



---

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“Propiedades magnéticas y dieléctricas del  
multiferroico  $TbMnO_3$  dopado con Al”**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRA EN CIENCIA  
E INGENIERÍA DE MATERIALES**

P R E S E N T A

**ING. FÁTIMA PÉREZ OSUNA**

Tutor: Dr. Jesús Leonardo Heiras Aguirre.



Ensenada, B.C. México.

Enero de 2007.



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.

## RESUMEN

La posibilidad de acoplar las propiedades ferromagnéticas y ferroeléctricas en una misma fase estructural, como en los materiales multiferroicos, permite un grado más de libertad en el desempeño de dispositivos, tales como actuadores, transductores y dispositivos de almacenamiento. Desde el descubrimiento del primer material multiferroico, la boracita de yodo-níquel en 1966, hasta la actualidad, se han encontrado muy pocos materiales de este tipo.

En la última década ha resurgido el interés de la investigación en los materiales multiferroicos. Los estudios recientes se han enfocado en las manganitas con tierras raras, ya que en ellos se ha encontrado un fuerte acoplamiento entre parámetros magnéticos y ordenamiento estructural. Aunque el material  $\text{TbMnO}_3$  ha salido a la luz, sus propiedades todavía no son comparables con las de la boracita de yodo-níquel.

El propósito de esta tesis es estudiar las propiedades ferromagnéticas y ferroeléctricas del compuesto  $\text{TbMnO}_3$ . Este trabajo se enfoca en la síntesis, caracterización estructural, propiedades magnéticas y dieléctricas del material policristalino  $\text{TbMnO}_3$  dopado con Al a cuatro diferentes concentraciones: 0.05, 0.07, 0.1 y 0.3. Las muestras fueron fabricadas mediante el método de síntesis del estado sólido, obteniéndose compuestos de una sola fase. Los procesos de refinamiento Rietveld mostraron la posibilidad de que el Al sustituya al Tb en la estructura cristalina. Los análisis de SEM manifestaron la gran porosidad de las muestras con tamaños de grano de  $\sim 1\mu\text{m}$  hasta  $\sim 10\mu\text{m}$ . Las mediciones magnéticas muestran la presencia de una fase antiferromagnética para el compuesto sin dopar, y un ordenamiento ferromagnético débil coexistiendo con antiferromagnetismo para las muestras dopadas con Al. La temperatura de Curie se presentó alrededor de los 30K para las muestras dopadas. El ordenamiento magnético se atribuye principalmente a los iones  $\text{Tb}^{+3}$ . Las medidas dieléctricas realizadas hasta 20 K mostraron el comportamiento de un dieléctrico con altas pérdidas. Estas medidas no son suficientes para establecer la existencia de un ordenamiento ferroeléctrico.

**Palabras Claves:** Multiferroicos, Ferromagnetismo, Antiferromagnetismo, Ferroelectricidad, Curvas de histéresis.

*DEDICATORIA:*

A mis padres, Rafael Román Pérez Méndez y Ana Luisa Osuna Valdez, los cuales me han dado todo lo que soy y por quienes hoy, estoy donde estoy.

Los amo...

*Su hija Fátima Pérez Osuna*

Enero de 2007.

## *AGRADECIMIENTOS*

Primero, quiero darle gracias a Dios por darme la vida y la salud para permitirme desarrollar este trabajo. A mi familia nuclear, mis padres, por su siempre apoyo incondicional, amor y cariño, y mi hermano por su enfadosa preocupación a orillarme ser mejor cada día. A mis preciosas sobrinas Valeria e Ivana, por ser angelitos presentes en mi vida.

Con mucho cariño quiero agradecerle al Dr. Jesús L. Heiras, por ser maestro, amigo, compañero y obviamente, guía de esta tesis. Por todo su apoyo, su disposición en todo momento para enseñar, pero también a aprender, gracias Doc!.

En especial quiero agradecer a los doctores Alejandro C. Durán, Roger S. Cudney, Eduardo Martínez y Santiago Camacho por sus valiosas sugerencias en la revisión de esta tesis y por ser miembros del jurado en la defensa de esta tesis.

A mis familiares y amigos en Mazatlán y Mexicali, que aunque lejos, su apoyo, palabras de ánimo, siempre fueron un gran aliciente para seguir adelante.

A todo el personal del departamento de propiedades ópticas del Centro de Ciencias de la Materia Condensada, por su disposición a enseñarme y aconsejarme en todo momento. Especialmente quiero agradecer al Dr. Jesús Ma. Siqueiros y al Dr. Oscar Raymond por haberme apoyado con su experiencia, conocimientos y asesoría en la revisión de esta tesis y ser miembros de mi comité tutorial.

A todo el personal técnico del CCMC, en especial a Pedro Casillas, Eloisa Aparicio, Israel Gradilla, Alejandro Tiznado, Margot Saenz, Juan Peralta, Javier Hernández, Jorge Palomares y Leticia Baños del IIM por su apoyo técnico para la realización de esta tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización de mis estudios de maestría y el soporte recibido de los proyectos No. 40604-F,

47714-F. Así como también a los proyectos No. IN116703, IN100903 del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica, PAPIIT (DGAPA-UNAM), por la beca otorgada para la culminación de esta tesis.

A todos mis maestros, y a los doctores Wencel de la Cruz, Jorge Mata y Oscar Blanco por su constante actitud de transmitir su conocimiento. Un especial agradecimiento al Dr. Roberto Escudero y al laboratorio Quantum Design de San Diego por su apoyo y colaboración en el desarrollo de las medidas magnéticas presentadas en esta tesis.

A mi amigo Antonio Correa, por todo el apoyo recibido en el desarrollo de los refinamientos Rietveld de esta tesis.

Por último, mas no menos especial, quiero agradecerles a todos mis amigos del CCMC, por los buenos momentos que hemos pasados juntos, reuniones, cumpleaños, bromas, discusiones; ayudándome a pasar un mejor momento durante mi estancia en este Centro.

*A todos, mil gracias.*

*Fátima Pérez Osuna*

## ÍNDICE PRINCIPAL

RESUMEN.....	.ii
DEDICATORIA.....	.iii
AGRADECIMIENTOS.....	.iv
INDICE PRINCIPAL.....	.vi
INDICE DE FIGURAS.....	.ix
INDICE DE TABLAS.....	.xvi
<b>I. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Antecedentes.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2. Objetivos.....</b>	<b>3</b>
<b>II. CONCEPTOS BÁSICOS.....</b>	<b>6</b>
<b>2.1 El Mundo de los Materiales Tipo Perovskitas.....</b>	<b>6</b>
<b>2.1.1 Descripción de la estructura perovskita y cómo puede ser afectada....</b>	<b>6</b>
<b>2.1.2 Propiedades físicas de las perovskitas y su posible aplicación.....</b>	<b>8</b>
<b>2.2. Magnetismo y Definiciones Básicas.....</b>	<b>11</b>
<b>2.2.1. Ordenamiento magnético en sólidos cristalinos.....</b>	<b>14</b>
<b>i) Diamagnetismo.....</b>	<b>14</b>
<b>ii) Paramagnetismo.....</b>	<b>16</b>
<b>iii) Ferromagnetismo.....</b>	<b>18</b>
<b>a) Antiferromagnetismo.....</b>	<b>20</b>
<b>b) Ferrimagnetismo.....</b>	<b>21</b>
<b>2.3. Ferroelectricidad y Conceptos Básicos.....</b>	<b>22</b>
<b>2.3.1 Capacitores y Dieléctricos.....</b>	<b>22</b>
<b>2.3.2 Materiales ferroeléctricos.....</b>	<b>24</b>
<b>2.4. Materiales Multiferroicos.....</b>	<b>26</b>
<b>2.5. Química de Defectos.....</b>	<b>27</b>
<b>2.5.1. Tipos de defectos: defectos puntuales.....</b>	<b>27</b>
<b>i) Notación Kroger-Vink para defectos en cristales.....</b>	<b>28</b>

ii) Defecto Schottky.....	28
iii) Defecto Frenkel.....	29
2.5.2. Cristales no estequiométricos: defectos extrínsecos e intrínsecos.....	30
2.5.3. Soluciones sólidas.....	31
a) Soluciones sólidas sustitucionales.....	31
b) Mecanismos más complejos en soluciones sólidas: sustitución aliovalente.....	33
i) Mecanismos de compensación iónica.....	34
ii) Mecanismos de compensación electrónica.....	34
<b>III. MÉTODO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>36</b>
3.1. Síntesis del sistema.....	36
3.2. Técnicas de Caracterización Estructural, Morfológica y Análisis Químico.....	37
3.2.1 Difracción de Rayos X.....	37
a) Ley de Bragg.....	38
b) Técnicas de difracción.....	40
3.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	42
3.2.3 Espectroscopía de Energía Dispersada (EDS).....	44
3.3. Caracterización Magnética y Eléctrica.....	45
3.3.1 Magnetómetro SQUID.....	45
3.3.2 Mediciones Eléctricas a Temperaturas Criogénicas.....	47
<b>IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>48</b>
<b>A. Resultados Preliminares: TbMnO<sub>3</sub> dopado con Sr, Bi y Ba.....</b>	<b>48</b>
4a.1. Síntesis y Análisis Estructural.....	48
4a.1.1. Difracción de rayos X.....	48
4a.2. Análisis de Superficie.....	53
4a.2.1. Espectroscopia de Energía Dispersada (EDS).....	53
4a.3. Propiedades Magnéticas.....	55



<b>B. Resultados: TbMnO<sub>3</sub> dopado con Al.....</b>	<b>60</b>
<b>4b.1. Síntesis y Análisis Estructural.....</b>	<b>60</b>
<b>4b.1.1. Difracción de rayos X.....</b>	<b>60</b>
<b>4b.1.2. Determinación de los parámetros de red mediante procesos de refinamiento Rietveld.....</b>	<b>63</b>
<b>4b.2. Análisis de Superficie.....</b>	<b>73</b>
<b>4b.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....</b>	<b>73</b>
<b>4b.2.2. Espectroscopia de Energía Dispersada (EDS).....</b>	<b>76</b>
<b>4b.3. Propiedades Magnéticas.....</b>	<b>79</b>
<b>4b.4. Propiedades Eléctricas.....</b>	<b>90</b>
<b>V. CONCLUSIONES.....</b>	<b>97</b>
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>100</b>
<i>APÉNDICE</i>	
<b>Artículo aceptado para su publicación.....</b>	<b>104</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

**Fig. 1** Estructura perovskita ( $ABO_3$ ) del  $SrTiO_3$ , (a) El catión pequeño B (en negro) se encuentra en el centro de un octaedro de aniones de oxígenos (en gris). Los cationes grandes A (en blanco) ocupan las esquinas de la celda unidad proyección del eje C, (b) proyección en perspectiva, (c) empaquetamiento compacto, (d) Octaedros compartiendo esquinas.-----6

**Fig. 2** En un material diamagnético: (a) Los átomos no poseen momentos magnéticos intrínsecos, (b) Inverso de la susceptibilidad dependiente de la temperatura. ----- 15

**Fig. 3** En un material paramagnético: (a) Los átomos poseen momentos magnéticos intrínsecos que tienden a alinearse al azar, (b) Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura. ----- 16

**Fig. 4** Susceptibilidades magnéticas características de sustancias diamagnéticas y paramagnéticas. ----- 17

**Fig. 5** a) Alineamiento paralelo de los momentos magnéticos de un material ferromagnético y b) Alineamiento antiparalelo de los espines en un material antiferromagnético. ----- 18

**Fig. 6** Susceptibilidad magnética en función de la temperatura en materiales paramagnéticos, ferromagnéticos y antiferromagnéticos. Debajo de la temperatura de Néel un antiferromagnético tiene los espines con orientaciones antiparalelas; la susceptibilidad obtiene su máximo valor en  $T_N$  donde tiene una curva bien definida de  $\chi$  versus  $T$ . ----- 19

**Fig. 7** Curva de Histéresis para un ferro- o ferrimagneto. ----- 20

**Fig. 8** Representación esquemática de algunas estructuras magnéticas: (a) Ferromagnético, (b) Antiferromagnético, (c) Ferrimagnético, (d) Triangular ó inclinada y (e) Helicoidal.----- 22

**Fig. 9** Capacitor de placas paralelas. ----- 23

**Fig. 10** Estructura perovskita ( $ABO_3$ ) para el  $PbTiO_3$  el cual presenta una estructura cúbica en la fase paraeléctrica y una estructura tetragonal en la fase ferroeléctrica.--- 24

**Fig. 11** Representación del defecto Schottky en dos dimensiones con vacancias de anión y catión.----- 29

**Fig. 12** (a) Representación del defecto Frenkel en 2D para AgCl; (b) Sitio intersticial en coordinación tetraédrica de un átomo de Ag con el Cl.----- 30

**Fig. 13** Mecanismos en soluciones sólidas donde se involucran sustituciones con cationes aliovalentes, señalando las rutas finales posibles. ----- 34

**Fig. 14** Tratamiento térmico de la cerámica TbMnO<sub>3</sub> ----- 37

**Fig. 15** (a) Estructura cristalina del TbMnO<sub>3</sub> a temperatura ambiente. Las flechas indican el momento magnético del ion Mn. (b) Estructura perovskita distorsionada. --- 37

**Fig. 16** Ley de Bragg, difracción de los rayos-X por los planos A-A' y B-B'.----- 39

**Fig. 17** Diagrama esquemático de un difractómetro de rayos-X; T = fuente de rayos-X, S = muestra, C = detector y O = eje de rotación alrededor del cual rota el detector y la muestra.----- 41

**Fig. 18** Patrón de difracción de rayos X para el material TbMnO<sub>3</sub> correspondiente a la base de datos ICDD 25-0933. Se enlistan los principales ángulos de difracción, intensidades relativas y planos cristalográficos.----- 41

**Fig. 19** Diagrama esquemático del microscopio de barrido.----- 43

**Fig. 20** Interacción electrón-muestra en un microscopio electrónico de barrido.----- 43

**Fig. 21** Imagen de SEM de pequeños diamantes. ----- 44

**Fig. 22** Ejemplo de un espectro EDS del Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.----- 45

**Fig. 23** Componentes del sistema MPMS: 1 Computadora, 2 Consola de control electrónico, 3 Dewar, 4 Sonda criogénica y 5 Mecanismo de transporte de la muestra. 46

**Fig. 24** Sistema de enfriamiento criogénico (dedo frío).----- 47

**Fig. 25** Tratamiento térmico para la cerámica  $TbMnO_3$  pura y dopada con Sr, Bi, Ba y Al.----- 49

**Fig. 26** Patrón de difracción de rayos X para  $TbMnO_3$ . ----- 49

**Fig. 27** Patrón de difracción de rayos X para  $TbMnO_3$  dopado con Sr al 5 y 50% atómico.----- 51

**Fig. 28** Patrón de difracción de rayos X para  $TbMnO_3$  dopado con Bi al 5 y 12% atómico. Las flechas indican los principales picos que aparecen al dopar.----- 52

**Fig. 29** Patrón de difracción de rayos X para  $TbMnO_3$  dopado con Ba al 5 y 13% atómico, las flechas indican los picos nuevos que aparecen al dopar.----- 53

**Fig. 30** Espectro EDS para una cerámica de  $Tb_{1-x}Sr_xMnO_3$  con  $x = 0.5$ .----- 54

**Fig. 31** Espectro EDS para una cerámica de  $Tb_{1-x}Bi_xMnO_3$  con  $x = 0.12$ . ----- 54

**Fig. 32** Espectro EDS para una cerámica de  $Tb_{1-x}Ba_xMnO_3$  con  $x = 0.13$ . ----- 55

**Fig. 33** Perfil de magnetización  $M$  en función de la temperatura  $T$  (K) con campo  $H=1000$  Oe para  $TbMnO_3$  en el modo enfriado sin campo aplicado (ZFC) y enfriando con campo (FC) desde 2 hasta 100K.----- 56

**Fig. 34** Perfil de magnetización  $M$  en función de la temperatura  $T$  (K) con campo  $H = 1000$  Oe para  $TbMnO_3$  dopado con Sr a diferentes concentraciones.----- 57

**Fig. 35** Perfil de magnetización  $M$  en función de la temperatura  $T$  (K) con campo  $H = 1000$  Oe para  $TbMnO_3$  dopado con Bi a diferentes concentraciones.----- 57

**Fig. 36** Perfil de magnetización  $M$  en función de la temperatura  $T$  (K) con campo  $H=1000$  Oe para  $TbMnO_3$  dopado con Ba a diferentes concentraciones.----- 58

**Fig. 37** Comparación de las curvas de magnetización en función de la temperatura para los diferentes compuestos sintetizados a una misma concentración de dopante,  $x = 0.05$ . ----- 59

**Fig. 38** Patrón de difracción de rayos X para  $TbMnO_3$  dopado con Al al 5 y 7% atómico, las flechas indican el corrimiento y desdoblamiento de ciertos picos de difracción. ---- 61

**Fig. 39** Patrón de difracción de rayos X para  $TbMnO_3$  dopado con Al al 10 y 30% atómico, las flechas indican los picos de difracción que presentan corrimiento.----- 62

**Fig. 40** Resultado del proceso de refinamiento estructural para la muestra de  $Tb_{0.95}Al_{0.05}MnO_3$ . ----- 64

**Fig. 41** Resultado del proceso de refinamiento estructural para la muestra de  $Tb_{0.93}Al_{0.07}MnO_3$ . ----- 65

**Fig. 42** Resultado del proceso de refinamiento estructural para la muestra de  $Tb_{0.9}Al_{0.1}MnO_3$ . ----- 66

**Fig. 43** Resultado del proceso de refinamiento estructural para la muestra de  $Tb_{0.7}Al_{0.3}MnO_3$ . ----- 67

**Fig. 44** Resultado del proceso de refinamiento estructural para la muestra de  $Tb(Mn_{0.95}Al_{0.05})O_3$ . ----- 68

**Fig. 45** Resultado del proceso de refinamiento estructural para la muestra de  $Tb(Mn_{0.9}Al_{0.1})O_3$ . ----- 69

**Fig. 46** Resultado del proceso de refinamiento estructural para la muestra de  $Tb(Mn_{0.7}Al_{0.3})O_3$ . ----- 70

**Fig. 47** Variación de los parámetros de red en  $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$  conforme aumenta la concentración de Al. ----- 71

**Fig. 48** Variación del factor de ortorrombicidad  $|b-a| / |b+a|$  en función del contenido de aluminio (x) en la estructura  $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$ .-----72

**Fig. 49** Volumen de la estructura  $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$  en función de la concentración de aluminio.----- 72

