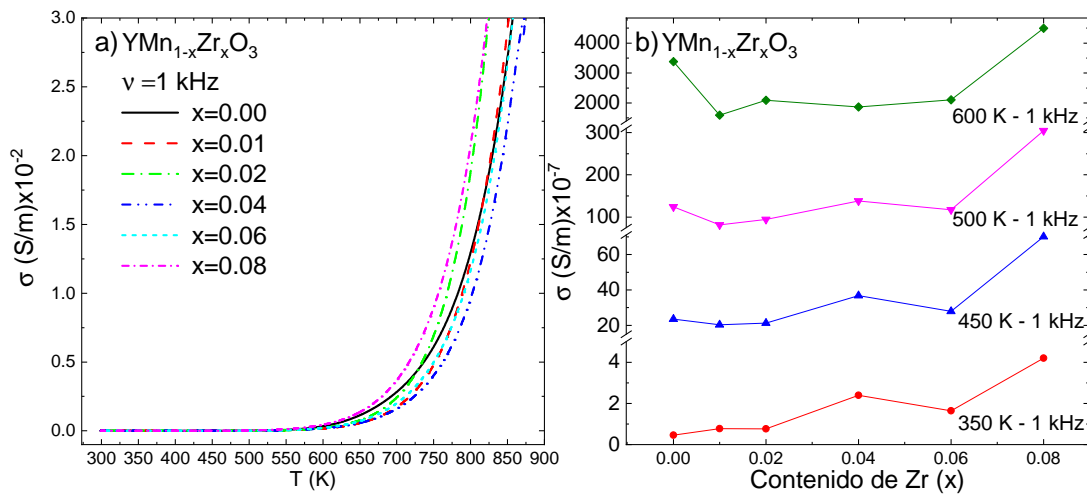


Figura III.20: a) Conductividad en función de la temperatura a 1kHz de corriente alterna de las muestras de $YMn_{1-x}Zr_xO_3$ con $x = 0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.06$ y 0.08 . b) Conductividad en función de la concentración de Zr a 1 kHz de corriente alterna en las temperaturas 350 K, 450 K, 500 K y 600 K.

Haciendo uso de la Ecuación II.7 es posible extraer los valores de conductividad (CA) para cada una de las muestras a partir de los valores de capacitancia C_p y pérdidas dieléctricas $\tan \delta$ obtenidas experimentalmente. En la Figura III.20 a) se muestran los valores de la conductividad en función de la temperatura para las muestras de $YMn_{1-x}Zr_xO_3$ con $x = 0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.06$ y 0.08 a 1 kHz. Se observa que a partir de los 600 K la conductividad aumenta de forma exponencial en todas las muestras. A altas temperaturas no se observa una tendencia clara en función de la concentración; sin embargo, a temperatura ambiente la conductividad aumenta desde $3.4 \times 10^{-8} \text{ Sm}^{-1}$

para $x = 0.0$ hasta $6 \times 10^{-8} \text{ Sm}^{-1}$ para $x = 0.08$. Esta tendencia es más claramente observada en la Figura III.20 b) donde se gráfica el efecto que tiene el Zr sobre la conductividad a 350, 450, 500 y 600 K medidas a 1 kHz. En la figura se observa que la conductividad a 350 y 450 K tiende a incrementarse desde $x = 0.0$ hasta $x = 0.08$. Por otro lado, podemos observar que las isothermas entre 500 y 600 K la conductividad tiende a permanecer constante entre $x = 0.02$ y $x = 0.06$. Estos resultados podrían indicar que los mecanismos de conducción que tienen lugar por arriba de 500 K son afectados por la distorsión de la red causada por la sustitución de Zr.

En la Figura III.21 a) se muestra la conductividad en función de la temperatura para las muestras de $YMn_{1-x}Mo_xO_3$ con $x = 0.0, 0.08, 0.10$ y $x = 0.15$, medidas a 1 kHz. En este caso se observa un aumento exponencial de la conductividad alrededor de 600 K, además a altas temperaturas, el aumento de la conductividad tiende a ser monótono con la concentración de Mo y a diferencia de las muestras de con Zr, mantienen esta tendencia en todo el rango de temperatura medido. Para observar cla-