**Fig. 50** Micrografía del  $TbMnO_3$ .----- 73

**Fig. 51** Micrografía del  $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$  con  $x = 0.05$ . ----- 74

**Fig. 52** Micrografía del  $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$  con  $x = 0.07$ . ----- 74

**Fig. 53** Micrografía del  $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$  con  $x = 0.1$ . ----- 75

**Fig. 54** Micrografía del  $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$  con  $x = 0.3$ . ----- 75

**Fig. 55** Espectro EDS para una cerámica de  $TbMnO_3$ . ----- 76

**Fig. 56** Espectro EDS para una cerámica de  $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$  con  $x = 0.05$ . ----- 77

**Fig. 57** Espectro EDS para una cerámica de  $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$  con  $x = 0.07$ . ----- 77

**Fig. 58** Espectro EDS para una cerámica de  $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$  con  $x = 0.1$ .----- 78

**Fig. 59** Espectro EDS para una cerámica de  $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$  con  $x = 0.3$ .----- 78

**Fig. 60** Curvas de magnetización vs. campo magnético aplicado para el material  $TbMnO_3$  a diferentes temperaturas.----- 79

**Fig. 61** Perfil de magnetización  $M$  en función de la temperatura  $T$  (K) para la muestra de  $TbMnO_3$  dopado con  $Al$  a diferentes concentraciones con campo aplicado  $H = 1000$  Oe en modo ZFC. ----- 80

**Fig. 62** Perfil de magnetización en función de la temperatura para  $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$  con  $x = 0.05$  y campo  $H = 50$  Oe en modo sin campo aplicado al enfriar (ZFC).----- 81

**Fig. 63** Perfil de magnetización en función de la temperatura para  $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$  con  $x = 0.05$  y campo  $H = 1000$  Oe en modo sin campo aplicado al enfriar ZFC.----- 82

**Fig. 64** Perfil de magnetización en función de la temperatura para  $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$  con  $x = 0.05$  y campo aplicado  $H = 10\ 000$  Oe en modo aplicando campo al enfriar (FC).- 82

**Fig. 65** Magnetización  $M$  en dependencia de la temperatura  $T$  y el campo aplicado  $H$  en modo ZFC y FC para la muestra  $Tb_{0.9}Al_{0.1}MnO_3$ . ----- 84

**Fig. 66** Gráfica de histéresis magnética para el material  $Tb_{0.95}Al_{0.05}MnO_3$  a diferentes temperaturas. ----- 84

**Fig. 67** Gráfica de histéresis magnética para el material  $Tb_{0.9}Al_{0.1}MnO_3$  a diferentes temperaturas. ----- 85

**Fig. 68** Posible substitución del ion Al en la celda  $TbMnO_3$  y modulación magnética del ion Mn para  $T < T_N$ .----- 87

**Fig. 69** Susceptibilidad molar  $\chi_m$  (cgs) vs. temperatura T para los compuestos  $TbMnO_3$  puro y dopado con Al al aplicar un campo  $H = 1000$  Oe. ----- 88

**Fig. 70** Inverso de la susceptibilidad magnética para el compuesto  $TbMnO_3$  puro y dopado con 10% atómico de Al. Las líneas muestran el ajuste a la ley de Curie-Weiss para altas temperaturas.----- 88

**Fig. 71** Curvas de polarización P en función del campo eléctrico E a diferentes valores máximos de campo aplicado para el compuesto  $TbMnO_3$  a temperatura  $T = 20$  K. ----- 90

**Fig. 72** Curvas de polarización P en función del campo eléctrico E para el compuesto  $TbMnO_3$  para un mismo valor de voltaje aplicado de 3kV a tres diferentes temperaturas. ----- 91

**Fig. 73** Gráfica de polarización P en función del campo eléctrico E para un valor de campo máximo aplicado de 500 Volts en el compuesto  $TbMnO_3$  a temperatura  $T = 44$  K. ----- 91

**Fig. 74** Curvas de polarización P en función del campo eléctrico E a diferentes valores máximos de campo aplicado para el compuesto  $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$  con  $x = 0.05$  a temperatura  $T = 30$  K. ----- 93

**Fig. 75** Curvas de polarización P en función del campo eléctrico E a diferentes valores máximos de campo aplicado para el compuesto  $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$  con  $x = 0.07$  a temperatura  $T = 20$  K. ----- 93

**Fig. 76** Curvas de polarización P en función del campo eléctrico E para el compuesto  $Tb_{.93}Al_{.07}MnO_3$  para un mismo voltaje aplicado de 1.5kV, a tres diferentes temperaturas. ----- 94

**Fig. 77** *Curvas de polarización  $P$  en función del campo eléctrico  $E$  a diferentes valores máximos de campo aplicado para el compuesto  $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$  con  $x = 0.1$  a temperatura  $T = 24$  K. ----- 95*

**Fig. 78** *Curvas de polarización  $P$  en función del campo eléctrico  $E$  a diferentes valores máximos de campo aplicado para el compuesto  $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$  con  $x = 0.3$  a temperatura  $25$  K. ----- 95*



## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1</b> <i>Propiedades físicas relevantes de algunos compuestos con estructura tipo perovskitas.</i> -----	9
<b>Tabla 2.</b> <i>Unidades magnéticas en el sistema SI.</i> -----	11
<b>Tabla 3.</b> <i>Unidades magnéticas en el sistema cgs.</i> -----	12
<b>Tabla 4</b> <i>Factores de conversión entre sistemas.</i> -----	12
<b>Tabla 5.</b> <i>Susceptibilidad molar en el sistema cgs para algunos elementos y compuestos inorgánicos.</i> -----	14
<b>Tabla 6.</b> <i>Densidades obtenidas para las muestras dopadas con Sr, Bi y Ba.</i> -----	50
<b>Tabla 7.</b> <i>Densidades obtenidas para las muestras de TbMnO<sub>3</sub> dopado con Al.</i> -----	60
<b>Tabla 8.</b> <i>Parámetros refinados para el Tb<sub>0,95</sub>Al<sub>0,05</sub>MnO<sub>3</sub> en la fase ortorrómbica con grupo espacial Pbnm.</i> -----	64
<b>Tabla 9.</b> <i>Parámetros refinados para el Tb<sub>0,93</sub>Al<sub>0,07</sub>MnO<sub>3</sub> en la fase ortorrómbica con grupo espacial Pbnm.</i> -----	65
<b>Tabla 10.</b> <i>Parámetros refinados para el Tb<sub>0,9</sub>Al<sub>0,1</sub>MnO<sub>3</sub> en la fase ortorrómbica con grupo espacial Pbnm.</i> -----	66
<b>Tabla 11.</b> <i>Parámetros refinados para el Tb<sub>0,7</sub>Al<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub> en la fase ortorrómbica con grupo espacial Pbnm.</i> -----	67
<b>Tabla 12.</b> <i>Parámetros refinados para el Tb(Mn<sub>0,95</sub>Al<sub>0,05</sub>)O<sub>3</sub> en la fase ortorrómbica con grupo espacial Pbnm.</i> -----	68
<b>Tabla 13.</b> <i>Parámetros refinados para el Tb(Mn<sub>0,9</sub>Al<sub>0,1</sub>)O<sub>3</sub> en la fase ortorrómbica con grupo espacial Pbnm.</i> -----	69
<b>Tabla 14.</b> <i>Electronegatividad y radio iónico para los elementos Tb, Al, Mn y O.</i> -----	71
<b>Tabla 15.</b> <i>Parámetros de magnetización para el compuesto Tb<sub>0,95</sub>Al<sub>0,05</sub>MnO<sub>3</sub>.</i> -----	85
<b>Tabla 16.</b> <i>Parámetros de magnetización para el compuesto Tb<sub>0,9</sub>Al<sub>0,1</sub>MnO<sub>3</sub>.</i> -----	86
<b>Tabla 17.</b> <i>Magnetones efectivos obtenidos para TbMnO<sub>3</sub> puro y dopado con 10% de Al.</i> -----	89
<b>Tabla 18.</b> <i>Magnetones efectivos calculados para varios elementos.</i> -----	89
<b>Tabla 19</b> <i>Valores típicos de resistividad de varios materiales a 23°C.</i> -----	92

# I. INTRODUCCION

En los últimos años ha habido gran actividad en el estudio de los materiales magnéticos. Cada día se desarrollan avances a escalas nanométricas y atómicas, y las técnicas de caracterización revelan que los nuevos materiales magnéticos poseen fenómenos fascinantes. Hoy, la ciencia y la tecnología del magnetismo experimenta un renacimiento, derivado tanto de la necesidad de entender la nueva física, como de la demanda de mejores materiales por parte de la industria.

La posibilidad de acoplar las propiedades ferromagnéticas y ferroeléctricas en una misma fase estructural, como en los materiales multiferroicos, permite un grado más de libertad en el desempeño de dispositivos, tales como actuadores, transductores, dispositivos de almacenamiento incluyendo elementos de memoria de estado múltiple, en los cuales la información puede ser almacenada de forma eléctrica ó magnética, ó medios de memoria donde la información se puede modificar, por ejemplo, escribir eléctricamente (magnéticamente) y leer magnéticamente (eléctricamente).

En años recientes ha resurgido el interés de la investigación en los materiales multiferroicos. Los estudios se han enfocado en las manganitas con tierras raras, ya que en ellos se ha encontrado un fuerte acoplamiento entre parámetros magnéticos y ordenamiento estructural. El material  $TbMnO_3$  ha salido a la luz por su potencial aplicación en nuevos dispositivos magnetoeléctricos y magnetocapacitivos; su estudio va desde monocristales [1]-[3], nanopartículas [4] hasta muestras policristalinas [5].

## 1.1. *Antecedentes.*

Los materiales con estructura tipo perovskita (compuestos con fórmula general  $ABX_3$ , como se muestra en la figura 1) con metales de transición como las manganitas ( $RMnO_3$ , donde  $R$  = metal ó tierra rara) son materiales con una gran variedad de propiedades físicas muy atractivas desde el punto de vista tecnológico. En la década de los 90's se descubrió que algunas manganitas presentaban el efecto de magnetoresistencia gigante [6], es decir que su resistencia eléctrica cambiaba varios órdenes de magnitud con la aplicación de un campo magnético externo. Actualmente existen materiales en los que este efecto es tan grande que se le denomina magnetoresistencia "colosal". Además de la

magneto-resistencia, otras propiedades interesantes y aplicables de las manganitas son el termocromismo (cambio de color con temperatura) [7], la ferroelectricidad (materiales con polarización espontánea cuya dirección es invertible con campo eléctrico) [8], el ferromagnetismo, la superconductividad [9]-[12] y en otros casos se usan como pigmentos [13].

Pierre Curie [14] fue el primero en sugerir que podría existir el efecto magnetoeléctrico, es decir la inducción de magnetización por medio de un campo eléctrico y la inducción de polarización eléctrica por medio de un campo magnético. Es evidente que para que esto fuera posible tendrían que existir materiales en los que la ferroelectricidad y el ferromagnetismo coexistieran en la misma sustancia. El primer material ferromagnético-ferroeléctrico que se descubrió fue la boracita yodo-níquel  $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$  [15]. Ésta fue seguida por la síntesis de muchas boracitas multiferroicas, todas con estructura compleja, con muchos átomos por fórmula unidad, y más de una fórmula unidad por celda. La boracita yodo-níquel puede ser pensada como la “sal de Rochelle” de los ferroeléctricos, invaluable por la demostración del concepto, pero improbable para futuras aplicaciones ó para el entendimiento del fenómeno.

La investigación de otros materiales ferromagnéticos ferroeléctricos comienza en Rusia en la década de los 1950's, con el reemplazamiento de algunos cationes B con capas  $d^0$  en materiales perovskitas ferroeléctricas por cationes magnéticos con capas  $d^n$  [16]. El primer material sintético ferromagnético-ferroeléctrico,  $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3 - x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ , fue producido a principios de los 1960's [17]. En éste, los iones  $\text{Mn}^{+2}$  y  $\text{W}^{+6}$  son diamagnéticos y causan la ferroelectricidad, mientras que los iones  $\text{Fe}^{+3}$  con capas  $d^5$  son los responsables del ordenamiento magnético. Otros ejemplos incluyen  $\text{Pb}_2(\text{CoW})\text{O}_6$  [18] el cual es ferroeléctrico y ferromagnético,  $\text{Pb}_2(\text{FeTa})\text{O}_6$  [19-20] con un débil ferromagnetismo por debajo de los  $\sim 10\text{K}$ . Como resultado de la dilución de iones magnéticos, todos estos materiales tienden a presentar bajas temperaturas de ordenamiento ferromagnético ( $T_c$ ) o antiferromagnético ( $T_N$ ).

Posteriormente, a partir de la década de los años 60, habiéndose descubierto materiales que efectivamente presentaban este efecto, muchos grupos de investigación se dedicaron al estudio y aplicación de estos materiales [21].

El  $\text{TbMnO}_3$  recientemente investigado, en monocristal (2003) muestra un ordenamiento antiferromagnético por debajo de los 41 K y una polarización espontánea alrededor de los 27 K [1]. El estudio del material en muestras policristalinas (2006) revela un ordenamiento antiferromagnético cerca de los 10 K y un comportamiento de conducción electrónica tipo semiconductor dentro del rango medible de temperatura (de 300 a 150K) [5]. En nanopartículas (2006) las propiedades magnéticas y dieléctricas dependen significativamente de la temperatura de calcinación. Nanopartículas calcinadas a  $800^\circ\text{C}$  muestran las mismas propiedades que el  $\text{TbMnO}_3$  monofásico (las mismas características magnéticas y dieléctricas a 7, 27 y 41 K), mientras que las calcinadas a  $900^\circ\text{C}$  presentan una capa superficial deficiente de Tb, disminuyendo la constante dieléctrica [4]. Aunque las propiedades magnéticas y ferroeléctricas son interesantes en el  $\text{TbMnO}_3$  debido a las bajas temperaturas de transición, este material todavía se encuentra lejano para aplicaciones en tecnología.

## **1.2. Objetivo.**

El objetivo central de este trabajo de investigación es la síntesis y el estudio de las propiedades ferroicas de manganitas en bulto policristalino ( $\text{TbMnO}_3$ ) puro e impurificado con otros elementos. Inicialmente se sintetizaron muestras cerámicas (policristalinas) de la manganita pura y se estudiaron las propiedades ferroeléctricas y magnéticas a bajas temperaturas ya que los efectos interesantes (aparición de una polarización espontánea y un ordenamiento antiferromagnético) en monocristales se observan a partir de los 41K. Posteriormente se sintetizaron muestras dopadas, en las que se substituyó parcialmente el catión Tb por varios elementos: Sr, Bi, Ba y Al, con el fin de aumentar las temperaturas de transición para que en el futuro pudiese ser aplicado en la tecnología y de esta manera utilizar el refrigerador de ciclo cerrado para los estudios del material a bajas temperaturas sin tener que recurrir a técnicas criogénicas más sofisticadas. A partir del estudio del efecto de los dopantes en las propiedades ferroeléctricas y magnéticas en tales muestras, se enfocó principalmente esta investigación en el estudio del  $\text{TbMnO}_3$  dopado con Al a diferentes concentraciones. Los objetivos específicos que se plantearon fueron los siguientes:

- Obtener TbMnO<sub>3</sub> policristalino mediante el método convencional de síntesis al estado sólido.
- Estudiar y caracterizar las propiedades estructurales y composicionales del TbMnO<sub>3</sub> puro y dopado.
- El estudio de las propiedades eléctricas y magnéticas del TbMnO<sub>3</sub> puro.
- Estudiar el efecto del dopante en la magnetización y polarización ferroeléctrica.

Las muestras fueron sintetizadas mediante el método de reacción al estado sólido, obteniéndose compuestos de una sola fase. Con el fin de saber cómo se estaba modificando la estructura conforme se aumentaba la cantidad de dopante, se realizaron procesos de refinamiento Rietveld mostrando la posibilidad de que el Al substituya al Tb en la estructura. Los análisis de SEM manifestaron la gran porosidad de las muestras con tamaños de grano de  $\sim 1$  hasta  $\sim 10\mu\text{m}$ . La caracterización de las propiedades magnéticas se llevo a cabo con un magnetómetro SQUID la cuales mostraron la presencia de una fase antiferromagnética para el compuesto sin dopar, y un ordenamiento ferromagnético débil coexistiendo con antiferromagnetismo para las muestras dopadas con Al. La temperatura de Curie se encontró alrededor de los 30K El ordenamiento magnético se atribuye principalmente a los iones Tb<sup>+3</sup>. Las propiedades dieléctricas que fueron medidas con un sistema de enfriamiento Cryodine en conjunto con el sistema de adquisición de datos Precision LC, mostraron el comportamiento de un dieléctrico con altas pérdidas. Las medidas magnéticas comprueban la existencia de un ordenamiento magnético, aunque las medidas dieléctricas no fueron suficientes para establecer la existencia de un ordenamiento ferroeléctrico.

Esta tesis se conformada de la siguiente manera: En el capítulo I se da la introducción al tema que se investiga en esta tesis. El capítulo II muestras algunos conceptos básicos para el entendimiento de este trabajo, como lo son los materiales con estructura tipo perovskita, los tipos de materiales, el concepto de capacitancia y dieléctricos y una visión sobre química de defectos. En el capítulo III se explican todas las técnicas experimentales básicas utilizadas en éste trabajo de investigación, se describen el método de obtención de muestras, las técnicas de difracción de rayos X,

microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de energía dispersada (EDS), y los sistemas de medición de propiedades magnéticas (magnetómetro SQUID) y eléctricas ('dedo frío'). Los resultados y discusión se abordan en el capítulo IV, los cuales se estructuraron en 2 partes: resultados preliminares del  $\text{TbMnO}_3$  dopado con Bi, Sr y Ba, y resultados del compuesto  $\text{TbMnO}_3$  dopado con Al. Finalmente en el capítulo V se exponen las conclusiones de este trabajo.

Cabe señalar que de éste trabajo se deriva el artículo titulado "Magnetic properties of multiferroic  $\text{TbMnO}_3$  doped with Al" (adjunto) mandado a la revista *Physica Status Solidi (c)*. Esta investigación abre las puertas para en el futuro, continuar el estudio del  $\text{TbMnO}_3$  dopado con Al a diferentes concentraciones y, posteriormente, para una segunda etapa de investigación, en películas delgadas.

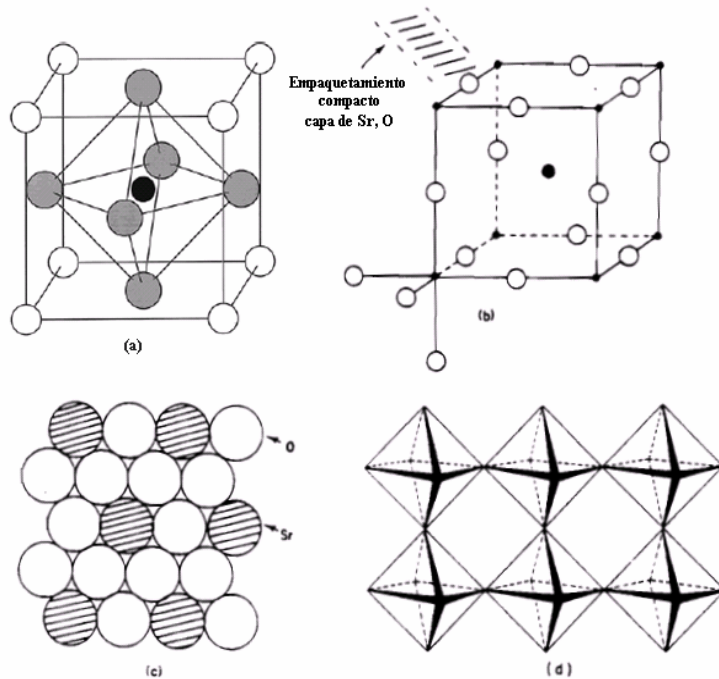
## II. CONCEPTOS BÁSICOS

### 2.1 El Mundo de los Materiales Tipo Perovskitas.

El desarrollo de la tecnología en el mundo actual exige una constante demanda de nuevos materiales con nuevas o mejores propiedades. La estructura perovskita es muy importante en materiales para la aplicación y desarrollo de nuevos dispositivos.

#### 2.1.1 Descripción de la estructura perovskita y cómo puede ser afectada estructuralmente.

En el caso ideal, la composición atómica de la perovskita puede ser expresada como  $ABX_3$ . El catión A y el anión X forman un arreglo de empaquetamiento compacto. Por otra parte, el catión B se encuentra en los sitios octaédricos creados por los aniones X de átomos subsecuentes. Cuando se tiene empaquetamiento cúbico de los átomos, también se puede considerar como una estructura de un cuadrado con las esquinas compartiendo un octaedro  $BX_6$  y con el catión A localizado en los intersticios rodeado por 8 octaedros resultando un poliedro  $AX_{12}$ . En la Fig. 1 se muestran estos modelos.



**Fig. 1** Estructura perovskita ( $ABO_3$ ) del  $SrTiO_3$ , (a) El catión pequeño B (en negro) se encuentra en el centro de un octaedro de aniones de oxígenos (en gris). Los cationes grandes A (en blanco) ocupan las esquinas de la celda unidad proyección del eje C, (b) proyección en perspectiva, (c) empaquetamiento compacto, (d) Octaedros compartiendo esquinas.

Esta estructura se ha encontrado en compuestos donde el ion X es  $O^{-2}$ ,  $S^{-2}$ ,  $F^{-}$ ,  $Cl^{-}$  y  $Br^{-}$ , siendo los óxidos ( $ABO_3$ ) los más abundantes. Para éstos se pueden establecer ciertos requisitos para los cationes:

- La carga positiva de los cationes debe equilibrar la carga negativa de los aniones.
- Para llenar el empaquetamiento compacto, el anión X y el catión A deben ser de tamaño similar. Existen compuestos tipo perovskita con elementos alcalinos, alcalinotérreos, tierras raras y los principales elementos pesados  $Bi^{+3}$ ,  $Pb^{+2}$  y  $Tl^{+}$ .
- Si se consideran como esferas duras, el requisito para el radio del ión B ( $R_B$ ) comparado con el radio del ión X ( $R_X$ ) debe ser  $R_B = 0.414R_X$  para llenar los espacios octaédricos vacíos.

Estos requisitos se cumplen perfectamente para el caso de la estructura perovskita con simetría cúbica como el  $SrTiO_3$ . En esta perovskita ideal la longitud de los enlaces se relacionan con las dimensiones de la celda unitaria,  $a$ , por:

$$a = \sqrt{2}(R_A + R_X) = 2(R_B + R_X).$$

La razón de las dos expresiones está dada como el *factor de tolerancia*, 't',

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)}.$$

En el caso de la perovskita ideal  $t = 1$ . En la práctica, existe cierta flexibilidad en la longitud de los enlaces y usualmente se forma una perovskita cúbica con  $t$  en el intervalo de  $0.9 < t < 1.0$ ; mientras que para valores mayores de 1 indica la formación de una variante hexagonal compartiendo caras con octaedros  $BX_6$ .

Cuando el catión A es más pequeño que en el caso ideal, situado en la capa de empaquetamiento compacto (ver figura 1c), el factor de tolerancia va a ser menor que 1. En este caso el catión A relaja una parte de los aniones X que lo rodean y como consecuencia, los octaedros  $BX_6$  se inclinan para llenar el espacio, como en el compuesto  $TbMnO_3$ , provocando que la perovskita se distorsione de cúbica a ortorrómbica.

Variantes hexagonales de la estructura perovskita se forman debido a la inserción de un ión A de gran tamaño o un ión B muy pequeño, dando como consecuencia una contracción de los octaedros  $BX_6$ . Como resultado del compartimiento de las caras, se



forman cavidades donde los iones A se ajustan mejor; un ejemplo de esto es el compuesto  $\text{BaNiO}_3$ . Existen muchos compuestos con diferentes secuencias de empaquetamiento cúbico y hexagonal.

Otro factor que influye en disminuir la simetría del sistema comparado con el cúbico, involucra efectos Jahn-Teller (se da en sistemas en los que hay varios niveles de energía degenerados y no igualmente ocupados, predice que el sistema experimentará una distorsión, de forma que algunos de estos niveles se estabilizarán y otros se desestabilizarán). Este efecto se da en compuestos que involucran iones que tienen orbitales con un número impar de electrones; este incluye compuestos  $\text{ABO}_3$  donde B es de alto espín como  $\text{Mn}^{+3}$ ,  $\text{Cr}^{+2}$  y  $\text{Fe}^{+4}$ , bajo espín como  $\text{Ni}^{+3}$  y  $\text{Cu}^{+2}$ . Por ejemplo en el  $\text{LnMnO}_3$ , el  $\text{Mn}^{+3}$  en coordinación octaédrica causa elongación del poliedro  $\text{MnO}_6$ .

### ***2.1.2 Propiedades físicas de las perovskitas y su posible aplicación.***

El trabajo científico se ha enfocado en las perovskitas con óxidos. El interés principal en este tipo de compuestos es el octaedro  $\text{BO}_6$ . Esto es debido a que en la mayor parte de los compuestos, el ion A es un elemento alcalino, alcalinotérreo ó tierra rara y estas especies no contribuyen a los estados electrónicos que rigen las propiedades magnéticas y de transporte electrónico. Además, se puede decir que en la mayor parte de las perovskitas  $\text{ABO}_3$  el ión A actúa como un ión espectador. Por ejemplo las propiedades de conducción pueden ser explicadas en términos de la configuración electrónica del ión B. El  $\text{SrTiO}_3$  con iones  $\text{Ti}^{+4}$  ( $d^0$ ) es un aislante debido a que no tiene electrones libres en la banda de conducción en contraste con  $\text{LaNiO}_3$  ( $\text{Ni}^{3+}$   $d^7$ ) y  $\text{LaCuO}_3$  ( $\text{Cu}^{3+}$   $d^8$ ) cuyas capas  $d$  se encuentran parcialmente llenas lo cual contribuye a la presencia de ordenamiento magnético y propiedades de transporte electrónico. En la Tabla 1 se muestran materiales con propiedades interesantes y estructura perovskita o relacionados con ésta. La explicación de las propiedades encontradas en éstos se discuten posteriormente.

**Tabla 1** *Propiedades físicas relevantes de algunos compuestos con estructura tipo perovskita.*

Composición	Propiedad Física	Aplicación presente o posible.
CaTiO <sub>3</sub>	Dieléctrico	Capacitores
BaTiO <sub>3</sub>	Ferroeléctrico	Memorias de computadora no volátiles
PbZr <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> O <sub>3</sub>	Piezoeléctrico	Ultrasonido y sensors
Ba <sub>1-x</sub> La <sub>x</sub> TiO <sub>3</sub>	Semiconductor	Diodos
LnCoO <sub>3-x</sub> (Ln=Lantánido)	Conductor mezclado iónico y electrónico	Membranas de difusión de gas
BaInO <sub>2.5</sub>	Conductor iónico	Electrolito en celdas de combustible de óxidos sólidos
AMnO <sub>3-x</sub> (A=Alcalino, alcali-notérreo, tierra rara)	Magnetoresistencia gigante	Lector de cabezas en discos duros
La <sub>2-x</sub> Ba <sub>x</sub> CuO <sub>4</sub>	Superconductor	Detectores de señales magnéticas

El compuesto BaTiO<sub>3</sub> es un ferroeléctrico. Este comportamiento se puede explicar en términos del factor  $t$ . Para este compuesto  $t = 1.06$  debido a que el ion Ti<sup>+4</sup> es ligeramente más pequeño para los espacios octaedrales. Por debajo de cierta temperatura, éste se relajara hacia 5 oxígenos en el octaedro, pasando a un estado de menor simetría. Los iones vecinos de Ti<sup>+4</sup> también experimentarán desplazamientos similares y en consecuencia aparecerá una polarización espontánea resultado de la formación de un dipolo eléctrico permanente.

La conducción por medio de iones de oxígeno es una propiedad importante en aplicaciones como celdas de combustible y membranas permeables al oxígeno. El compuesto BaInO<sub>2.5</sub>, por ejemplo, con estructura relacionada a la perovskita muestra un comportamiento interesante en este campo. Este material contiene vacancias de oxígeno ordenadas, importantes para esta propiedad específica. El mecanismo de transporte de oxígeno es por medio del intercambio de vacancias. Además para alta conductividad se requiere que las vacancias estén desordenadas.

En 1986 se encontró que los cupratos con estructura relacionada a la perovskita son superconductores a altas temperaturas (mayores a las encontradas hasta esa época). El primero en descubrirse fue el  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ . Además de la resistencia cero del estado superconductor se incluye el efecto de diamagnetismo perfecto (ocurre el efecto Meissner que consiste en que el campo magnético en el interior del material se anula completamente). Por esta propiedad los superconductores de alta temperatura pueden ser usados como detectores de señales magnéticas en los llamados dispositivos superconductores de interferencia cuántica SQUIDs (Superconducting Quantum Interference Devices). Actualmente las aplicaciones más importantes de estos dispositivos se desarrollan en la medicina, como tomografías por resonancia magnética.

## 2.2 Magnetismo y Definiciones Básicas.

El magnetismo es uno de los fenómenos más antiguos en la historia de la naturaleza. La manifestación más directa del magnetismo es la fuerza de atracción o repulsión entre dos materiales. Aunque éste fenómeno se ha conocido durante cientos de años, los principios y mecanismos que lo explican son complejos y su entendimiento ha sido revelado hasta tiempos relativamente recientes.

Los materiales magnéticos pueden ser magnetizados hasta cierto grado, por un campo magnético. Sus propiedades magnéticas se clasifican siguiendo distintos criterios. Una propiedad importante para la caracterización magnética de materiales es la susceptibilidad magnética,  $\chi$ , definida como:

$$\chi = M/H$$

donde  $\mathbf{M}$  es la magnetización, y  $\mathbf{H}$  es el campo magnético aplicado.

Algunas definiciones, unidades y factores de conversión de parámetros magnéticos importantes se presentan en las Tablas 2, 3 y 4. [22]

**Tabla 2.** Unidades magnéticas en el sistema SI.

Parámetro	Definición y unidades
$H$	Intensidad del campo magnético. Unidad: Ampere por metro, A/m. Un campo de 1 A/m es producido por un solenoide de longitud infinita con $n$ vueltas por metro de alambre, conduciendo una corriente de $1/n$ , A.
$M$	Magnetización; definida como el momento magnético por unidad de volumen. Unidad: A/m. (SI-Sommerfeld)
$I$	Intensidad de la magnetización; misma definición, pero $I = \mu_0 M$ , donde $\mu_0$ es la permeabilidad del espacio vacío, $4\pi \times 10^{-7}$ H/m; entonces $I$ tiene unidades de Tesla, T, ó weber/m <sup>2</sup> (Wb/m <sup>2</sup> ). (SI-Kennelly)
$B$	Inducción magnética. Unidad: T (Wb/m <sup>2</sup> ). Una inducción magnética de 1 T genera una fuerza de 1 N/m en un conductor portando una corriente de 1 A, perpendicular a la dirección de la inducción.
Ecuación básica:	$B = \mu_0(H + M)$ (Kennelly, es el de uso frecuente)
$\Phi$	Flujo magnético: $\Phi = BA$ , donde $A$ = área de la sección transversal. Unidad: Wb.
$\chi$	Susceptibilidad magnética; $\chi = M/H$ . Sin dimensiones porque $M$ y $H$ están dadas en A/m.
$\mu$	Permeabilidad magnética, $B/H$ . Unidad: H/m (Henry/m).
$\mu_r$	Permeabilidad relativa, $\mu/\mu_0$ . Sin dimensiones. $\mu_r = 1 + \chi$

**Tabla 3. Unidades magnéticas en el sistema cgs.**

Parámetro	Definición y unidades
$H$	Intensidad del campo magnético. Unidad: oersted (Oe). Un campo de 1 Oe ejerce una fuerza de 1 dina en un polo unitario. (El sistema cgs se basa en polos magnéticos.)
$M$	Magnetización; Momento magnético por unidad de volumen; erg/Oe cm <sup>3</sup> ó emu/cm <sup>3</sup> (“emu”= unidades electromagnéticas = erg/Oe). Cuando la magnetización es expresada como $4\pi M$ , la unidad es el gauss (G).
$\sigma$	Magnetización específica, $\sigma = M/\rho$ , donde $\rho$ = densidad en g/cm <sup>3</sup> . La unidad de $\sigma$ es emu/g.
$B$	Inducción magnética; gauss (G)
Ecuación básica:	$B = H + 4\pi M$
$\Phi$	Flujo magnético: $\Phi = BA$ , donde $A$ = área de la sección transversal en cm <sup>2</sup> . La unidad de $\Phi$ es el Maxwell.
$\chi$	Susceptibilidad magnética; $\chi = M/H$ . Unidad: emu/Oe cm <sup>3</sup> .
$\chi_{mas}$	Susceptibilidad másica, $\chi/\rho$ . Unidad: emu/Oe g.
$\chi_m$	Susceptibilidad molar, $\chi_{mas}W$ , donde $W$ es el peso molecular. Unidad: emu/Oe g mol.
$\mu$	Permeabilidad magnética, $B/H$ . Sin dimensiones; además, como $\mu_o = 1$ en el sistema cgs, $\mu$ tiene el mismo valor que la permeabilidad relativa, $\mu_r$ , en el sistema SI. En el sistema cgs, la permeabilidad y la susceptibilidad están relacionadas por: $\mu = 1 + 4\pi\chi$ .

**Tabla 4 Factores de conversión entre sistemas.**

Intensidad del Campo, $H$	1 Oe = 1000/4 $\pi$ [A/m] = 79.577 A/m
Magnetización, $M$	1 emu/cm <sup>3</sup> = 1000 A/m
Intensidad de la magnetización, $I$	1 emu/cm <sup>3</sup> = 12.57 x 10 <sup>-4</sup> T
Magnetización $4\pi M$ (cgs) $\rightarrow I$ (SI)	1 G = 10 <sup>-4</sup> T
Inducción, $B$	1 G = 10 <sup>-4</sup> T
Flujo magnético, $\Phi$	1 maxwell = 10 <sup>-8</sup> Wb
Permeabilidad $\mu$ (cgs) $\rightarrow \mu_r$ (SI)	$\mu = \mu_r$ (las dos sin dimensiones)
Producto energía, $(BH)_{max}$	MGOe = 7.958 kJ/m <sup>3</sup>
Constante anisotrópica, $K_1$	erg/cm <sup>3</sup> = 10 <sup>-1</sup> J/m <sup>3</sup>
Energía de la pared de dominio, $\gamma_w$	erg/cm <sup>2</sup> = 10 <sup>-3</sup> J/m <sup>2</sup>

Los momentos magnéticos tienden a alinearse en la misma dirección que el campo aplicado porque una configuración paralela lleva a disminuir la energía magnética:

$$E_p = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} = -|\boldsymbol{\mu}| |\mathbf{H}| \cos \theta,$$

donde  $\mu$  es el momento magnético,  $\theta$  es el ángulo entre  $\mu$  y el campo aplicado y  $E_p$  es la energía potencial magnética.

Cuando un material es expuesto a un campo magnético  $\mathbf{H}$ , una magnetización (momento magnético ‘m’ por unidad de volumen ‘V’)  $\mathbf{M}$  es inducida en el material la cual esta relacionada con  $\mathbf{H}$  por  $\mathbf{M} = \kappa \mathbf{H}$ , donde  $\kappa$  es llamada la susceptibilidad volumétrica. Aquí  $\mathbf{H}$  y  $\mathbf{M}$  tienen las mismas dimensiones (en el sistema SI),  $\kappa$  no tiene unidades (es válido tanto en el sistema cgs como en el SI). Un parámetro más útil es la susceptibilidad molar  $\chi_m$ , definida como:

$$\chi_m = \kappa V_m = \kappa W/\rho,$$

donde  $V_m$  es el volumen molar de la sustancia,  $W$  es la masa (ó peso) molar, y  $\rho$  es la densidad. Cuando se usa el sistema cgs, las unidades acostumbradas para  $\chi_m$  son  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ; y las correspondientes unidades en el SI son  $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ :

$$\chi_{\text{cgs}} = \chi_{\text{SI}}/4\pi.$$

En el sistema cgs:

$$\mathbf{M} = \frac{m}{V} \left[ \frac{\text{emu}}{\text{cm}^3} \right] \quad V = \frac{\text{masa}}{\rho} \left[ \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3} \right] \quad \chi = \frac{\mathbf{M}}{\mathbf{H}} = \frac{m}{V H} = \frac{m \rho}{\text{masa } H} \left[ \frac{\text{emu}}{\text{Oe cm}^3} \right].$$

En el sistema de unidades SI se usa indistintamente  $\kappa = \chi$ , pero en el sistema de unidades cgs  $\kappa$  es numéricamente igual a  $\chi_{\text{cgs}}$  (es decir sin unidades), que en este texto se va a denotar como  $\kappa_{\text{cgs}}$  la cual no es numéricamente igual a  $\kappa$  del SI, difieren por  $4\pi$  ( $\kappa = \kappa_{\text{cgs}} 4\pi$ ).