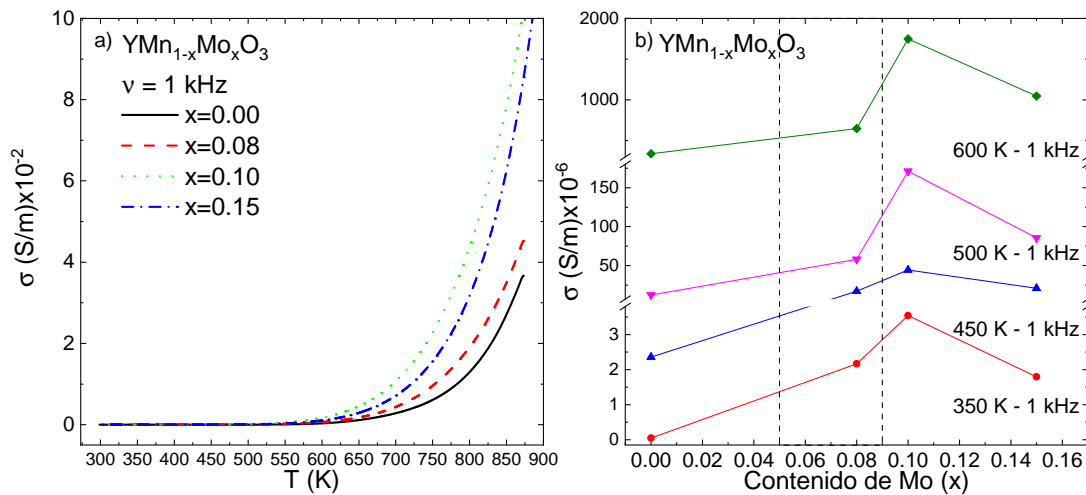


Figura III.21: a) Conductividad en función de la temperatura para un campo aplicado a 1 kHz de las muestras de $YMn_{1-x}Mo_xO_3$ con $x = 0, 0.08, 0.10$ y 0.15 . b) Conductividad en función de la concentración de Mo para un campo aplicado a 1 kHz en las temperaturas 350 K, 450 K, 500 K y 600 K.

ramente esta tendencia, en la Figura III.21 b) se muestra el efecto del Mo sobre la conductividad a 350, 450, 500 y 600 K medida a 1 kHz. En todos los casos se observa

un aumento de la conductividad de las muestras con Mo respecto a la muestra pura. En la región señalada con líneas punteadas se indica la coexistencia de las fases no-centrosimétrica y centrosimétrica, de acuerdo con el análisis estructural de las muestras de $YMn_{1-x}Mo_xO_3$. La presencia de ambas fases podría contribuir al aumento de la conductividad hasta $x = 0.10$ donde se suprime la fase no-centrosimétrica. En $x = 0.15$ donde la fase principal es la centrosimétrica la conductividad disminuye, lo que sugiere que los mecanismos de conducción son afectados por la estructura centrosimétrica disminuyendo la capacidad de los defectos para desplazarse en el material.

III.4.3. Procesos conductivos en compuestos $YMn_{1-x}T_xO_3$ con

$$T = Zr, Mo$$

Para analizar los procesos de conducción térmicamente activados se graficaron curvas del $\ln \sigma$ en función de $\frac{1}{T}$, donde los cambios de pendiente están relacionados con la activación de procesos conductivos en ciertas regiones de temperatura. Así pues, de acuerdo con la ley de Arrhenius expresada en la ecuación I.33, se obtuvo la energía de activación E_{act} dada por la pendiente de la ecuación de la recta

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_{act}}{k_B} \frac{1}{T}, \quad (\text{III.1})$$

correspondiente al ajuste lineal de la curva en las diferentes regiones de temperatura. En la Figura III.22 se muestran los ajustes (líneas rojas) para obtener la E_{act} de las muestras de $YMn_{1-x}Zr_xO_3$ con $x = 0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.06$ y 0.08 medidas a 1 kHz. En el intervalo de temperatura medido se observan, para la muestra pura, tres regiones lineales (*I*, *II* y *III*). La zona *I* se define desde temperatura ambiente hasta 450 K, la *II* entre 450 K hasta 667 K y la *III* entre 667 K hasta 875 K. Así pues, como se señala en la zona *I* de la Figura III.22 a) se obtuvo una $E_{act} = 0.50$ eV para la muestra pura. Ren et al. (2013) reportan una E_{act} similar en este intervalo de temperatura (0.50–0.53 eV) y lo atribuyen a que el mecanismo de conducción dominante es el salto de huecos entre los cationes de Mn con diferente estado de oxidación. Esto se debe a que en el proceso de enfriamiento después de un tratamiento térmico la muestra puede absorber oxígeno extra. Skjærvø et al. (2016) proponen que el oxígeno extra se introduce en