La tabla 5 muestra los valores de  $\chi_m$  para algunos elementos y compuestos inorgánicos. Todos los valores están dados a temperatura ambiente nominal (285 a 300K). La susceptibilidad molar esta dada en unidades apropiadas al sistema cgs. [23]

**Tabla 5.** Susceptibilidad molar en el sistema cgs para algunos elementos y compuestos inorgánicos.

Nombre	Fórmula	$\chi_m/10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
Aluminio	Al	+16.5
Óxido de Aluminio	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-37
Carbonato de Bario	BaCO <sub>3</sub>	-58.9
Óxido de Bismuto	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-83
Gadolinio (350K)	Gd	+185000
Manganeso	Mn	+511
Óxido de Manganeso (IV)	MnO <sub>2</sub>	+2280
Óxido de Estroncio	SrO	-35
Terbio	Tb	+170000
Óxido de Terbio	Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+78340

Los materiales magnéticos también se caracterizan por su permeabilidad  $\mu$  que es la relación entre la inducción magnética y el campo magnético dentro del material:

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} \quad \mu = \mu_r \mu_0 = \mu_0 (1 + \chi),$$

donde  $\mu_r$  es la permeabilidad relativa y  $\chi$  es la susceptibilidad magnética del material.

Los sólidos cristalinos debido al ordenamiento magnético se pueden clasificar en diamagnéticos, paramagnéticos y ferromagnéticos. El ordenamiento magnético se basa en la reacción de la sustancia ante la presencia de un campo magnético externo y su respuesta a la temperatura.

### 2.2.1 Ordenamiento magnético en sólidos cristalinos.

#### i) Diamagnetismo.

El diamagnetismo es un efecto universal porque se basa en la interacción entre el campo aplicado y los electrones móviles del material; todos los átomos contienen electrones que se mueven libremente en sus orbitales y cuando se aplica un campo magnético externo se induce una corriente superpuesta cuyo efecto magnético es opuesto al campo aplicado. Todos los átomos y moléculas tienen contribuciones al magnetismo

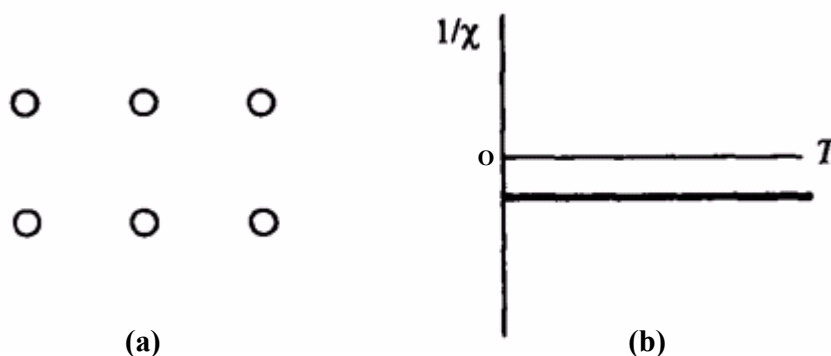
de origen diamagnético debido a la circulación de electrones inducida por un campo magnético externo.

Las principales características del diamagnetismo son:

- Los materiales diamagnéticos se magnetizan débilmente en sentido opuesto al campo magnético aplicado. Resulta así una fuerza de repulsión sobre el cuerpo respecto del campo aplicado.
- La susceptibilidad magnética es negativa y pequeña y la permeabilidad relativa es ligeramente menor que 1.
- Los materiales diamagnéticos no tienen momentos magnéticos intrínsecos (Fig. 2a).

La susceptibilidad negativa resulta de la ley de Lenz: el cambio producido por un campo externo sobre corrientes electrónicas inducen una fuerza electromagnética (fem) que se opone al campo. Los compuestos orgánicos son, generalmente, diamagnéticos. Los valores típicos de susceptibilidad para materiales diamagnéticos están en el intervalo de  $-1 \times 10^{-7}$  a  $-2 \times 10^{-6}$ . Los superconductores son diamagnetos perfectos, con  $\chi = -1$  (SI). Algunos ejemplos de materiales diamagnéticos son el cobre y el helio.

La susceptibilidad en un material diamagnético resulta con un valor pequeño, negativo y constante en función de la temperatura como se muestra en la Fig. 2b.



**Fig. 2** En un material diamagnético: (a) Los átomos no poseen momentos magnéticos intrínsecos, (b) Inverso de la susceptibilidad dependiente de la temperatura.

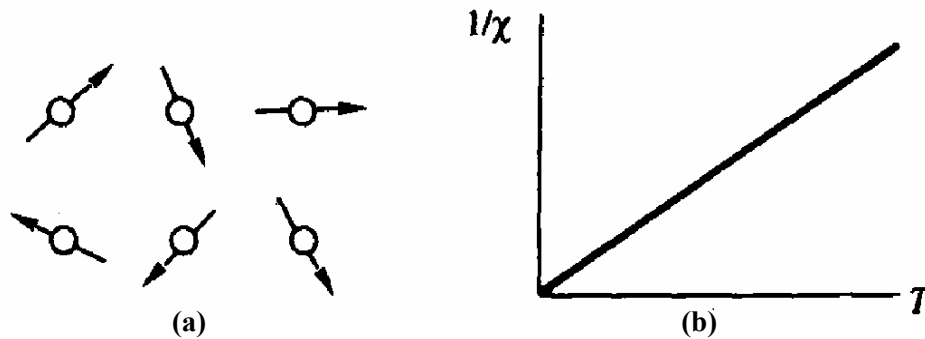


### ii) Paramagnetismo.

Los materiales paramagnéticos se caracterizan por poseer átomos con un momento magnético neto (Fig. 3a) que tienden a alinearse paralelo a un campo aplicado. Las características esenciales del paramagnetismo son:

- Los materiales paramagnéticos se magnetizan débilmente en el mismo sentido que el campo magnético aplicado.
- La susceptibilidad magnética es positiva y pequeña y la permeabilidad relativa es entonces ligeramente mayor que 1.
- La intensidad de la respuesta magnética ante la presencia de un campo magnético es muy pequeña, y difícil de detectar excepto a temperaturas extremadamente bajas o campos aplicados muy intensos.

Los materiales paramagnéticos muestran una relación lineal de la susceptibilidad respecto a la temperatura:



**Fig. 3** En un material paramagnético: (a) Los átomos poseen momentos magnéticos intrínsecos que tienden a alinearse al azar, (b) Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura.

Los paramagnetos poseen momentos magnéticos intrínsecos; un campo aplicado tiende a alinearlos, pero la agitación térmica promueve arreglos al azar.

La teoría clásica del paramagnetismo fue desarrollada por Langevin (1905) basada en la reducción de la energía magnética, y una función de distribución de la forma de Boltzmann  $e^{-E_p/k_B T}$ , donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $E_p$  es la energía potencial y  $T$  es la temperatura.

De la función de Langevin<sup>[24]</sup> resulta la Ley de Curie:

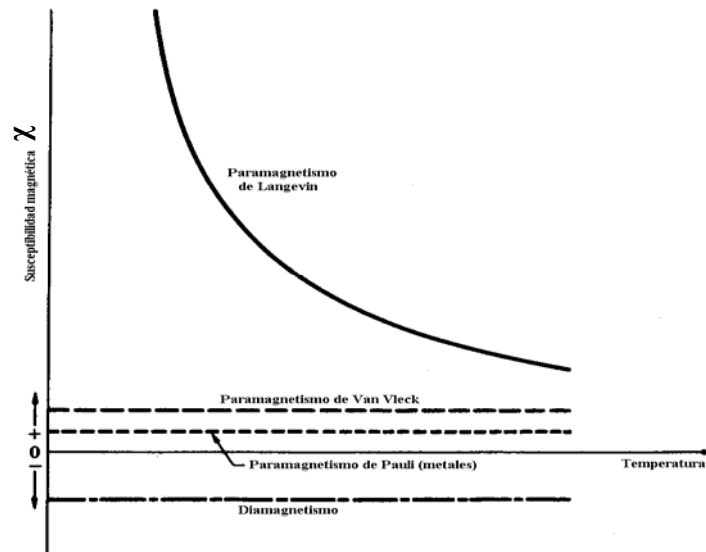
$$\chi = N\mu^2/3k_B T = C/T,$$

donde C, la constante de Curie, es  $N\mu^2/3k$ , N es el numero de átomos por unidad de volumen y  $\mu$  es el momento atómico magnético. La Fig. 6a muestra la gráfica de esta ecuación.

La teoría clásica del electrón libre describe en forma insatisfactoria la susceptibilidad magnética de los electrones de conducción. En la mayoría de los casos, los espines de los electrones de conducción en un metal no tienen la posibilidad de alinearse cuando un campo es aplicado porque los orbitales en el gas de Fermi con espines paralelos ya están ocupados. Pauli demostró en estos casos que la magnetización es independiente de la temperatura. Algunos metales, conocidos como paramagnetos de Pauli, muestran una susceptibilidad pequeña, positiva y constante.

El paramagnetismo de Van Vleck considera un sistema atómico o molecular el cual no tiene momento magnético en el estado base  $0$  pero si es perturbado o excitado a un estado  $s$ , puede mostrar una susceptibilidad magnética independiente de la temperatura. Estos tipos de susceptibilidades magnéticas observadas en sustancias diamagnéticas y paramagnéticas se muestran en la Fig. 4. [24]

Algunos ejemplos de materiales paramagnéticos son aluminio, platino, manganeso y sodio.

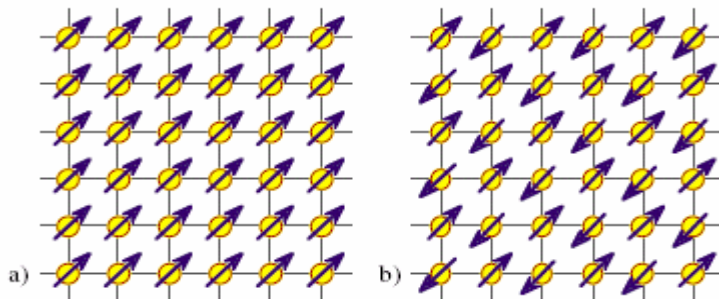


**Fig. 4** Susceptibilidades magnéticas características de sustancias diamagnéticas y paramagnéticas.

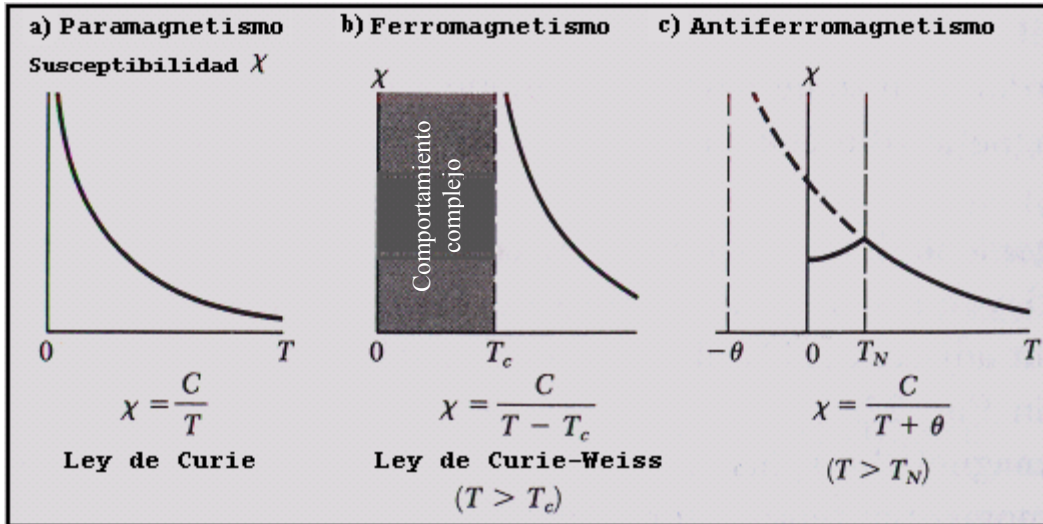
### iii) Ferromagnetismo.

El ferromagnetismo es un comportamiento que requiere de la cooperación de muchos átomos en un sólido. En un material ferromagnético, los espines de los distintos centros metálicos se acoplan en orientaciones paralelas (Fig. 5a), reforzándose entre sí y dando momentos magnéticos fuertes. Este comportamiento lo presentan sustancias con electrones desapareados en orbitales  $d$  o  $f$  que se acoplan con electrones desapareados de orbitales semejantes de átomos vecinos. El aspecto clave es que la interacción debe ser lo suficientemente fuerte como para alinear los espines, pero no lo suficiente para que los electrones se aparen formando un enlace covalente.

La temperatura tiende a desordenar los espines, de forma que por encima de una temperatura, llamada de Curie (Fig. 6b), el efecto cooperativo y ordenado de los espines desaparece y el comportamiento del material es el típico del paramagnetismo. Por debajo de la temperatura de Curie, los electrones se mantienen acoplados y alineados, y la magnetización se mantiene incluso cuando el campo ha desaparecido: la magnetización no es proporcional al campo y la susceptibilidad depende de la intensidad del campo. [24]



**Fig. 5** a) Alineamiento paralelo de los momentos magnéticos de un material ferromagnético y b) Alineamiento antiparalelo de los espines en un material antiferromagnético.

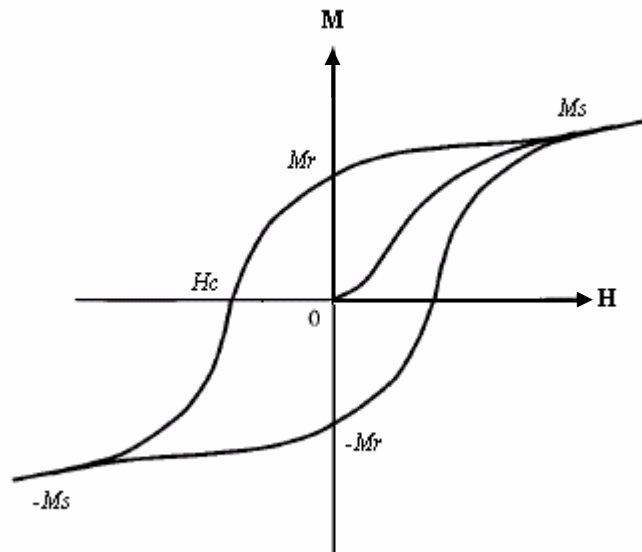


**Fig. 6** Susceptibilidad magnética en función de la temperatura en materiales paramagnéticos, ferromagnéticos y antiferromagnéticos. Debajo de la temperatura de Néel un antiferromagnético tiene los espines con orientaciones antiparalelas; la susceptibilidad obtiene su máximo valor en  $T_N$  donde tiene una curva bien definida de  $\chi$  versus  $T$ .

Los materiales ferromagnéticos frecuentemente carecen de una magnetización macroscópica debido a la presencia de dominios de magnetización orientados en diferentes direcciones. El alineamiento subsiguiente y reorientación de los dominios después de un campo magnético aplicado,  $\mathbf{H}$ , da como resultado una curva de histéresis en la magnetización  $\mathbf{M}$ , como se muestra en la Fig. 7. Los materiales ferromagnéticos empiezan en un estado desmagnetizado y conforme el campo va aumentando en dirección positiva, la inducción magnética aumenta de cero hasta llegar a una magnetización de saturación,  $M_s$ . Cuando el campo se reduce a cero después de la saturación, la magnetización disminuye de  $M_s$  a  $M_r$ , la magnetización residual o remanente (retentividad). El campo inverso requerido para reducir la magnetización remanente a cero es llamado campo coercitivo,  $H_c$ .

Un simple método de clasificación de los materiales ferromagnéticos los divide en “duros” y “blandos”. En el pasado, cuando se empezaba a estudiar estos materiales, se dieron cuenta que el acero y el hierro, especímenes mecánicamente duros tenían alta coercitividad, mientras que aquellos que eran blandos mostraban baja coercitividad. Así que los términos “duro” y “blando” se usaron para distinguir los ferromagnetos en base a sus campos coercitivos. Generalmente los materiales magnéticos duros son aquellos con campos coercitivos mayores a 125 Oe (10 kA/m), por ejemplo la ferrita de bario

( $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) con  $H_c = 1500 \text{ Oe}$ , y son usados como magnetos permanentes para varias clases de medidores eléctricos, bocinas, entre otros. Mientras que los materiales magnéticos blandos son aquellos con campos coercitivos menores a  $12.5 \text{ Oe}$  ( $1 \text{ kA/m}$ ), por ejemplo las aleaciones basadas en Fe, como Fe-Ni (Permalloy) con  $H_c = 0.002 \text{ Oe}$  y se usan normalmente para centros de transformadores, motores y generadores.



**Fig. 7** Curva de Histéresis para un ferro- o ferrimagneto.

Las características esenciales del ferromagnetismo son:

- Los materiales ferromagnéticos se magnetizan fuertemente en el mismo sentido que el campo magnético aplicado. Resulta así que aparece una fuerza de atracción sobre el cuerpo respecto del campo aplicado.
- La susceptibilidad magnética es positiva y grande y la permeabilidad relativa es entonces mucho mayor que 1.

Algunos ejemplos de materiales ferromagnéticos son el hierro, el cobalto, el níquel y la mayoría de los aceros.

#### a) Antiferromagnetismo

Los materiales antiferromagnéticos tienen un estado natural en el cual los espines atómicos de átomos adyacentes son opuestos. El acoplamiento tiende a anular los espines, de manera que el momento magnético neto es nulo (ver figuras 5b y 8b). Este

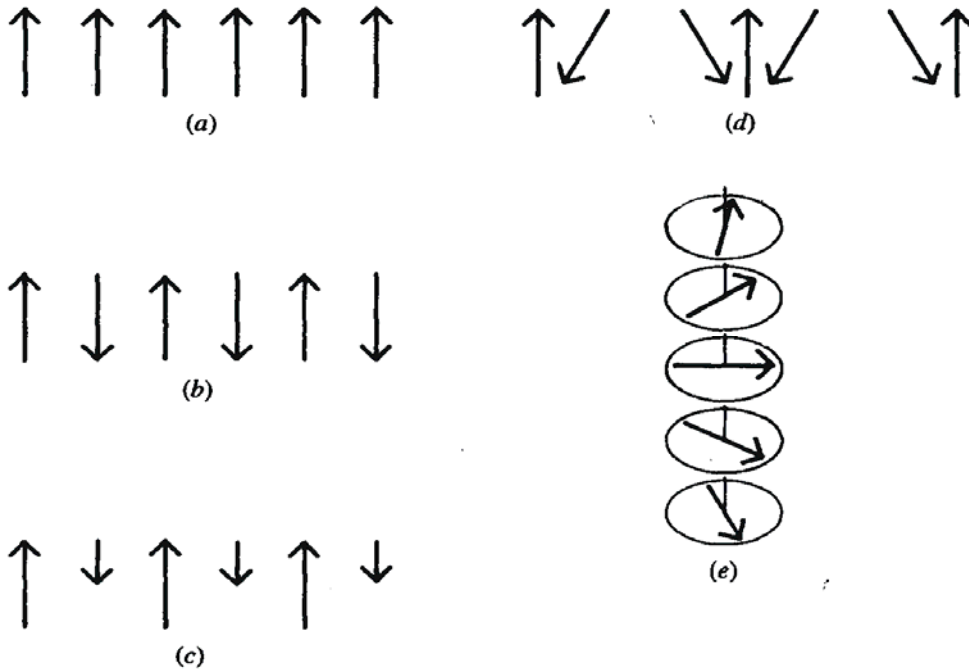
estado natural hace difícil que el material se magnetice, aunque de todas formas adopta una permeabilidad relativa ligeramente mayor que 1. El resultado es una disminución de la susceptibilidad que se observa por debajo una temperatura crítica llamada temperatura de Néel, por encima de la cual un material antiferromagnético se vuelve paramagnético (Fig. 6). Ejemplos de materiales antiferromagnéticos son el cromo y el fluoruro de manganeso.

### *b) Ferrimagnetismo*

Los materiales ferrimagnéticos son similares a los antiferromagnéticos, salvo que las especies de átomos alternados son diferentes por la existencia de dos subredes cristalinas entrelazadas y tienen momentos magnéticos diferentes (ver Fig. 8c). Existe entonces una magnetización neta, la cual puede ser en ciertos casos muy intensa.

Un ejemplo de estos materiales es la magnetita (óxido común del hierro  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) que se conoce típicamente como imán.

En la Fig. 8 se muestran distintos tipos de ordenamiento de estructuras magnéticas. Por ejemplo, en la Fig. 8a se esquematiza los espines de una estructura ferromagnética donde éstos se alinean paralelamente; la Fig. 8b se presenta la estructura antiferromagnética con espines alineados antiparalelamente, los cuales pueden dar antiferromagnetismo si los momentos son exactamente compensados, o ferrimagnetismo si los momentos están antiparalelos pero no compensados, dando un momento resultante hacia arriba (Fig. 8c); también han sido observados otros tipos de ordenamiento más complejo como el triangular o inclinados y helicoidal (Fig. 8 d y e). [25]-[26]



**Fig. 8** Representación esquemática de algunas estructuras magnéticas: (a) Ferromagnético, (b) Antiferromagnético, (c) Ferrimagnético, (d) Triangular ó inclinada y (e) Helicoidal.

## 2.3 Ferroelectricidad y Definiciones Básicas.

### 2.3.1. Capacitores y dieléctricos.

La capacitancia es la propiedad que tiene un material de adquirir carga eléctrica cuando es aplicado un potencial eléctrico; es una constante de proporcionalidad entre la carga  $q$  y la diferencia de potencia  $V$ :

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

Las unidades de la capacitancia en el sistema mks son coulomb/volt. Se usa una unidad especial, el *faradio*, para representarla.

$$1 \text{ faradio} = 1 \text{ coulomb/volt}$$

La capacitancia de un capacitor depende de la geometría de cada placa, la relación espacial una de la otra, y el medio en el cual están inmersas estas placas (ver Fig. 9). Para un capacitor de placas paralelas separadas por el vacío la capacitancia se da como:

$$C = \frac{q}{V} = \frac{\epsilon_0 A}{d},$$

donde  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío,  $A$  es el área de las placas y  $d$  es la distancia de separación entre las placas.

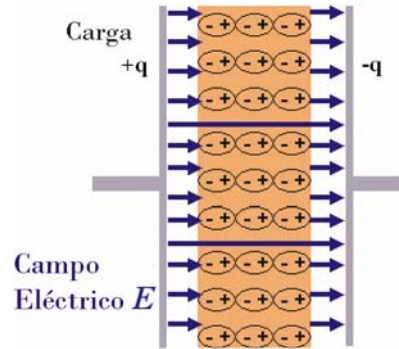


Fig. 9 Capacitor de placas paralelas.

Si un dieléctrico está presente, la carga aumenta para un mismo voltaje, esto significa que de la relación  $C = q/V$ , la capacitancia aumenta si un dieléctrico está presente entre las placas. La diferencia entre la capacitancia de un capacitor con un dieléctrico (suponiendo que este totalmente ocupando el espacio entre las placas) y sin dieléctrico, es llamada la *constante dieléctrica k* del material; el efecto del dieléctrico es aumentar la capacitancia por este factor.

La capacitancia de cualquier capacitor puede ser escrita como:

$$C = k\epsilon_0 L,$$

donde  $L$  depende de la geometría y tiene dimensiones de longitud. Para un capacitor de placas paralelas  $L$  es  $A/d$ ; para un capacitor cilíndrico esta es  $2\pi l/\ln(b/a)$ , donde  $a$  y  $b$  son los radios de los cilindros coaxiales.

Aplicando la ley de Gauss a un capacitor de placas paralelas con dieléctrico, la polarización eléctrica resulta de la siguiente forma:

$$P = \frac{qd}{Ad}.$$

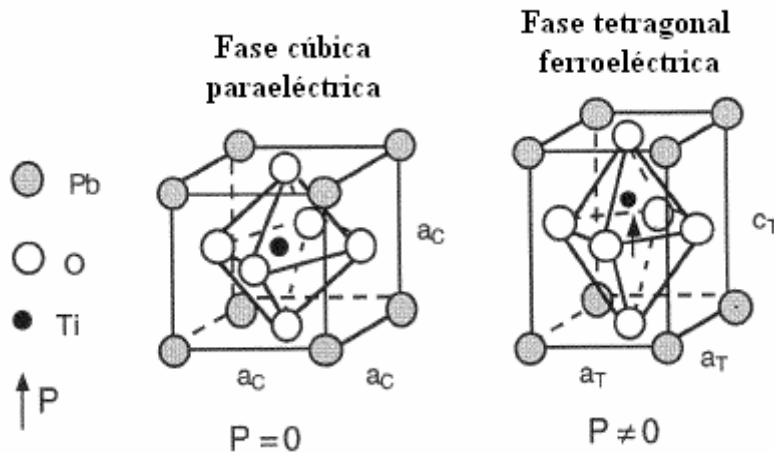
Es decir, la polarización eléctrica  $P$  es el momento dipolar eléctrico inducido por unidad de volumen en el dieléctrico, de manera análoga en los materiales magnéticos (sección 2.2) la magnetización se define como el momento magnético por unidad de volumen. Desde que el momento dipolar eléctrico es un vector, la polarización eléctrica es también un vector, de magnitud  $P$ . La dirección de  $\mathbf{P}$  va desde la carga negativa inducida hacia la carga positiva inducida, como cualquier dipolo. [28]-[30]



### 2.3.2. Materiales Ferroeléctricos.

La ferroelectricidad fue descubierta en 1921 por Valasek en la sal de Rochelle,  $\text{KNa}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . En la actualidad los ferroeléctricos mas estudiados son los óxidos con estructura tipo perovskita (descrita en la sección 2.1). Por debajo de cierta temperatura, aparece un cambio de simetría estructural que lleva al material a una fase de menor simetría, acompañada por el desplazamiento del catión pequeño (B) fuera del centro (ver Fig. 10). La polarización espontánea resulta del momento dipolar eléctrico creado por este cambio de simetría.

La definición formal de material ferroeléctrico es aquél que sufre una transición de una fase estructural a altas temperaturas en la cual se comporta como un dieléctrico ordinario a una fase a baja temperatura que tiene una polarización espontánea y cuya dirección puede ser conmutada por la aplicación de un campo eléctrico externo. En general, el alineamiento uniforme de los dipolos eléctricos solo ocurre en ciertas regiones del cristal, mientras que en otras regiones del cristal puede que la polarización espontánea este en dirección opuesta. Estas regiones con polarización uniforme se denominan dominios ferroeléctricos y la interfase entre dos dominios se llama pared de dominio.



**Fig. 10** Estructura perovskita ( $\text{ABO}_3$ ) para el  $\text{PbTiO}_3$  el cual presenta una estructura cúbica en la fase paraeléctrica y una estructura tetragonal en la fase ferroeléctrica.

Muchas propiedades de los materiales ferroeléctricos son análogas a las de los materiales ferromagnéticos, pero con la polarización,  $\mathbf{P}$ , correspondiendo a la magnetización,  $\mathbf{M}$ ; y el campo eléctrico,  $\mathbf{E}$ , correspondiendo al campo magnético,  $\mathbf{H}$ ; y el desplazamiento eléctrico,  $\mathbf{D}$ , correspondiendo a la inducción magnética,  $\mathbf{B}$ .

Por ejemplo, los materiales ferroeléctricos también tienen dominios y muestran una respuesta histerética de la polarización eléctrica al aplicar un campo eléctrico. Una celda ferroeléctrica exhibe un momento dipolar eléctrico en ausencia de un campo eléctrico externo.

En algunos cristales el momento dipolar eléctrico no cambia al aplicar un campo eléctrico de máxima intensidad el cual es posible aplicar antes de causar un rompimiento eléctrico. En estos cristales se observa un cambio en el momento espontáneo cuando la temperatura es cambiada, tales cristales son llamados piroeléctricos. Todos los materiales ferroeléctricos son piroeléctricos más no, todos los piroeléctricos pueden ser ferroeléctricos. Un ejemplo es el niobato de litio,  $\text{LiNbO}_3$ , es cual es piroeléctrico y ferroeléctrico a temperatura ambiente.

La ferroelectricidad desaparece por encima de cierta temperatura llamada temperatura de Curie. Por arriba de esta temperatura se dice que se encuentra en estado paraeléctrico. Este término sugiere una analogía con el paramagnetismo; similarmente existe un decaimiento rápido en la constante dieléctrica conforme aumenta la temperatura. Arriba de la temperatura de transición, la susceptibilidad eléctrica del material,  $\chi$ , sigue la ley:

$$\chi = \frac{A}{T - T_c},$$

donde A es una constante. Esta es de la misma forma de la expresión de la ley de Curie-Weiss de la susceptibilidad magnética.

Algunos de los ferroelectricos más estudiados en la actualidad son los compuestos:  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  y  $\text{PbTiO}_3$ .

## 2.4. Materiales multiferroicos.

En 1966 se descubrió el primer material en donde simultáneamente coexisten ordenamiento ferromagnético y ferroeléctrico, la boracita yodo-níquel,  $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$  (puede ser pensada como la sal de Rochelle para los materiales ferroeléctricos, invaluable por demostrar el concepto de multiferroicos). Actualmente existen muy pocos materiales que presentan esta característica y se les nombra “Materiales Multiferroicos”. A ciencia cierta todavía no se sabe por qué existen tan pocos materiales multiferroicos pero algunas conclusiones que influyen en su abundancia son que la propiedad multiferroica involucra un número de delicados factores compitiendo (como simetría, propiedades eléctricas, tamaño del catión B, distorsiones estructurales y ocupancia de orbitales-d), siendo una variable crítica la ocupación de los electrones-d de los metales de transición.

El término multiferroico fue inventado para describir materiales en los cuales al menos dos de las tres propiedades llamadas ferroicas: ferroelectricidad, ferromagnetismo, y ferroelasticidad ocurren en la misma fase. Lo cual quiere decir que estos materiales tienen una magnetización espontánea que puede ser reorientada por medio de la aplicación de un campo magnético, y también una polarización eléctrica espontánea que puede ser reorientada por la aplicación de un campo eléctrico y una deformación espontánea que puede ser conmutada por un esfuerzo aplicado. [27]

Una parte de estos materiales son los conocidos magnetoeléctricos multiferroicos, los cuales presentan simultáneamente ferroelectricidad y ferromagnetismo (o al menos muestran una clase de ordenamiento magnético). Como resultado presentan una magnetización espontánea que puede ser conmutada por medio de un campo eléctrico aplicado y una polarización eléctrica espontánea que puede ser conmutada por un campo magnético aplicado. La habilidad de acoplar tanto la polarización eléctrica o magnética permite un grado de libertad adicional en el diseño de los dispositivos como actuadores, transductores y dispositivos de almacenamiento. Otra aplicación incluye elementos múltiples de estados de memoria, en los cuales los datos son almacenados de las dos formas: eléctrica y magnética, o un medio de memoria novedoso, el cual permita la escritura ferroeléctrica de un bit de datos y la lectura por medio del campo magnético generado por asociación (ya que es mucho más fácil generar campos eléctricos que magnéticos).

Algunas investigaciones recientes se han enfocado en las manganitas con tierras raras, después de que se observó magnetorresistencia colossal (CMR) en  $\text{LaMnO}_3$  dopada con Ca. Durante estos estudios recientes, se ha encontrado que muchas perovskitas con tierras raras muestran un fuerte acoplamiento entre parámetros magnéticos y ordenamiento estructural. La mayor parte de los multiferroicos son antiferromagnéticos o ferrorromagnetos débiles, por ejemplo, los materiales más estudiados son la manganita de bismuto,  $\text{BiMnO}_3$ , la cual es una de las pocas ferromagnética-ferroeléctrica y la manganita de itrio,  $\text{YMnO}_3$ , la cual se conoce que es antiferromagnética y ferroeléctrica.

Durante los últimos 6 años ha habido gran actividad en este campo y aunque los nuevos materiales como el  $\text{TbMnO}_3$  han salido a la luz, todavía no son comparables favorablemente con la boracita  $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$ , ya que ésta posee campos coercitivos más pequeños y mayor temperatura de ordenamiento. Además, la mayor parte de los sistemas en estudio esperan ser formalmente analizados en términos de la simetría de grupos puntuales magnéticos, lo cual es vital para la predicción y el análisis de los efectos magnetoeléctricos.

## **2.5. Química de defectos.**

### ***2.5.1. Tipos de Defectos: Defectos Puntuales.***

En un cristal perfecto, todos los átomos descansan en las posiciones de equilibrio de la red. Mediante la agitación térmica los átomos vibran, esto se refleja en forma de defecto y un número de átomos se mueven de lugar. Los cristales son invariablemente imperfectos porque la presencia de defectos por encima de cierta concentración tiende a la reducción de la energía libre.

Los defectos pueden dividirse en dos grupos: defectos estequiométricos, en los cuales la composición del cristal no cambia al introducir los defectos, y los defectos no estequiométricos los cuales son consecuencia de un cambio en la composición. Alternativamente, el tamaño y la forma del defecto pueden ser utilizados como clasificación: defectos puntuales que involucran un solo átomo o sitio, es decir, vacancias o intersticiales, además los átomos vecinos al defecto son perturbados de alguna manera; defectos lineales, es decir, dislocaciones, son defectos efectivamente puntuales en dos

dimensiones pero en la tercera dimensión el defecto es muy extenso o infinito; defectos planares, todas las capas en la estructura de un cristal pueden ser defectuosa.

Los defectos clásicos son los defectos puntuales, propuestos en la década de 1930 en el trabajo de Schottky, Frenkel, Wagner y otros.

***i) Notación Kroger-Vink para Defectos en Cristales.***

En discusión de los defectos puntuales, la notación desarrollada por Kroger y Vink es muy útil para los sitios relacionados con los defectos y sus cargas efectivas. Cada defecto está representado por una combinación de tres símbolos:



- V, el símbolo para el átomo relacionado, o 'V' si el sitio es una vacancia,
- x, el supraíndice indicando la carga neta: '•' para carga +1 (catión), 'x' para carga neta cero y '-' para carga -1 (anión),
- o, el subíndice que indica la naturaleza del sitio en un cristal ideal: con 'i' para un sitio intersticial y 's' para un sitio superficial.

Algunos ejemplos son:

$V_{Na}^{\bullet}$  : Una vacancia del ion sodio (en NaCl), carga neta -1

$V_{Cl}^{\bullet}$  : Una vacancia de ion Cloro (en NaCl), carga neta +1

$Na_{Na}^x, Cl_{Cl}^x$  : Iones Cl y Na en sitios regulares de la red, sin carga neta

$Cd_{Na}^{\bullet}$  : Un ion de Cd sustitucional en un sitio de Na, carga +1

$Ag_i^{\bullet}$  : Un ion intersticial de  $Ag^+$  en AgCl, carga +1

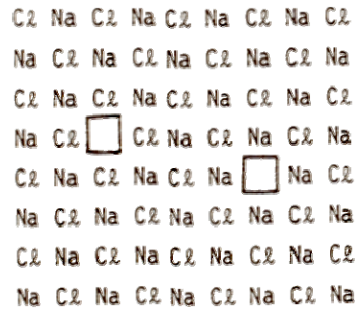
$F_i^{-}$  : Un ion intersticial de  $F^-$  en  $CaF_2$ , carga -1

$V_o^{\bullet\bullet}$  : Una doble carga en una vacancia oxígeno, carga +2

***ii) Defecto Schottky.***

El defecto Schottky, es un defecto estequiométrico, que consiste en un par de sitios vacantes, una vacancia de anión y una vacancia de catión. Para compensar las vacancias, debe haber dos átomos extras en la superficie del cristal para cada defecto

Schottky. El defecto Schottky es el principal defecto puntual en los haluros alcalinos y se muestra un ejemplo en la Fig. 11 para el NaCl. Debe de haber igual número de vacancias de anión y catión en orden para conservar la electroneutralidad local.

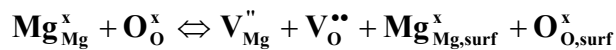


**Fig. 11** Representación del defecto Schottky en dos dimensiones con vacancias de anión y catión.

Las vacancias se distribuyen aleatoriamente en el cristal y pueden asociarse en pares o en grandes agregados. Tienden a asociarse porque llevan una carga efectiva y además vacancias cargadas opuestamente se atraen mutuamente. Una vacancia aniónica en el NaCl tiene una carga neta positiva de +1 porque la vacancia está rodeada por 6 iones de  $\text{Na}^+$ , cada uno con carga positiva parcialmente insatisfecha. En otras palabras, la vacancia de anión tiene carga +1 porque, de introducirse un anión con carga -1 en la vacancia, la electroneutralidad local se restauraría. Similarmente, la vacancia catiónica tiene una carga neta de -1.