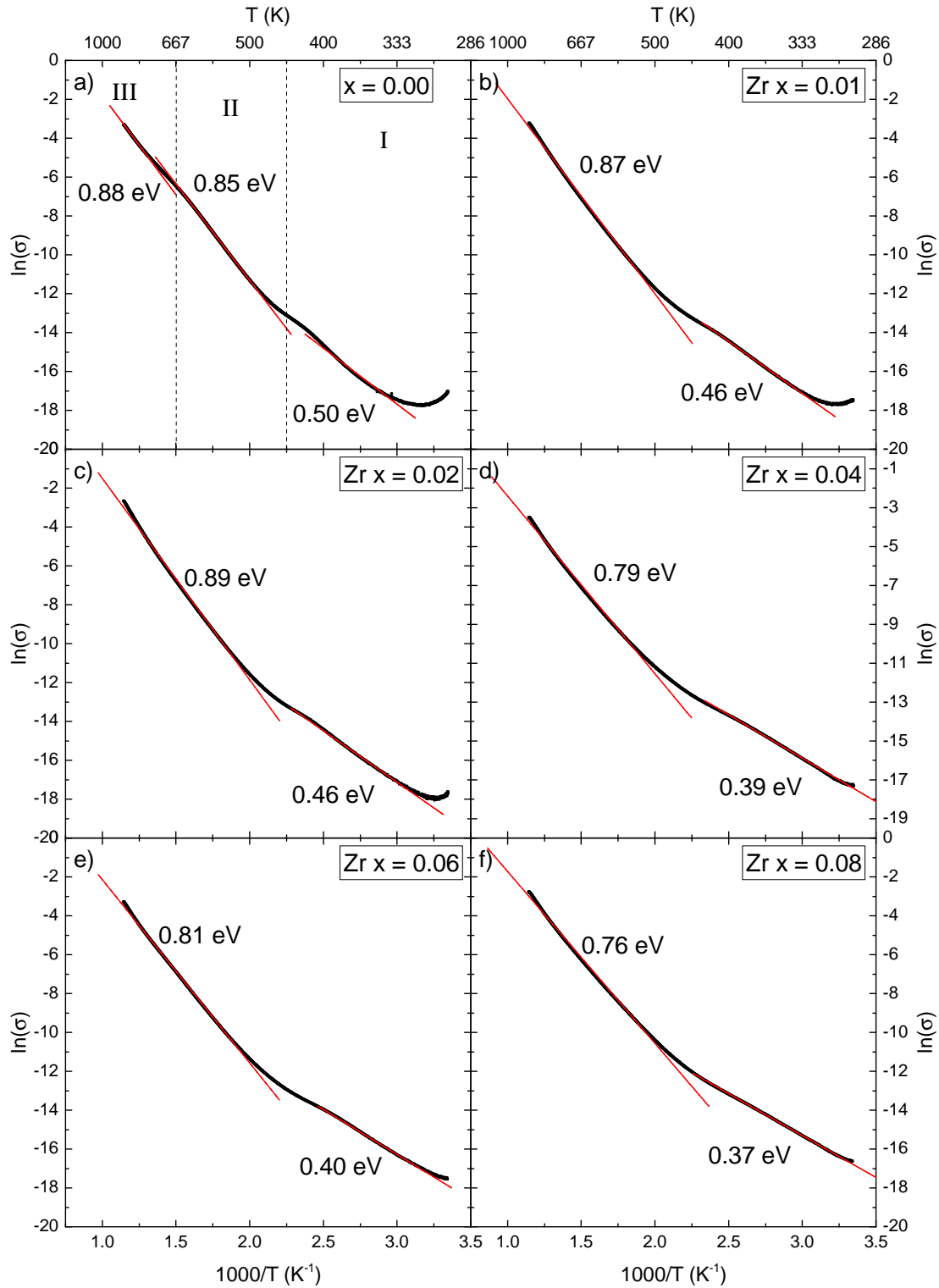
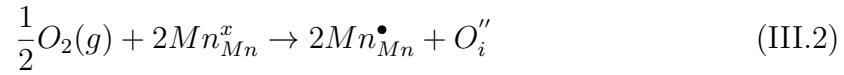


Figura III.22: Logaritmo de la conductividad (CA) en función de $\frac{1}{T}$ de $YMn_{1-x}Zr_xO_3$ a 1 kHz para a) $x = 0$, b) 0.01, c) 0.02, d) 0.04, e) 0.06 y f) 0.08. Se indica la energía de activación calculada para diferentes regiones de temperatura.

posiciones intersticiales promoviendo la formación de Mn^{4+} para neutralizar la carga negativa como se representa en la reacción, de acuerdo a la notación de Kröger-Vink:



donde Mn_{Mn}^x y Mn_{Mn}^{\bullet} representan a los cationes Mn^{3+} y Mn^{4+} , respectivamente y el subíndice Mn indica que ocupa una posición de la red correspondiente al sitio de Mn. Por otro lado, el oxígeno intersticial O^{-2} es representado por O_i'' . Esto concuerda con los resultados obtenidos del análisis de XPS de la sección III.3 donde se observa la presencia de las señales de Mn^{3+} y Mn^{4+} . Así pues, la aportación de una carga positiva o hueco por parte del Mn^{4+} es descrita por la relación:



donde el hueco se localiza en el sitio de Mn^{3+} dando origen a una cuasipartícula llamada polarón pequeño. Así pues, el hueco es auto atrapado por la deformación local de la red (polarón pequeño) y el salto hacia otro sitio de Mn es activado térmicamente en la región de bajas temperaturas con una $E_{act} = 0.5 \text{ eV}$. Por otra parte, en el región de temperatura intermedia (zona II) por arriba de 450 K se obtuvo que la $E_{act} = 0.85 \text{ eV}$. Para esta región de temperatura Tomczyk et al. (2011) obtienen un intervalo de E_{act} entre 0.81 eV y 1.13 eV , donde proponen que el mecanismo de conducción se debe al salto de vacancias de oxígeno. Esto se relaciona con un proceso de liberación o absorción de oxígeno a altas temperaturas. De acuerdo con Abughayada et al. (2015) la absorción de oxígeno en un proceso de enfriamiento llega a su máximo en $160 \text{ }^\circ\text{C}$ (433 K) para $YMnO_3$, lo que concuerda con el rango de temperatura hasta el cambio en la pendiente de $\ln \sigma$ entre la zona I y II. Por lo que, en la zona II podría presentarse una combinación entre saltos de vacancias de oxígeno y oxígeno intersticial. Además, de acuerdo con el estudio anterior, en la región de alta temperatura (zona III) se observa un mínimo en la concentración de oxígeno. Esto sugiere que en esta región el mecanismo de conducción es dominado por vacancias de oxígeno, lo que es corroborado por el ligero aumento de la E_{act} a 0.88 eV . A diferencia de la muestra pura, en el caso del análisis de la conductividad de las muestras con Zr se observan dos zonas

lineales bien definidas en el rango de temperatura estudiado (ver Figuras III.22 b-f). En la zona de bajas temperaturas se presenta una disminución de la E_{act} con la concentración donde para Zr $x = 0.01$ y 0.02 es $0.46 eV$, para Zr $x = 0.04$ y 0.06 es $\approx 0.40 eV$ y para Zr $x = 0.08$ es $0.37 eV$. Esta disminución podría deberse al aumento de la concentración de huecos, pues la introducción de Zr aporta huecos de forma análoga a la relación III.3, tal que $Zr^{4+} \rightarrow Mn^{3+} + h^+$. Por otra parte, en la región de alta temperatura, se observa un aumento de la E_{act} en las concentraciones de Zr $x = 0.01$ y $x = 0.02$, donde se obtienen los valores 0.87 y $0.89 eV$, respectivamente. Dado que en esta región de temperatura el mecanismo de conducción está relacionado con la migración de vacancias de oxígeno y oxígeno intersticial, este aumento en la E_{act} implica que este proceso es frenado por la incorporación de Zr. Esto podría ser debido a la solubilidad total del Zr en esta zona, la cual deforma la red cristalina (ver Figura III.8) y probablemente interfiere en el desplazamiento de oxígeno intersticial y, por consiguiente, en la generación de vacancias de oxígeno. Otra consecuencia de la introducción de Zr, podría ser que el estado de oxidación 4+ promueve el aumento de la concentración de oxígeno intersticial y, a su vez, contribuir a la disminución de la E_{act} en las concentraciones de $x \geq 0.04$ y prolongar la zona II a altas temperatura, donde se llevan a cabo los procesos de absorción o liberación de oxígeno. Así mismo, la variación en la E_{act} en las concentraciones $x \geq 0.04$, donde se obtienen los valores desde 0.81 hasta $0.76 eV$, podría estar relacionada con la falta solubilidad del Zr y la presencia de la impureza $Y_{0.28}Zr_{0.72}O_{1.862}$.

En la Figura III.23 se muestran las curvas de $\ln \sigma$ en función de $\frac{1}{T}$ y la E_{act} para las muestras de $YMn_{1-x}Mo_xO_3$ con $x = 0.08$, $x = 0.10$ y $x = 0.15$, medidas a 1 kHz. A diferencia de la muestra pura, se observa en todas las concentraciones dos regiones lineales, separadas aproximadamente en 450 K. En la región de baja temperatura la E_{act} decrece desde $0.5 eV$, para la muestra pura, hasta 0.26 , 0.26 y $0.24 eV$ para las concentraciones $x = 0.08$, 0.10 y 0.15 , respectivamente. Esta disminución de la E_{act} con respecto a la muestra pura, podría ser causada por el aumento de la concentración de huecos debido al estado de oxidación 6+ del Mo, de tal manera que $Mo^{6+} \rightarrow Mn^{3+} + 3h^+$. Así mismo, el aumento del estado de oxidación del sitio de Mn promovería

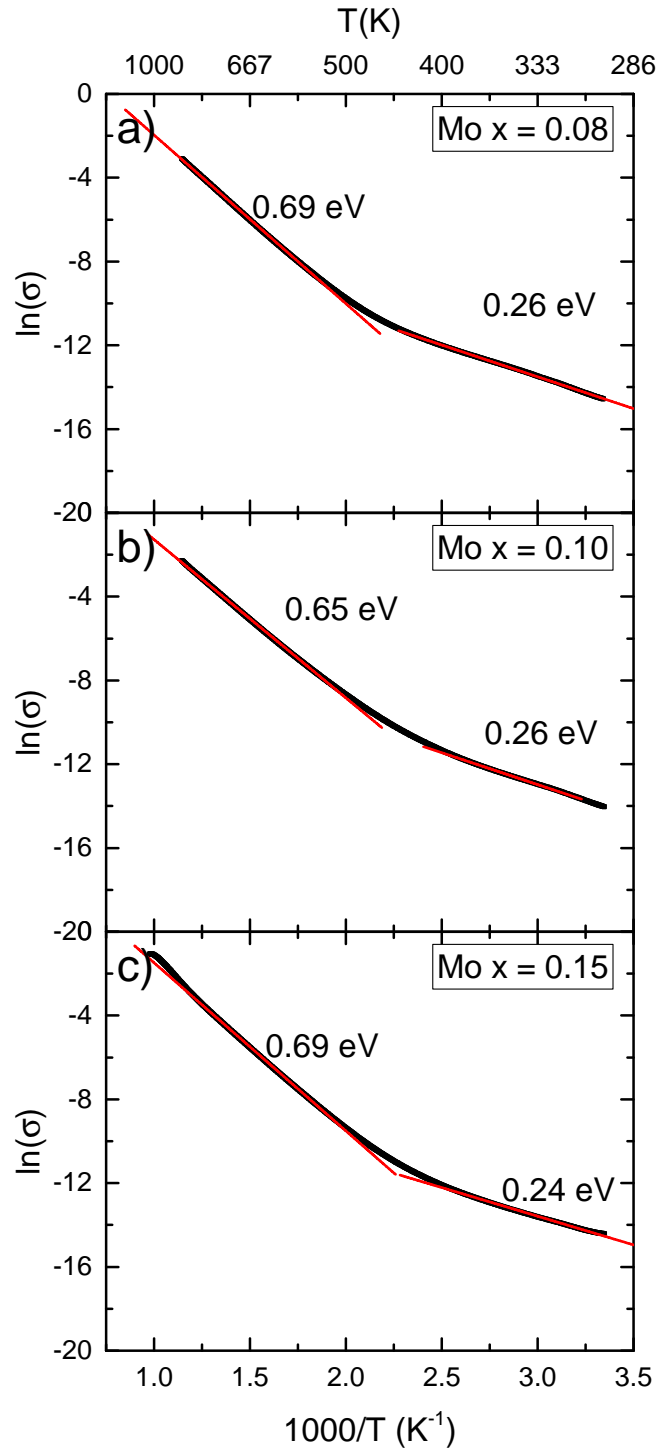
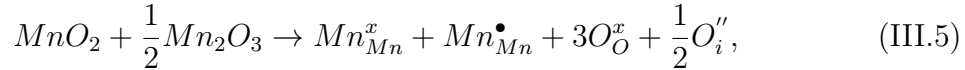