La presencia de defectos, aun en pequeñas concentraciones, frecuentemente influye en las propiedades del material. Por ejemplo, los defectos Schottky son los responsables de las propiedades ópticas y eléctricas en el NaCl.

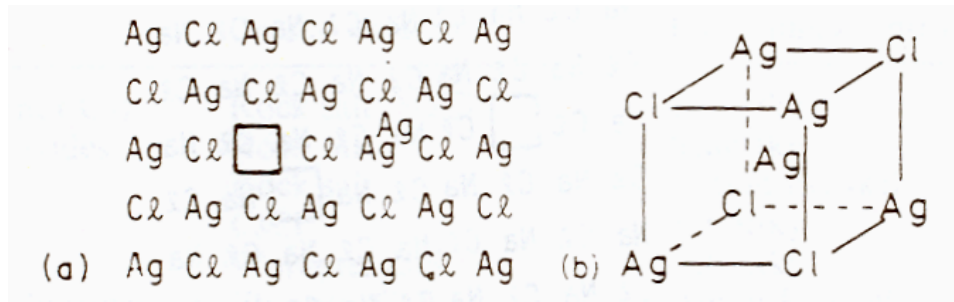
Un ejemplo de este tipo de defectos se da en el MgO:



### **iii) Defectos Frenkel.**

Este defecto estequiométrico involucra un átomo desplazado de su sitio en la red a otro sitio intersticial que normalmente está vacío. Por ejemplo, AgCl (que también tiene la estructura tipo NaCl) tiene predominantemente este efecto, con Ag como el átomo

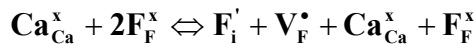
intersticial, como se muestra en la Fig. 12a. La naturaleza del sitio intersticial se muestra en la Fig. 12b. Un átomo de Ag en el centro del cubo está rodeado tetraédricamente por 4 iones  $\text{Cl}^-$  pero también, a la misma distancia, por 4 iones  $\text{Ag}^+$ . El ion intersticial  $\text{Ag}^+$  está en un sitio con coordinación ocho, con 4  $\text{Ag}^+$  y 4  $\text{Cl}^-$  vecinos más cercanos. Probablemente exista una interacción covalente entre el ion intersticial  $\text{Ag}^+$  y sus 4 vecinos  $\text{Cl}^-$  los cuales actúan para estabilizar el defecto y dar como resultado defectos Frenkel, en preferencia sobre los defectos Schottky.



**Fig. 12** (a) Representación del defecto Frenkel en 2D para AgCl; (b) Sitio intersticial en coordinación tetraédrica de un átomo de Ag con el Cl.

Como en los defectos Schottky, la vacancia y el intersticio están cargadas opuestamente y se pueden atraer para formar un par. Estos pares son eléctricamente neutrales pero son bipolares y atraen otros dipolos para formar mayores agregados.

Un ejemplo de este tipo de defectos se da en  $\text{CaF}_2$ :



### 2.5.2. Cristales No-Estequiométricos: Defectos Extrínsecos e Intrínsecos.

Los defectos Schottky y Frenkel son intrínsecos y ocurren en cristales estequiométricos. Los defectos también pueden ocurrir como consecuencia de la variación de la composición y estos son los defectos extrínsecos. Los defectos extrínsecos aumentan al dopar cristales puros con impurezas aliovalentes, es decir, átomos impuros los cuales tienen una valencia diferente a aquellos en el cristal. Por ejemplo, el NaCl puede ser dopado con  $\text{CaCl}_2$  y dar como resultado cristales con fórmula:  $\text{Na}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{V}_{\text{Na } x}\text{Cl}$ . El arreglo ccp del  $\text{Cl}^-$  es retenido, pero los iones  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{V}_{\text{Na}}$  se distribuyen en todos los sitios catiónicos octaédricos. Todo el efecto del dopado de NaCl con iones  $\text{Ca}^{2+}$  da

como resultado el incremento en el número de las vacancias de catión. Estas vacancias que son controladas por el nivel impurezas son defectos extrínsecos.

Para cristales con concentraciones bajas de defectos ( $\ll 1\%$ ), se puede aplicar la ley de la masa. La constante de equilibrio  $K$  para la formación de los defectos Schottky es proporcional al producto de las concentraciones de las vacancias de aniones y cationes,

$$K \propto [V_{Na}][V_{Cl}]$$

Se asume que, si se adhiere pequeñas cantidades de impurezas como  $Ca^{2+}$  no afectara el valor de  $K$ . Si la concentración de vacancias de cationes aumenta conforme aumenta  $[Ca^{2+}]$  y si  $K$  es una constante, la concentración de las vacancias de aniones debe decrementar correspondientemente.

El dopar cristales con impurezas aliovalentes, asociados con el estudio del transporte de masas ó conductividad eléctrica, es un método robusto para estudiar el equilibrio de los defectos puntuales. El transporte de masa en el NaCl se da por la migración de las vacancias. En realidad, un ion adyacente se mueve hacia la vacancia, dejando en su lugar un sitio vacante, pero el resultado efectivo de esta situación es como si la vacancia emigrara.

Se pueden dar diferentes reglas que pueden cumplirse durante la formación del defecto:

- Balanceo de Masa: No puede crear o destruir la materia en la reacción para formar el defecto.
- Balanceo de Carga: No puede crear o destruir la materia en la reacción para formar el defecto.
- Balanceo del Sitio: Los sitios deben aparecer en relación correcta para el cristal estequiométrico en ambos lados de la reacción.

### ***2.5.3. Soluciones Sólidas.***

#### ***a) Soluciones Sólidas Substitucionales.***

Cuando la concentración del dopante se encuentra entre 0.1 a 1 % es común referirse a estos materiales como “soluciones sólidas” en lugar de materiales dopados. Una solución sólida es básicamente una fase cristalina que puede tener composición variable. Las soluciones sólidas simples, así como los cristales dopados, son uno de estos



dos tipos: soluciones sólidas sustitucionales, donde el átomo o ion que está siendo introducido reemplaza directamente un átomo o ion de la misma carga en la estructura aparente; o soluciones sólidas intersticiales, donde las especies introducidas ocupan un sitio que normalmente está vacío y no dejan fuera a iones o átomos. Una variedad más extensa de soluciones sólidas complejas pueden ser clasificadas, ya sea teniendo formaciones tanto de sustitución como intersticial al mismo tiempo, o introduciendo iones de diferente carga en la estructura base o creando vacancias.

Se pueden tener grandes efectos con tan solo sustituir pequeñas cantidades del dopante (<1%). Para formar un arreglo simple de soluciones sólidas sustitucionales se tienen que cumplir los siguientes requerimientos:

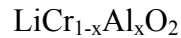
1.- Los iones que se van a reemplazar unos con otros deben tener la misma carga. Si este no es el caso, otros cambios estructurales involucrando vacancias o intersticiales requerirán mantener la electroneutralidad.

2.- Los iones que se reemplacen unos con otros deben ser de tamaño muy similar. Para formar un arreglo de soluciones sólidas sustitucionales, se sugiere una diferencia del 15% en el radio de los átomos metálicos. Para soluciones sólidas en sistemas no metálicos el límite del tamaño aceptable parece ser más del 15%. Este no se puede cuantificar exactamente, ya que la formación de soluciones sólidas depende altamente de la temperatura.

Se puede predecir cuáles iones pueden reemplazarse unos con otros en la formación de soluciones sólidas. Para hacer comparaciones consistentes, se usa la tabla de radios de Shannon y Prewitt. Por ejemplo los radios de los pares de K/Rb y Rb/Cs se encuentran dentro del 15% de cada uno y es común encontrar soluciones sólidas entre ellos (sales de Rb/Cs). Sales de Na/K algunas veces forman soluciones sólidas con cada una, especialmente a altas temperaturas (KCl y NaCl a 600°C), el ion  $K^+$  es ~ 30% más grande que el ion  $Na^+$ .

En resumen, iones de tamaño similar se sustituyen fácilmente unos con otros y forman soluciones sólidas extensas las cuales son estables a toda temperatura. Con iones que difieren en tamaño del 15-20% se pueden formar soluciones sólidas a altas temperaturas. Con iones que difieren en tamaño más del ~30%, no se espera que se formen soluciones sólidas.

Algunos iones, especialmente los de metales de transición, prefieren ciertos sitios de simetría en particular o cierta coordinación. El ion  $\text{Cr}^{3+}$  casi siempre se encuentra en sitios octaédricos, mientras que el ion  $\text{Al}^{3+}$  de tamaño similar puede ocupar tanto sitios octaédricos como tetraédricos. Tales preferencias por ciertos sitios pueden predecir la formación de ciertas soluciones sólidas. Por ejemplo,  $\text{LiCrO}_2$  que contiene iones de  $\text{Cr}^{3+}$  octaédricos y forma soluciones sólidas con fórmula:



El Al reemplaza parcialmente al Cr en sitios octaédricos. Sin embargo, en  $\text{LiAlO}_2$  la coordinación del Al es tetraédrica y al Cr no le atrae esa coordinación. Los lantánidos son muy buenos formando soluciones sólidas debido a su tamaño similar.

***b) Mecanismos Más Complejos en Soluciones Sólidas: Substitución Aliovalente.***

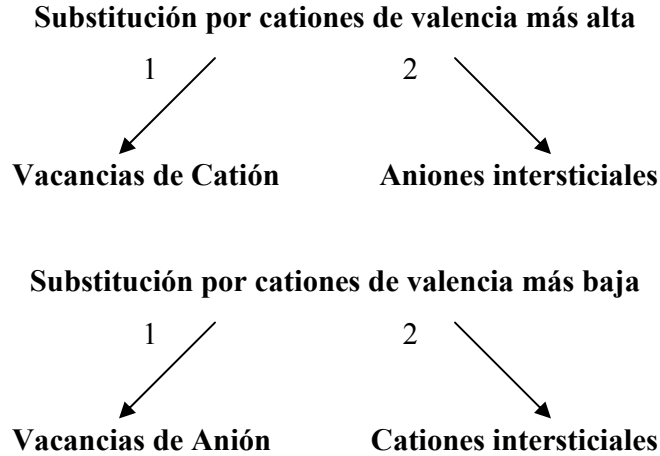
Una clasificación más amplia de las soluciones sólidas puede ser la siguiente: aquellas que involucran sustituciones homovalentes o isovalentes y las que involucran sustituciones heterovalentes o aliovalentes. En sustituciones isovalentes los iones son substituidos por otros iones de la misma carga, y no se necesitan cambios adicionales para mantener el balance de la carga. En sustituciones aliovalentes, los iones son substituidos por otros iones de diferente carga. Como consecuencia, se necesitan cambios adicionales que involucren la creación de vacancias o intersticiales (compensación iónica) o electrones o huecos (compensación electrónica). Para la compensación iónica existen cuatro posibilidades para la substitución del catión, las cuales se resumen en el esquema de la Fig. 13. Es posible un esquema similar para substitución de anión, pero no se considera ya que éstas ocurren infrecuentemente en soluciones sólidas.

Algunos ejemplos de dopantes isovalentes en materiales tipos perovskitas son:

- Sitio-A:  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{TiO}_3$ ,  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ ,  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ .
- Sitio-B:  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Hf}_x)\text{O}_3$

Ejemplos de dopantes aliovalentes son:

- Donores:  $\text{Ta}_{\text{Ti}}^\bullet$ ,  $\text{Nb}_{\text{Ti}}^\bullet$ ,  $\text{La}_{\text{Ba}}^\bullet$ ,  $\text{Bi}_{\text{Ba}}^\bullet$
- Aceptores:  $\text{Cr}_{\text{Ti}}'$ ,  $\text{Mn}_{\text{Ti}}''$ ,  $\text{Co}_{\text{Ti}}'$

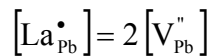


**Fig. 13** Mecanismos en soluciones sólidas donde se involucran sustituciones con cationes aliovalentes, señalando las rutas finales posibles.

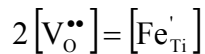
A continuación se detallarán los mecanismos más frecuentes: vacancias de catión y anión.

***i) Mecanismos de Compensación Iónica***

1. Creando vacancias de catión. Si el catión reemplazable de la estructura huésped tiene una carga menor que la del catión que lo va a reemplazar, para mantener la electroneutralidad se necesitan cambios adicionales. Una manera es crear vacancias de catión dejando fuera más cationes de la estructura huésped. Un ejemplo de dopante donador es  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  dopado con  $\text{La}^{3+}$ :



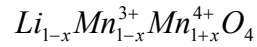
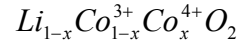
2. Creando vacancias de anión. Si el ion reemplazable de la estructura huésped tiene una carga mayor que la del catión que lo va a reemplazar, se tiene que mantener el balance de carga creando ya sea vacancias aniónicas o cationes intersticiales. Un ejemplo de dopante aceptor es  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  dopado con  $\text{Fe}^{3+}$ :



***ii) Mecanismos de Compensación Electrónica***

En soluciones sólidas formadas por sustitución aliovalente, es esencial un mecanismo de compensación adicional de carga. Esta puede ser iónica. Un ejemplo de vacancias de catión puede ser generado por desintercalación, como remover  $\text{Li}^+$  (y

electrones  $e^-$ ) de materiales como el  $\text{LiCoO}_2$  y  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Para conservar el balance de carga, se crean huecos positivos (removiendo  $e^-$  al mismo tiempo que  $\text{Li}^+$ ) y estos se localizan usualmente en otros cationes en el cuadro estructural:



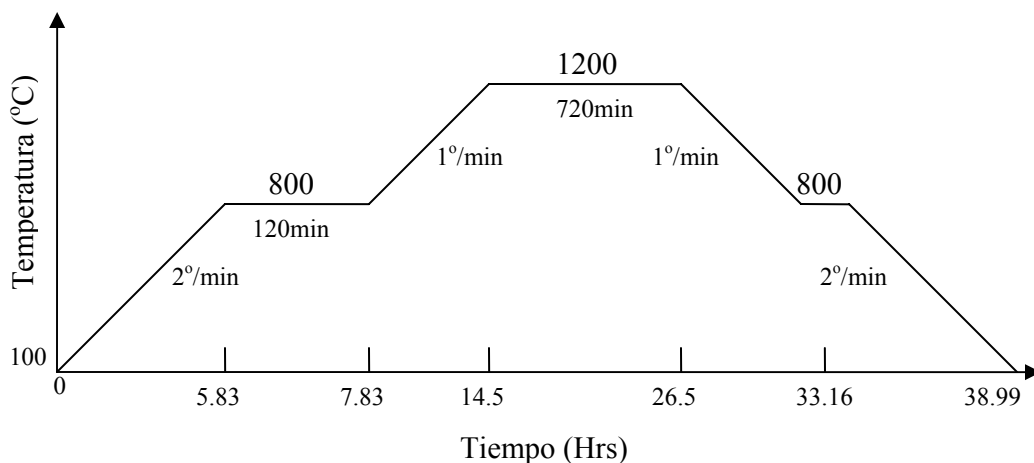
Estas soluciones sólidas también pueden ser tratadas como el resultado de la sustitución de cationes con mas alta valencia ( $\text{Co}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ) por cationes de mas baja valencia ( $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ), ver Fig. 13. [31]

### III. MÉTODO EXPERIMENTAL

#### 3.1. Síntesis del sistema.

La síntesis del sistema bajo estudio se realizó utilizando el método de reacción al estado sólido; el cual incluye los siguientes pasos: pesado de los reactivos de partida, molienda, calcinación, prensado y sinterización. El primer paso del proceso consistió en pesar los constituyentes de partida de acuerdo a la fórmula estequiométrica de la cerámica en cuestión; en nuestro caso primordialmente fueron óxidos de terbio y manganeso de alta pureza (99.9% y 99.99%) ya que entre más alta sea la pureza, es más fácil controlar la calidad de la cerámica resultante. Posteriormente los polvos se mezclaron y molieron en un mortero de ágata por aproximadamente 40 minutos. Para favorecer la compactación de la mezcla se agregó 1 gota de alcohol polivinilo por cada gramo del material. Una vez integrados uniformemente los reactivos, se vació la mezcla en un troquel de forma cilíndrica (para dar forma a la cerámica), y se aplicó una presión de 5000 kPa con la prensa *Press Master*, para densificarlo y formar la pastilla. Para remover el agente compactador (alcohol polivinilo) y provocar la reacción del estado sólido se calcinó lentamente la cerámica hasta 800°C. Después de removida la sustancia orgánica, se llevó a cabo la sinterización de la muestra a una temperatura de 1200°C. Este proceso de sinterización se lleva a cabo a una temperatura por debajo del punto de fusión de la cerámica; ésta produce que los poros del material se reduzcan y el tamaño de grano aumente resultando un producto más denso y fuerte. Este método es muy versátil, ya que se puede llevar a cabo en cualquier tipo de atmósfera.

En la Fig. 14 se muestra el diagrama de temperatura-tiempo del tratamiento térmico realizado para la formación del sistema  $TbMnO_3$ ; en éste se aprecia la calcinación hecha a 800°C durante 2 hrs. y la sinterización a 1200°C durante 12 hrs. Este proceso se llevó a cabo en un horno *Thermolyne modelo 46100*.

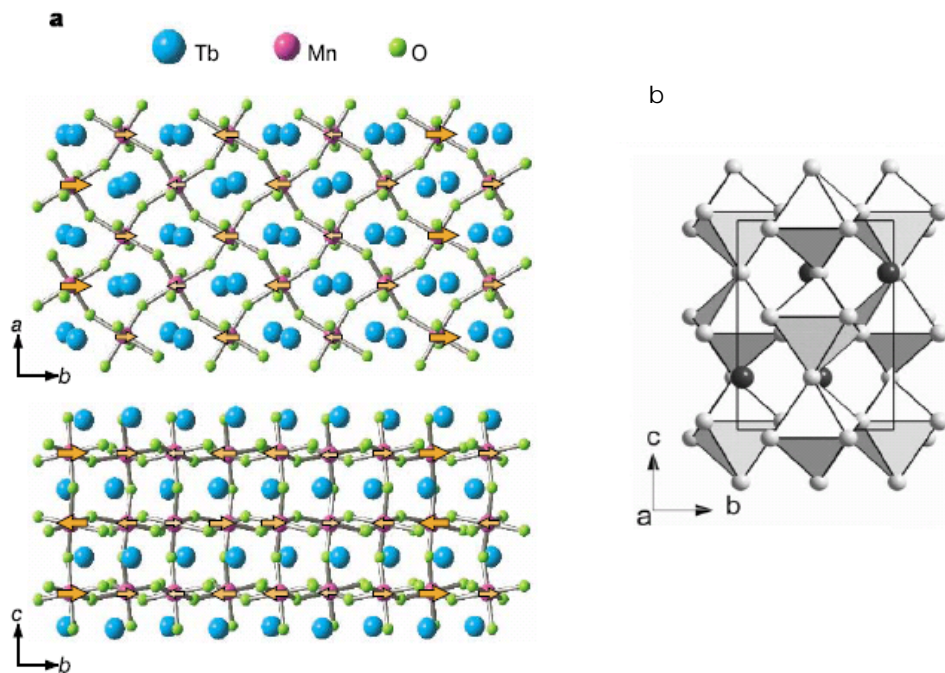


**Fig. 14** Tratamiento térmico de la cerámica TbMnO<sub>3</sub>

## 3.2. Técnicas de Caracterización Estructural, Morfológica y Análisis Químico.

### 3.2.1 Difracción de Rayos-X.

El cristal de TbMnO<sub>3</sub> a temperatura ambiente tiene una estructura tipo perovskita ortorrómbica con constantes de red  $a = 5.29 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.837 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.404 \text{ \AA}$ , con grupo espacial  $Pbnm$  (ICSD 25-0933) cuya estructura en tres perspectivas se muestra en la Fig. 15.