Figura III.23: Logaritmo de la conductividad (CA) en función de $\frac{1}{T}$ de $YMn_{1-x}Mo_xO_3$ a 1 kHz para a) $x = 0.08$, b) 0.10 y c) 0.15. Se indica la energía de activación calculada para diferentes regiones de temperatura.

la introducción de oxígeno intersticial de acuerdo a la reacción:



lo que concuerda con el análisis de XPS (ver sección III.3) donde se observa la presencia de las señales características del Mo^{6+} y la disminución del pico correspondiente a Mn^{4+} con la concentración de Mo, lo que sugiere que se suprime la reacción:



análoga a la reacción III.2. A pesar de la disminución de cargas y oxígeno intersticial que aporta el Mn^{4+} , esta podría ser compensada por el mayor número de huecos y sitios intersticiales ocupados por el oxígeno que aporta el Mo^{6+} . Así pues, el aumento de la concentración de oxígeno intersticial y huecos, impulsa la disminución de la E_{act} en la región de bajas temperaturas donde el salto de huecos es activado y en la región de alta temperatura donde se activa la migración de oxígeno intersticial y vacancias de oxígeno, lo que concuerda con lo observado en la región de alta temperatura donde la E_{act} decrece desde 0.85 eV para la muestra de $x = 0$ hasta un promedio de 0.67 eV para $x \geq 0.08$. Además, este aumento en la concentración de oxígeno intersticial podría prolongar la zona II, donde se produce la liberación o absorción de oxígeno, hasta altas temperaturas. Para confirmar lo anterior se requieren de estudios para conocer si los mecanismos de liberación y absorción de oxígeno ocurren en todo el intervalo de concentraciones de Mo. Por otra parte, los mecanismos antes mencionados (liberación y absorción de oxígeno) podrían ser responsables de la pobre sinterización en muestras de Mo con $x < 0.08$.

Capítulo IV

Conclusiones

Se sintetizaron por el método de reacción en estado sólido las cerámicas de los compuestos $YMnO_3$, $YMn_{1-x}Zr_xO_3$ y $YMn_{1-x}Mo_xO_3$ con concentraciones $x = 0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.15, 0.175$ y 0.20 . Posteriormente se obtuvieron exitosamente las muestras sinterizadas de $YMnO_3$ con un tratamiento térmico de $1350\text{ }^\circ\text{C}$ por 36 horas, $YMn_{1-x}Zr_xO_3$ con $x = 0.01, 0.02, 0.04, 0.06$ y 0.08 con un tratamiento térmico de $1400\text{ }^\circ\text{C}$ por 48 h y $YMn_{1-x}Mo_xO_3$ con $x = 0.08, 0.10$ y 0.15 con un tratamiento térmico de $1600\text{ }^\circ\text{C}$ por 36 h. De acuerdo con el análisis de los patrones de difracción se encontró que el límite de solubilidad del Zr en la matriz $YMnO_3$ es de alrededor del 4%, mientras que para el caso del Mo el límite de solubilidad es alrededor del 6%. En este último caso, se observó un cambio estructural por arriba del 6% de Mo que concuerda con la estructura hexagonal centrosimétrica ($P6_3/mmc$) que caracteriza a la fase paraeléctrica de $YMnO_3$. Lo anterior se confirmó mediante el refinamiento de los parámetros de red por el método de Rietveld.

Durante el proceso de síntesis se realizó el análisis microestructural por SEM en el que se observó una disminución del tamaño de partícula en las muestras de Zr, mientras que para las muestras con Mo la forma de las partículas cambió y el tamaño aumentó significativamente. Por otro lado, en el análisis químico por EDX se confirmó la presencia de las especies involucradas y el aumento de la concentración de los dopantes. Además, el análisis químico por XPS mostró la presencia de dos estados de oxidación (Mn^{3+} y Mn^{4+}) para el catión de Mn. En las muestras con Zr se confirma la presencia

de Zr^{4+} y no se muestra un cambio significativo en la presencia de Mn^{3+} y Mn^{4+} . Por otro lado, en las muestras con Mo se observa la presencia de únicamente Mo^{6+} y la disminución de la concentración de Mn^{4+} . Así mismo, de acuerdo con el análisis estructural por DRX y químico por XPS, la sustitución de Mo en un estado de oxidación 6+ podría promover el incremento de la concentración de oxígeno intersticial, vacancias de oxígeno y huecos.

En las medidas dieléctricas se observa la presencia de un efecto de relajación dieléctrica entre 450 K y 625 K, en todas las muestras estudiadas atribuida a vacancias de oxígeno. La permitividad y las pérdidas dieléctricas son ligeramente afectados con la concentración de Zr. Sin embargo, en el caso de Mo, se observa un aumento de la permitividad y las pérdidas dieléctricas a bajas temperaturas.

Con el cálculo de la conductividad y las energías de activación, se encontró que en el caso de Zr como en el de Mo los mecanismos de conducción podrían estar dominados por el salto de huecos en la región de bajas temperaturas comprendidas entre temperatura ambiente hasta ≈ 450 K. Por otro lado, en la región de altas temperaturas desde ≈ 450 K hasta ≈ 875 K el mecanismo principal de conducción se debe a la migración de vacancias de oxígeno y oxígeno intersticial. La sustitución de Zr podría dar lugar a un ligero aumento en la concentración de oxígeno intersticial mientras se promueve el aumento de huecos debido al estado de oxidación 4+ que presentan los átomos de Mn y Zr. Por otra parte, el alto estado de oxidación del Mo^{6+} podría promover una gran absorción de oxígeno intersticial e incrementar considerablemente la concentración de huecos.

Capítulo V

Trabajos futuros

En el presente trabajo se propone que los mecanismos de conducción presentes en la $YMnO_3$ son potenciados por el aumento de la concentración de oxígeno intersticial y huecos. Esto, con base en los indicios proporcionados por los cambios estructurales, el estado de oxidación y las energías de activación. Sin embargo, queda pendiente la confirmación del efecto de absorción y liberación de oxígeno, entre 450 K y 625 K, por medio de un análisis termogravimétrico. Este estudio podría además dar información sobre cuál es el efecto de la sustitución del Zr o Mo, en las capacidades de almacenamiento de oxígeno de la matriz de $YMnO_3$. Por otro lado, estudiar más a fondo los efectos del almacenamiento de oxígeno sobre la estructura podría contribuir a mejorar los procesos de sinterización de las muestras con Mo. Por último, dado que en trabajos previos se ha mostrado que la sustitución de los cationes no magnéticos Ti^{4+} y Ga^{3+} mejora el acoplamiento magnetoeléctrico en el $YMnO_3$, llevar a cabo la medición de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, la permitividad en función del campo magnético y la magnetización en función del campo magnético, podría contribuir al conocimiento sobre los mecanismos que dan lugar al acoplamiento magnetoeléctrico en el $YMnO_3$.

Bibliografía

- Abughayada, C., Dabrowski, B., Kolesnik, S., Brown, D. E. & Chmaissem, O. (2015). Characterization of Oxygen Storage and Structural Properties of Oxygen-Loaded Hexagonal $\text{RMnO}_{3+\delta}$ (R = Ho, Er, and Y). *Chemistry of Materials*, 27. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b01817>
- Adem, U., Mufti, N., Nugroho, A. A., Catalan, G., Noheda, B. & Palstra, T. T. (2015). Dielectric relaxation in YMnO_3 single crystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 638. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.207>
- Aikawa, Y., Katsufuji, T., Arima, T. & Kato, K. (2005). Effect of Mn trimerization on the magnetic and dielectric properties of hexagonal YMnO_3 . *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 71. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.184418>
- Anderson, J. C., Leaver, K. D., Rawling, R. & Alexander, J. M. (1990). *Materials science* (Fourth). Chapman; Hall. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-6826-5>
- Ashby, M. (2010). *Materials selection in mechanical design: Fourth edition*. Butterworth-Heinemann.
- Askeland, D. R. & Wright, W. J. (2017). *Ciencia E Ingenieria De Materiales 7th*.
- Bertaut, E., Forrat, E. & Fang, P. (1963). A new class of ferroelectric: rare earth and yttrium manganites. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 256, 1958.
- Bibes, M. & Barthélémy, A. (2008). Towards a magnetoelectric memory. *Nature Materials*, 7. <https://doi.org/10.1038/nmat2189>
- Brox, B. & Olefjord, I. (1988). ESCA Studies of MoO_2 and MoO_3 . *Surface and Interface Analysis*, 13. <https://doi.org/10.1002/sia.740130103>

- Callister, W. D. (2007). *Materials science and engineering: an introduction* (7th). John Wiley & Sons.
- Carter, C. B. & Norton, M. G. (2013a). Complex Crystal and Glass Structures. *Ceramic Materials: Science and Engineering* (pp. 103-122). Springer New York. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-3523-5_7
- Carter, C. B. & Norton, M. G. (2013b). Locally Redistributing Charge. *Ceramic Materials: Science and Engineering* (pp. 573-592). Springer New York. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-3523-5_31
- Carter, C. B. & Norton, M. G. (2013c). Point Defects, Charge, and Diffusion. *Ceramic Materials: Science and Engineering* (pp. 187-207). Springer New York. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-3523-5_11
- Carter, C. B. & Norton, M. G. (2013d). Raw Materials. *Ceramic Materials: Science and Engineering* (pp. 353-367). Springer New York. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-3523-5_19
- Chełkowski, A. (1980). *Dielectric Physics*. Elsevier Scientific Publishing Company. <https://books.google.com.mx/books?id=qLLvAAAAMAAJ>
- Cheong, S. W. & Mostovoy, M. (2007). Multiferroics: A magnetic twist for ferroelectricity. *Nature Materials*, 6. <https://doi.org/10.1038/nmat1804>
- Cho, D. Y., Kim, J. Y., Park, B. G., Rho, K. J., Park, J. H., Noh, H. J., Kim, B. J., Oh, S. J., Park, H. M., Ahn, J. S., Ishibashi, H., Cheong, S. W., Lee, J. H., Murugavel, P., Noh, T. W., Tanaka, A. & Jo, T. (2007). Ferroelectricity driven by d₀-ness with rehybridization in YMnO₃. *Physical Review Letters*, 98. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.217601>
- Cho, D. Y., Park, J., Kim, J. & Park, J. G. (2011). Local structural studies of hole doped hexagonal multiferroic Y(Mn,Zn)O₃. *Applied Physics Letters*, 99. <https://doi.org/10.1063/1.3615682>
- Choi, T., Horibe, Y., Yi, H. T., Choi, Y. J., Wu, W. & Cheong, S. W. (2010). Insulating interlocked ferroelectric and structural antiphase domain walls in multiferroic YMnO₃. *Nature Materials*, 9. <https://doi.org/10.1038/nmat2632>