**Fig. 15** (a) Estructura cristalina del TbMnO<sub>3</sub> a temperatura ambiente. Las flechas indican el momento magnético del ion Mn. (b) Estructura perovskita distorsionada.

En la Fig. 15 (a) se muestra la proyección de los planos ( $a b 0$ ) y ( $0 b c$ ) en los cuales se observa el ion Mn en el centro de los octaedros (inclinados) de oxígenos, el ion Tb figura en las esquinas de los tetraedros; mientras que (b) presenta la proyección de la cara c-b en octaedros.

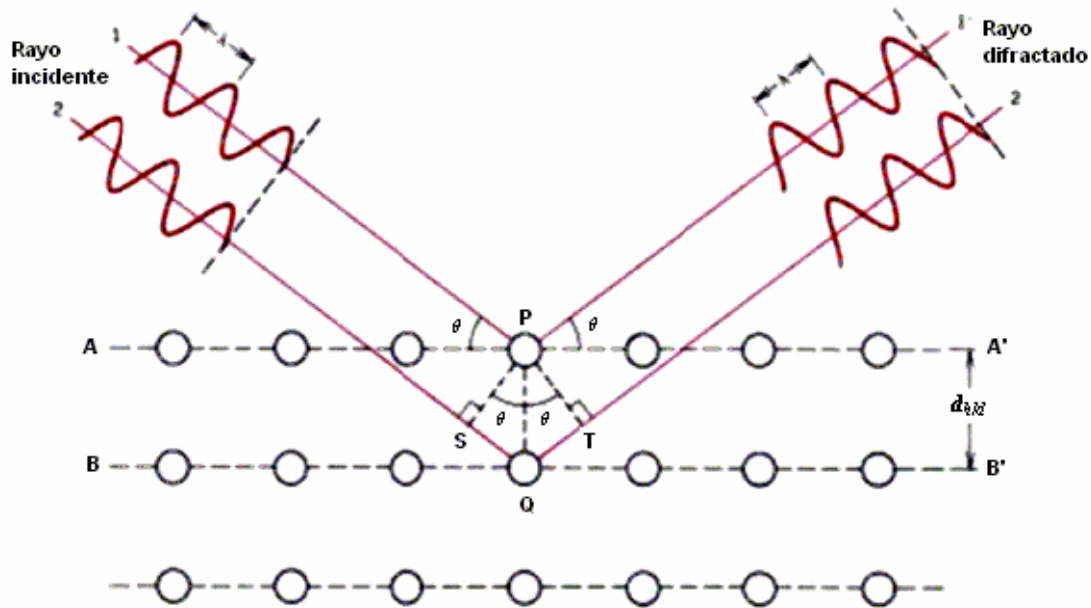
La difracción de rayos X ocurre por un proceso de interferencia constructiva asociado al arreglo periódico de los átomos, tal que son capaces de dispersar la onda, cumpliéndose la ley de Bragg. Por otro lado, la difracción es consecuencia de las relaciones específicas de las fases que se establecen entre dos o más ondas que han sido dispersadas por estos obstáculos. La relación de fase entre las ondas dispersadas depende de la diferencia del patrón de longitud del camino recorrido. Una posibilidad es que esta diferencia de longitud del camino recorrido sea un número entero de longitudes de onda, estén en fase y se refuercen mutuamente (interferencia constructiva) y, cuando las amplitudes se suman, la onda resultante se intensifica. Esta es la manifestación de la difracción, un rayo difractado compuesto de un gran número de ondas dispersadas, que se refuerzan unas con otras. Otras relaciones de fase son posibles entre las ondas dispersadas que no resultan en un reforzamiento mutuo, donde la diferencia de las longitudes de los caminos recorridos después de la dispersión es un número entero de la mitad de la longitud de onda. Las ondas dispersadas están fuera de fase esto es, se cancelan las amplitudes correspondientes o se anulan una a la otra, interfieren destructivamente (la onda resultante tiene una amplitud cero). Es claro que una relación de fases intermedias entre estos dos casos extremos es posible, dando como resultado un reforzamiento parcial.

#### **a) Ley de Bragg.**

Cuando un haz de rayos-X incide sobre un material sólido, una porción de este rayo se dispersará en todas las direcciones por los electrones asociados a cada átomo o ión que está dentro del camino del haz. La Fig. 16 muestra un arreglo periódico de dos planos de átomos A-A' y B-B', que poseen los mismos índices de Miller ( $h k l$ ), separados por la distancia interplanar  $d_{hkl}$ . Suponiendo que un haz de rayos-X de longitud de onda  $\lambda$ , paralelo, monocromático y coherente (en fase) incide en estos dos planos con un ángulo  $\theta$ , dos rayos de este haz (1 y 2), son dispersados por los átomos P y Q. Ocurrirá una interferencia constructiva entre los rayos dispersados (1' y 2') a un ángulo  $\theta$  de los

planos, si la diferencia de la longitud del camino recorrido entre 1-P-1' y 2-Q-2' ( $SQ + QT$ ) es igual a un número entero  $n$  de longitudes de onda. Esta es la condición de difracción:

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT}$$



**Fig. 16** Ley de Bragg, difracción de los rayos-X por los planos A-A' y B-B'.

W. L. Bragg visualizó la difracción de rayos-X en término de reflexiones provenientes de los planos de un cristal, dando como resultado la simple relación (conocida como la Ley de Bragg):

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{ sen } \theta$$

Para que una familia de planos cristalográficos difracte, la diferencia del camino recorrido por ondas dispersadas debe ser un múltiplo entero de la longitud de onda:

$$\overline{SQ} + \overline{QT} = n\lambda = (d_{hkl} \text{ sen } \theta + d_{hkl} \text{ sen } \theta) = 2d_{hkl} \text{ sen } \theta$$

Cuando esta condición no se cumple, se obtiene interferencia destructiva.

En un monocristal, la difracción de rayos X se produce por la interacción entre el haz de rayos X y los electrones del entorno ordenado del cristal debido a que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. La cristalografía por difracción de rayos X consiste en



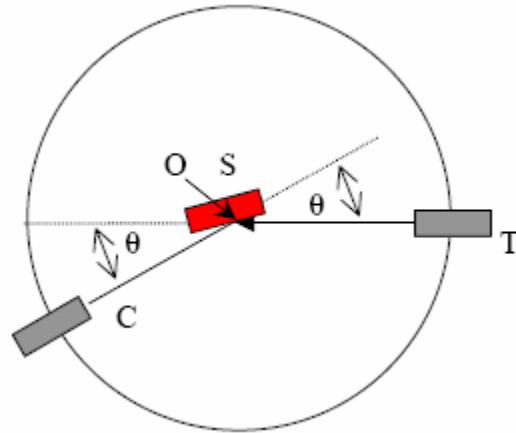
medir las intensidades de los haces difractados por la muestra, un monocristal, mediante un detector adecuado y, a partir de estos reconstruir matemáticamente la distribución electrónica en la celda unidad, cuyos máximos corresponderán de forma aproximada a las posiciones atómicas.

***b) Técnicas de difracción.***

Una técnica común de difracción consiste en utilizar polvos (o sólido) del espécimen en estudio, el cual consiste de partículas orientadas al azar que están expuestas a una radiación-X monocromática. Cada grano del polvo es un cristal, y teniendo una gran cantidad de éstos con orientaciones al azar asegura que algunas partículas estén apropiadamente orientadas, de manera que cada grupo posible de átomos en los planos de difracción sea capaz de difractarse.

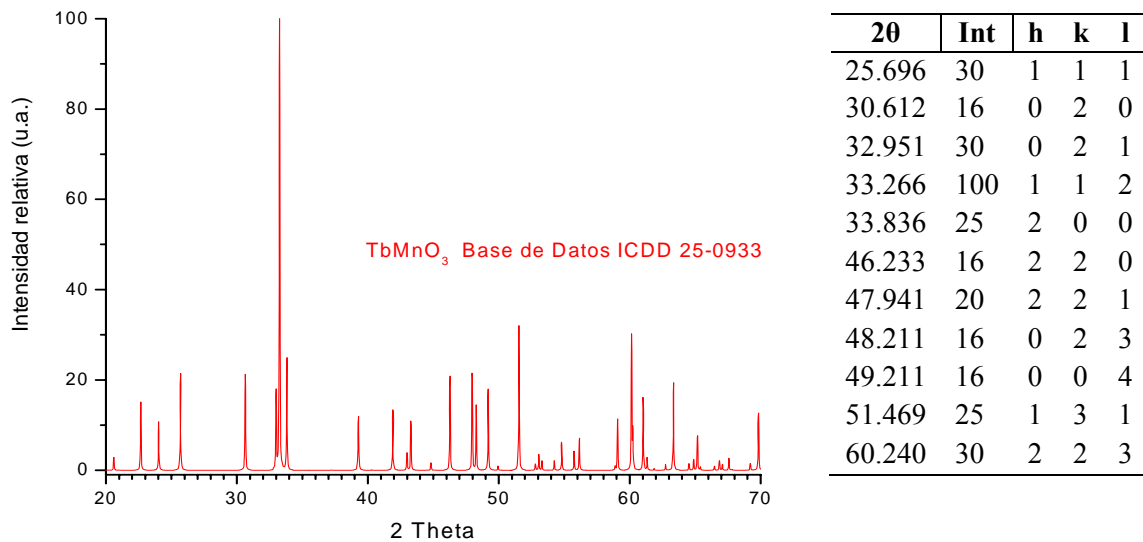
El difractómetro Philips modelo X'Pert es uno de los aparatos usados para determinar los ángulos a los cuales la difracción ocurre en una muestra; sus características se muestran en la Fig. 17. Una muestra S, en forma de una placa, se coloca de manera que la rotación se lleve a cabo alrededor del eje O. Este eje es perpendicular al plano de la página. El haz de rayos-X monocromático es generado en el punto T, y las intensidades de los haces difractados son detectadas por un contador C. La muestra, la fuente de rayos-X y el contador son todos coplanares.

El contador se encuentra en un dispositivo móvil, el cual también puede ser girado alrededor del eje O; su posición angular en términos de  $2\theta$  se marca en una regla graduada. El contador y la muestra están mecánicamente acoplados, de tal manera que la rotación de la muestra en un ángulo  $\theta$  está acompañada por una rotación del contador de  $2\theta$ ; esto asegura que los ángulos incidentes y de reflexión se mantengan igual uno con respecto al otro.



**Fig. 17** Diagrama esquemático de un difractómetro de rayos-X; T = fuente de rayos-X, S = muestra, C = detector y O = eje de rotación alrededor del cual rota el detector y la muestra.

El contador se mueve a una velocidad constante y un medidor grafica automáticamente las intensidad de los rayos difractados (monitoreados por el contador) como una función de  $2\theta$ .  $\theta$  es el de ángulo de difracción, el cual se mide experimentalmente. La Fig. 18 muestra el patrón de difracción teórico (ICSD 25-0933) del  $TbMnO_3$  así como también se enlistan los principales planos cristalográficos, ángulos e intensidades relativas; los picos de mayor intensidad resultan cuando las condiciones de difracción de Bragg se satisfacen por un grupo de planos cristalográficos.



**Fig. 18** Patrón de difracción de rayos X para el material  $TbMnO_3$  correspondiente a la base de datos ICSD 25-0933. Se enlistan los principales ángulos de difracción, intensidades relativas y planos cristalográficos.

### ***3.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).***

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es una técnica ampliamente utilizada para la caracterización estructural de muestras sólidas. Se puede obtener una gran variedad de información morfológica, y de composición química en casi todo tipo de materiales. Vale la pena destacar su elevada resolución (del orden de 1nm de profundidad) y gran profundidad de campo, lo que permite una visualización tridimensional. Esta técnica abarca un amplio espectro de las áreas a estudiar, como la determinación morfológica de materiales, tamaños de grano, estudio de estados de agregación, estudio de microestructura de metales, determinación de cambios de composición, estudio de superficie, capas finas e interfases, identificación de minerales de pequeño tamaño, determinación de estratos en restauración, y un sin fin de aplicaciones.

El microscopio electrónico de barrido es un microscopio que utiliza electrones en lugar de luz para formar la imagen. En la Fig. 19 se presenta un esquema que muestra las partes más importantes que conforman un microscopio de barrido. El haz de electrones es generado en el cañón de electrones por efecto termo-iónico en un filamento (cátodo) que es de tungsteno, y se monocromatizan acelerándolos a través de un potencial ( $E$ ) de 1,000 a 30,000 volts en un sistema sometido a vacío. Los electrones acelerados salen del cañón, y son enfocados por las lentes condensadora y objetiva (Fig. 19), cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible. Con las bobinas deflectoras se barre el fino haz de electrones sobre la muestra. Cuando el haz incide sobre la muestra, tanto fonones como electrones son emitidos (ver Fig. 20) pero no todas estas señales son usadas para extraer información de la muestra. Las señales más comúnmente usadas son las de electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X. Los electrones secundarios son colectados por un detector, convertidos a voltaje y amplificados. Este voltaje amplificado es aplicado a un tubo de rayos catódicos, la intensidad de luz resulta al barrer el sitio. La imagen es construida de la intensidad de electrones emitidos que corresponden a la topografía de la muestra. La Fig. 21 muestra un ejemplo de la imagen obtenida de pequeños diamantes (carbón con estructura cúbica).

Para las muestras bajo estudio en esta tesis, se utilizó el microscopio JEOL JSM-5300 del cual se extrajo la información morfológica y composicional con un voltaje de excitación de 15 kV.

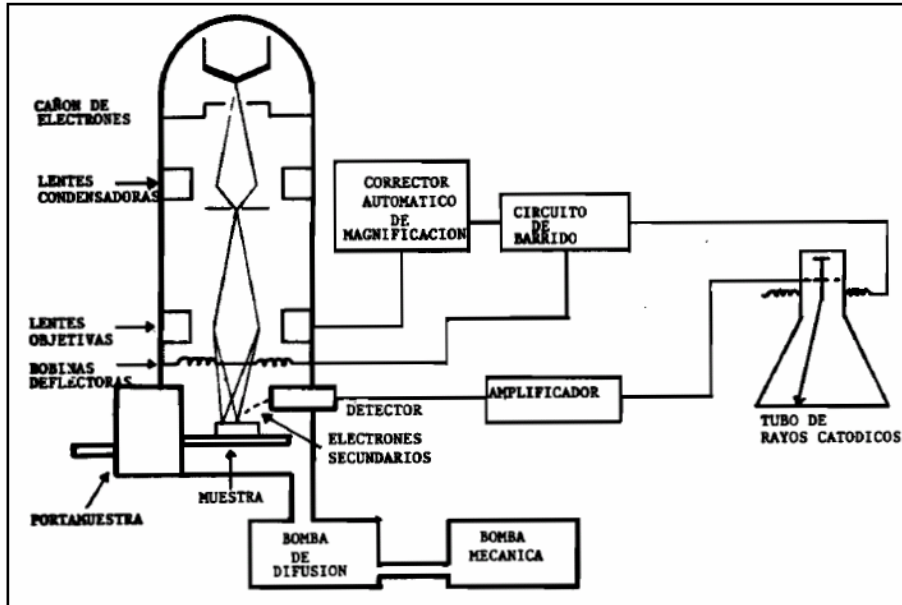


Fig. 19 Diagrama esquemático del microscopio de barrido.

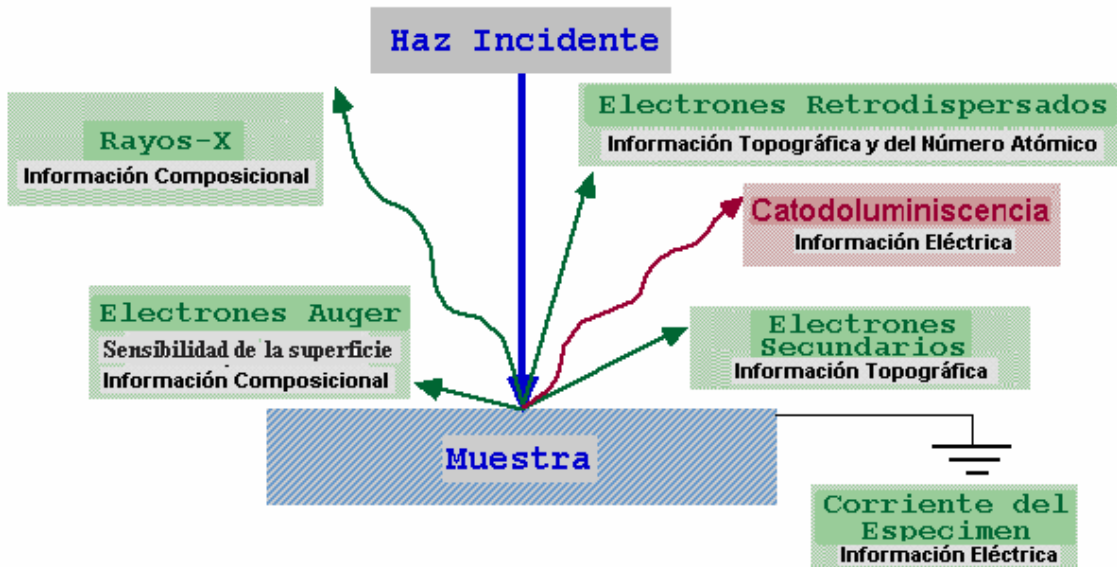
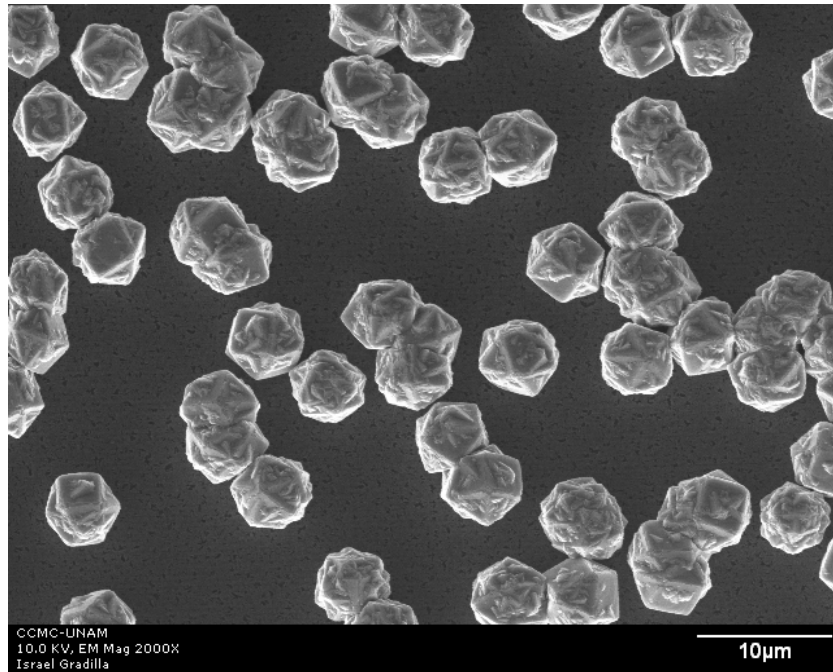


Fig. 20 Interacción electrón-muestra en un microscopio electrónico de barrido.