- Cohen, R. E. & Krakauer, H. (1992). Electronic structure studies of the differences in ferroelectric behavior of batio3 and pbtio3. *Ferroelectrics*, 136. <https://doi.org/10.1080/00150199208016067>
- Durán, A., Guzmán, G., Ochoa-Guerrero, C. I., Herbert, C., Escudero, R., Morales, F. & Escamilla, R. (2019). Ti-doped YMnO₃ : Magnetic and thermal studies at low temperature and dielectric properties at high temperature. *Journal of Applied Physics*, 125. <https://doi.org/10.1063/1.5055228>
- Durán, A., Ostos, C., Arnache, O., Siqueiros, J. M. & García-Guaderrama, M. (2017). Multiferroic properties of the Y₂BiFe₅O₁₂ garnet. *Journal of Applied Physics*, 122. <https://doi.org/10.1063/1.5005908>
- Ferreira, A. D. B., Nóvoa, P. R. & Marques, A. T. (2016). Multifunctional Material Systems: A state-of-the-art review [Smart composites and composite structures In honour of the 70th anniversary of Professor Carlos Alberto Mota Soares]. *Composite Structures*, 151, 3-35. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2016.01.028>
- Fiebig, M., Lottermoser, T., Fröhlich, D., Goltsev, A. V. & Pisarev, R. V. (2002). Observation of coupled magnetic and electric domains. *Nature*, 419. <https://doi.org/10.1038/nature01077>
- Fiebig, M., Lottermoser, T., Meier, D. & Trassin, M. (2016). The evolution of multiferroics. *Nature Reviews Materials*, 1. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.46>
- Fujimura, N., Ishida, T., Yoshimura, T. & Ito, T. (1996). Epitaxially grown YMnO₃ film: New candidate for nonvolatile memory devices. *Applied Physics Letters*, 69. <https://doi.org/10.1063/1.117969>
- Gajek, M., Bibes, M., Fusil, S., Bouzehouane, K., Fontcuberta, J., Barthélémy, A. & Fert, A. (2007). Tunnel junctions with multiferroic barriers. *Nature Materials*, 6. <https://doi.org/10.1038/nmat1860>
- Gibbs, A. S., Knight, K. S. & Lightfoot, P. (2011). High-temperature phase transitions of hexagonal YMnO₃. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 83. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.094111>

- Goldschmidt, V. M. (1926). Die Gesetze der Krystallochemie. *Die Naturwissenschaften*, 14. <https://doi.org/10.1007/BF01507527>
- Hill, N. A. (2000). Why are there so few magnetic ferroelectrics? *Journal of Physical Chemistry B*, 104. <https://doi.org/10.1021/jp000114x>
- Jeuvrey, L., Peña, O., Moure, A. & Moure, C. (2012). Synthesis and magnetic properties of hexagonal Y(Mn,Cu)O₃ multiferroic materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.09.002>
- Kim, S. H., Lee, S. H., Kim, T. H., Zyung, T., Jeong, Y. H. & Jang, M. S. (2000). Growth, ferroelectric properties, and phonon modes of YMnO₃ single crystal. *Crystal Research and Technology*, 35. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4079\(200001\)35:1<19::AID-CRAT19>3.0.CO;2-V](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4079(200001)35:1<19::AID-CRAT19>3.0.CO;2-V)
- Kimura, T., Goto, T., Shintani, H., Ishizaka, K., Arima, T. & Tokura, Y. (2003). Magnetic control of ferroelectric polarization. *Nature*, 426. <https://doi.org/10.1038/nature02018>
- Kiselev, S. V., Ozerov, R. P. & Zhdanov, G. S. (1970). Detection of magnetic order in ferroelectric BiFeO₃ by neutron diffraction. *Solid State Communications*, 8.
- Landau, L. D. & Lifshitz, E. M. (1981). *Electrodinámica de los medios continuos* (Vol. 8). Reverté.
- Levin, I., Krayzman, V., Vanderah, T. A., Tomczyk, M., Wu, H., Tucker, M. G., Playford, H. Y., Woicik, J. C., Dennis, C. L. & Vilarinho, P. M. (2017). Oxygen-storage behavior and local structure in Ti-substituted YMnO₃. *Journal of Solid State Chemistry*, 246. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.10.029>
- Lines, M. E. & Glass, A. M. (2010). *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780198507789.001.0001>
- Lukaszewicz, K. & Karut-Kalicinska, J. (1974). X-Ray Investigations of the Crystal Structure and Phase Transitions of YMnO₃. *Ferroelectrics*, 7. <https://doi.org/10.1080/00150197408237954>
- Mazalov, L. N., Sokolov, V. V., Mang, Q., Oglezneva, I. M., Brenner, N. V. & Trubina, S. V. (2006). X-ray photoelectron and x-ray absorption spectroscopic study of

- rare-earth molybdenum oxides. *Inorganic Materials*, 42. <https://doi.org/10.1134/S0020168506110094>
- Momma, K. & Izumi, F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
- Morant, C., Sanz, J. M., Galán, L., Soriano, L. & Rueda, F. (1989). An XPS study of the interaction of oxygen with zirconium. *Surface Science*, 218. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(89\)90156-8](https://doi.org/10.1016/0039-6028(89)90156-8)
- Moreno-Botello, Z. L., Montenegro, A., Osorio, N. G., Huvé, M., Pirovano, C., Småbråten, D. R., Selbach, S. M., Caneiro, A., Roussel, P. & Gauthier, G. H. (2019). Pure and Zr-doped $\text{YMnO}_{3+\delta}$ as a YSZ-compatible SOFC cathode: A combined computational and experimental approach. *Journal of Materials Chemistry A*, 7. <https://doi.org/10.1039/c9ta04912f>
- Naumkin, A. V., Kraut-Vass, A., Gaarenstroom, S. W. & Powell, C. J. (2012). *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 4.1 (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 2012)*. <https://doi.org/10.18434/T4T88K>
- Nénert, G., Pollet, M., Marinel, S., Blake, G. R., Meetsma, A. & Palstra, T. T. (2007). Experimental evidence for an intermediate phase in the multiferroic YMnO_3 . *Journal of Physics Condensed Matter*, 19. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/46/466212>
- Nugroho, A. A., Bellido, N., Adem, U., Nénert, G., Simon, C., Tjia, M. O., Mostovoy, M. & Palstra, T. T. M. (2007). Enhancing the magnetoelectric coupling in YMnO_3 by Ga doping. *Phys. Rev. B*, 75, 174435. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.174435>
- Ortega, N., Kumar, A., Scott, J. F. & Katiyar, R. S. (2015). Multifunctional magnetoelectric materials for device applications. *Journal of Physics Condensed Matter*, 27. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/50/504002>

- Ren, P., Fan, H. & Wang, X. (2013). Bulk conduction and nonlinear behaviour in multiferroic YMnO₃. *Applied Physics Letters*, 103. <https://doi.org/10.1063/1.4824916>
- Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
- Skjærvø, S. H., Wefring, E. T., Nesdal, S. K., Gaukås, N. H., Olsen, G. H., Glaum, J., Tybell, T. & Selbach, S. M. (2016). Interstitial oxygen as a source of p-type conductivity in hexagonal manganites. *Nature Communications*, 7. <https://doi.org/10.1038/ncomms13745>
- Smolenskii, G. A. & Bokov, V. A. (1964). Coexistence of magnetic and electric ordering in crystals. *Journal of Applied Physics*, 35. <https://doi.org/10.1063/1.1713535>
- Smolenskii, G. & Ioffe, V. (1958). Communications de Colloque International de Magnetism de Grenoble (France), 2–6 Juillet. *Communications*, (71).
- Spaldin, N. A. & Fiebig, M. (2005). MATERIALS SCIENCE: The Renaissance of Magnetoelectric Multiferroics. *Science*, 309.
- Toby, B. H. & Von Dreele, R. B. (2013). GSAS-II: The genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. *Journal of Applied Crystallography*, 46. <https://doi.org/10.1107/S0021889813003531>
- Tomczyk, M., Vilarinho, P. M., Moreira, A. & Almeida, A. (2011). High temperature dielectric properties of YMnO₃ ceramics. *Journal of Applied Physics*, 110. <https://doi.org/10.1063/1.3629996>
- Van Aken, B. B., Meelsma, A. & Palstra, T. T. (2001). Hexagonal YMnO₃. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 57, 230-232. <https://doi.org/10.1107/S0108270100015663>
- Van Aken, B. B., Palstra, T. T., Filippetti, A. & Spaldin, N. A. (2004). The origin of ferroelectricity in magnetoelectric YMnO₃. *Nature Materials*, 3, 164-170. <https://doi.org/10.1038/nmat1080>
- Von Hippel, A. R. (1954). *Dielectrics and waves*. Chapman & Hall.

- West, A. (2014). *Solid State Chemistry and its Applications, 2nd Edition, Student Edition*.
- Yakel Jnr, H. L., Koehler, W. C., Bertaut, E. F. & Forrat, E. F. (1963). On the crystal structure of the manganese(III) trioxides of the heavy lanthanides and yttrium. *Acta Crystallographica*, 16. <https://doi.org/10.1107/s0365110x63002589>
- Yamasaki, Y., Miyasaka, S., Kaneko, Y., He, J. P., Arima, T. & Tokura, Y. (2006). Magnetic reversal of the ferroelectric polarization in a multiferroic spinel oxide. *Physical Review Letters*, 96. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.207204>
- Zhang, A. M., Zhou, G. T., Zheng, L. & Wu, X. S. (2014). Magnetic properties and local microstructures in Zn-doped YMnO₃. *Journal of Applied Physics*, 115. <https://doi.org/10.1063/1.4870455>
- Zhang, C., Su, J., Wang, X., Huang, F., Zhang, J., Liu, Y., Zhang, L., Min, K., Wang, Z., Lu, X., Yan, F. & Zhu, J. (2011). Study on magnetic and dielectric properties of YMnO₃ ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 509. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.04.128>