**Fig. 21** Imagen de SEM de pequeños diamantes.

### ***3.2.3 Espectroscopía de Energía Dispersada (EDS).***

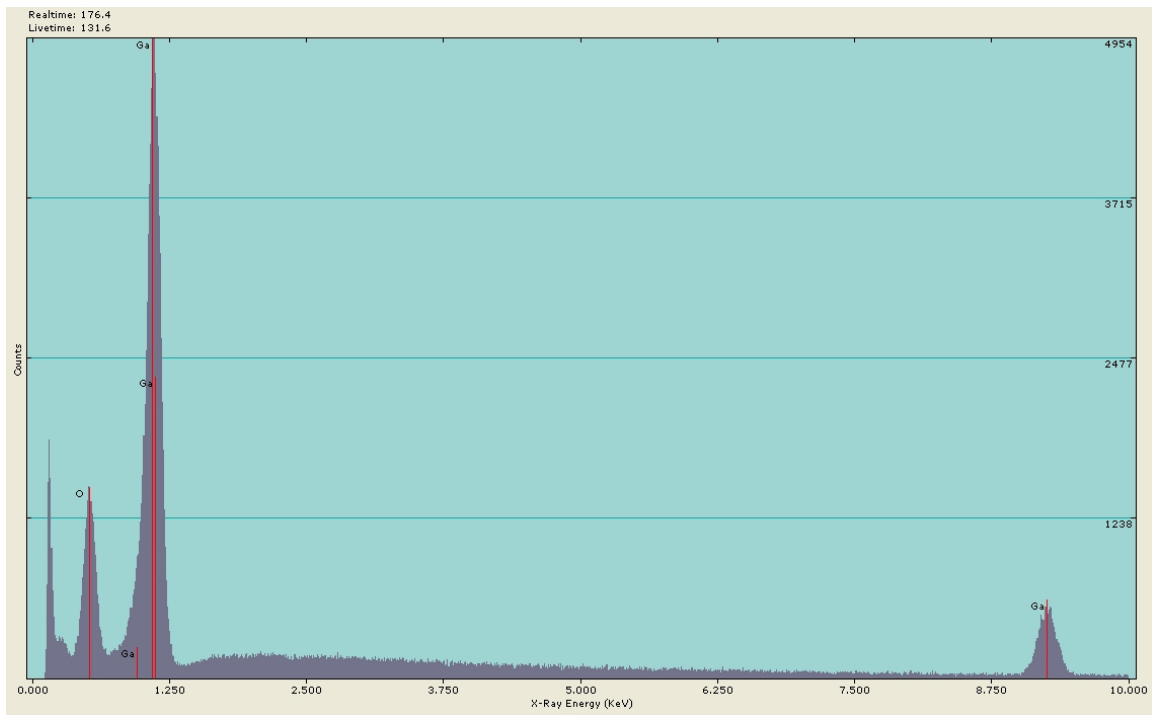
La espectroscopía de energía de dispersión de rayos X es una técnica química de microanálisis que generalmente es desarrollada en conjunto con el microscopio electrónico de barrido. La técnica utiliza los rayos X emitidos de la muestra durante el bombardeo del cañón de electrones para determinar la composición química del volumen analizado. Con esta técnica pueden ser detectados rápidamente contaminación en la muestra, agregados cristalinos, análisis de pequeños componentes en el material e identificación de fase y su distribución.

Cuando la muestra es bombardeada por el haz de electrones, los electrones son expulsados de los átomos que están la superficie de la muestra. La vacancia como consecuencia del electrón expulsado se llena por un electrón de la capa más externa, y un rayo-X es emitido para balancear la diferencia de energía entre los dos electrones.

El detector mide la intensidad de rayos-X emitidos contra la energía. La energía del rayo-X es característica de cada elemento del cual ha sido emitido. Con este análisis se obtiene un espectro de energía contra la intensidad relativa de rayos-X detectada y las

determinaciones para evaluar cualitativa y cuantitativamente los elementos presentes en el volumen de la muestra.

Solo pueden ser detectados elementos con número atómico desde el berilio hasta el uranio. En la Fig. 22 se muestra un ejemplo del espectro obtenido para el óxido de galio ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ).



**Fig. 22** Ejemplo de un espectro EDS del  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ .

### **3.3. Caracterización Magnética y Dieléctrica.**

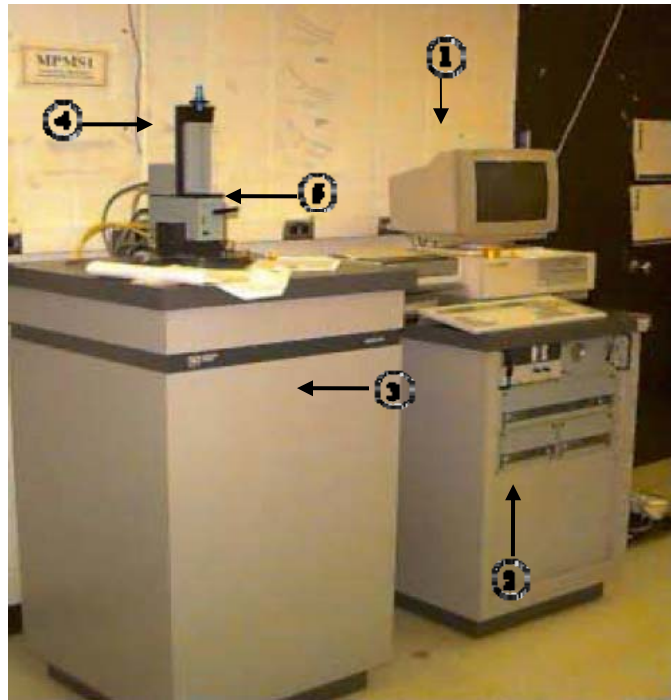
#### **3.3.1 Magnetómetro SQUID.**

Las medidas magnéticas se realizaron con un magnetómetro SQUID (Superconducting Quantum Interferente Device) Quantum Design modelo MPMS-5S, cuyas siglas en inglés significan Sistema de Medición de Propiedades Magnéticas. Este equipo mide el momento magnético de la muestra mediante la lectura de la salida del detector SQUID mientras la muestra se mueve hacia arriba, desde la posición inicial, a través de las bobinas detectoras SQUID. Este movimiento hacia arriba a través de las bobinas detectoras SQUID termina una exploración vertical. La lectura del voltaje, que es

tomada en función de la posición de la muestra en las bobinas, comprende los datos de la medición. En cada punto de las bobinas, el MPMS lee típicamente el voltaje de salida del SQUID varias veces, tal que el MPMS puede promediar múltiples exploraciones en orden, para mejorar la resolución de la medida.

Los principales componentes físicos del sistema son:

- 1.- La computadora con el software del control del sistema MPMS.
- 2.- La consola del control electrónico.
- 3.- El dewar para el helio líquido montado en su gabinete.
- 4.- La sonda criogénica MPMS, la cual incluye el Módulo de Control de Temperatura (TCM) integrado con el magneto superconductor MPMS y el sistema detector SQUID.
- 5.- El mecanismo de transporte de la muestra.



**Fig. 23** Componentes del sistema MPMS: 1 Computadora, 2 Consola de control electrónico, 3 Dewar, 4 Sonda criogénica y 5 Mecanismo de transporte de la muestra.

El magnetómetro SQUID MPMS-5S puede medir el momento magnético de las muestras con campos hasta de 50,000 Gauss (= 5 Tesla), en intervalos de temperatura desde 1.8K hasta 400 K (perfiles de magnetización vs. temperatura y vs. campo magnético aplicado); y tiene una resolución de  $5 \times 10^{-8}$  emu (el momento magnético de un electrón con momento angular  $L=1$  es  $0.0278 \times 10^{-8}$  emu).

### 3.3.2 Mediciones Eléctricas a Temperaturas Criogénicas.

El sistema de enfriamiento y controlador de temperatura para las medidas ferroeléctricas se llevó a cabo con un sistema de refrigeración Cryodyne Modelo 22C de la serie LTS Cryosystems; el cual consiste en un compresor modelo SC/SCW y una cabeza enfriadora modelo 22, y un termómetro/controlador series 4000 Cryogenic.

El proceso (o ciclo) de enfriamiento de los refrigeradores Cryodyne, los cuales utilizan helio como refrigerante, es análogo a los refrigeradores domésticos comunes. Un gas de trabajo (helio) es comprimido, el calor producido en la compresión es removido por intercambio de aire frío a caliente, después el gas se expande para producir el enfriamiento por debajo de la temperatura ambiente.

La cabeza enfriadora consiste en un cilindro de dos fases y una unidad controladora de desplazamiento, que juntas producen la refrigeración de ciclo cerrado a temperaturas desde 60 K a 120 K para la primera etapa de la estación enfriadora, hasta de 10 a 20 K para la segunda etapa de la estación enfriadora, dependiendo de las condiciones de operación.

Durante la operación, el helio (a altas presiones) sale del compresor, entra a la cabeza enfriadora y fluye a través de todo el sistema, produciendo así el enfriamiento en la primera y segunda fase de la estación enfriadora en la cámara a alto vacío.



**Fig. 24** Sistema de enfriamiento criogénico (dedo frío).

El sistema de adquisición de datos que se utilizó para las medidas ferroeléctricas fue el analizador Precision LC con el software VISION de Radiant Technologies Inc.



## IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

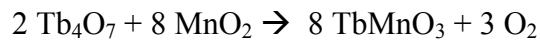
### A. Resultados Preliminares: $TbMnO_3$ dopado con Bi, Sr y Ba.

En esta primera parte de resultados y discusión, se aborda el tema del compuesto  $TbMnO_3$  dopado con bismuto, estroncio y bario. Este estudio precedió y preparó la siguiente etapa de investigación, el  $TbMnO_3$  dopado con Al. Ya que como se mostrará en esta sección se presentan los cimientos y motivos por lo cuales el trabajo principal de esta tesis se enfoca en las muestras dopadas con aluminio.

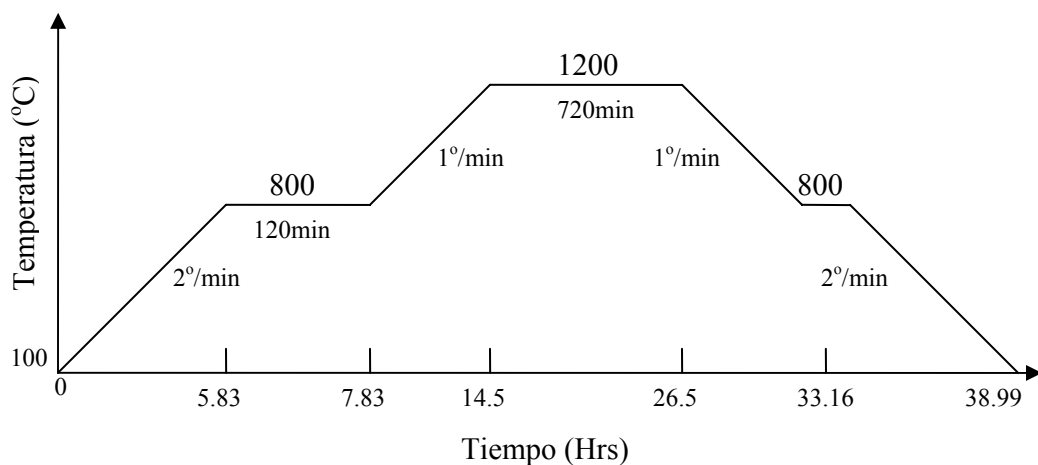
#### 4a.1. Síntesis y Análisis Estructural.

##### 4a.1.1. Difracción de Rayos X.

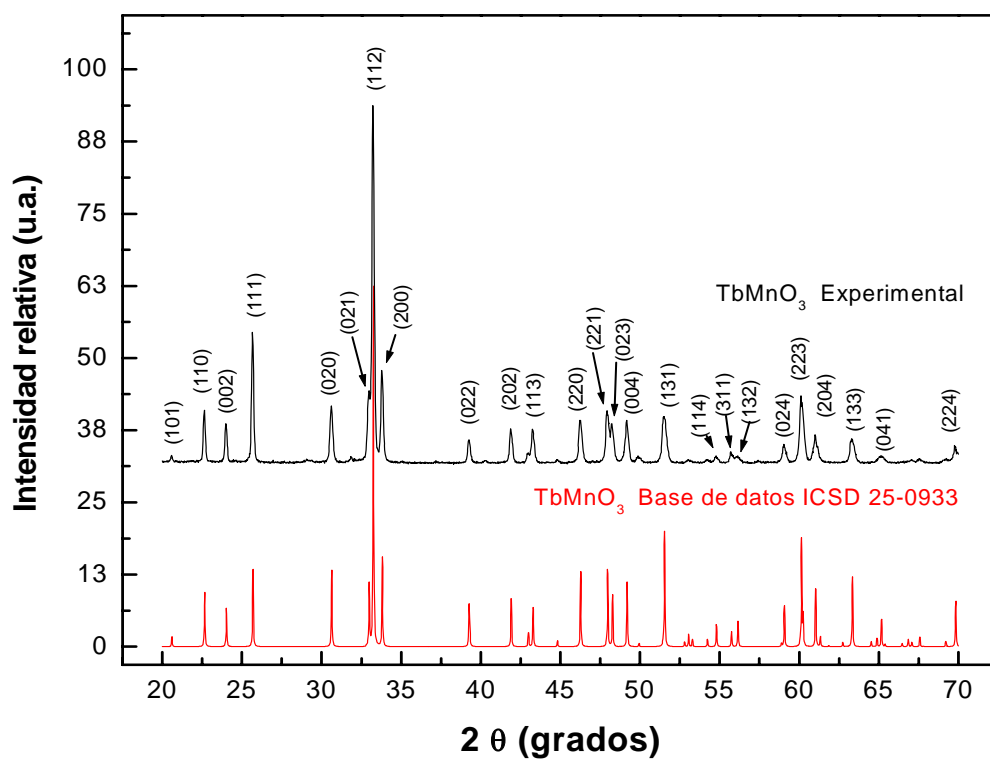
El material  $TbMnO_3$  se preparó de forma policristalina por el método tradicional de reacción al estado sólido. Se pesaron 2.141gr de  $Tb_4O_7$  (99.99%) y 0.996gr de  $MnO_2$  (99.9%) para formar 3gr de  $TbMnO_3$  de acuerdo a la siguiente reacción:



Esta mezcla se molió y prensó a 5000 kPa, y posteriormente se hizo reaccionar a una temperatura de 1200°C. La Fig. 25 muestra el tratamiento térmico realizado para la formación del compuesto bajo estudio. Después de varias pruebas a diferentes presiones de prensado y diferentes rampas de sintetizado para obtener la fase cristalina del  $TbMnO_3$ , el mejor resultado se obtuvo con estos valores, ya que al aplicar una mayor presión, las pastillas se agrietaban, y a una menor temperatura, el material no se sintetizaba completamente. Kharrazi et al, llegan a la conclusión que la temperatura de calcinación en nanopartículas de  $TbMnO_3$  es primordial en las propiedades magnéticas [4], teniendo esta referencia, no se aumentó la temperatura de síntesis, ya que a 1200°C se obtuvo muy bien la fase. Posteriormente, sintetizado el material, se procedió a hacer el análisis de difracción de rayos X.



**Fig. 25** Tratamiento térmico para la cerámica TbMnO<sub>3</sub> pura y dopada con Sr, Bi, Ba y Al.



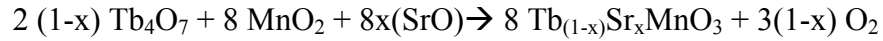
**Fig. 26** Patrón de difracción de rayos X para TbMnO<sub>3</sub>.

En la Fig. 26 se muestra el patrón de difracción de rayos X teórico y experimental del TbMnO<sub>3</sub>. El patrón experimental se indexa con sus respectivos planos y no se aprecian picos de difracción extras que pudiesen indicar la presencia de segundas fases.

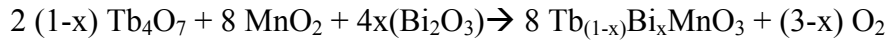
El patrón teórico correspondiente (ICSD 25-0933) pertenece a una estructura ortorrómbica con grupo espacial Pbnm y parámetros de red  $a = 5.29 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.84 \text{ \AA}$  y  $c = 7.39 \text{ \AA}$ .

Se prepararon muestras policristalinas de  $\text{TbMnO}_3$  dopadas con Sr, Bi y Ba a diferentes concentraciones de acuerdo a las siguientes reacciones:

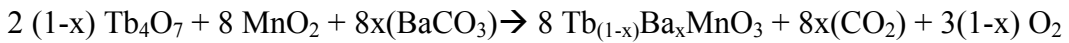
- Para estroncio, con  $x = 0.05$  y  $0.5$ :



- Para bismuto, con  $x = 0.05$  y  $0.12$ :



- Para bario, con  $x = 0.05$  y  $0.13$ :



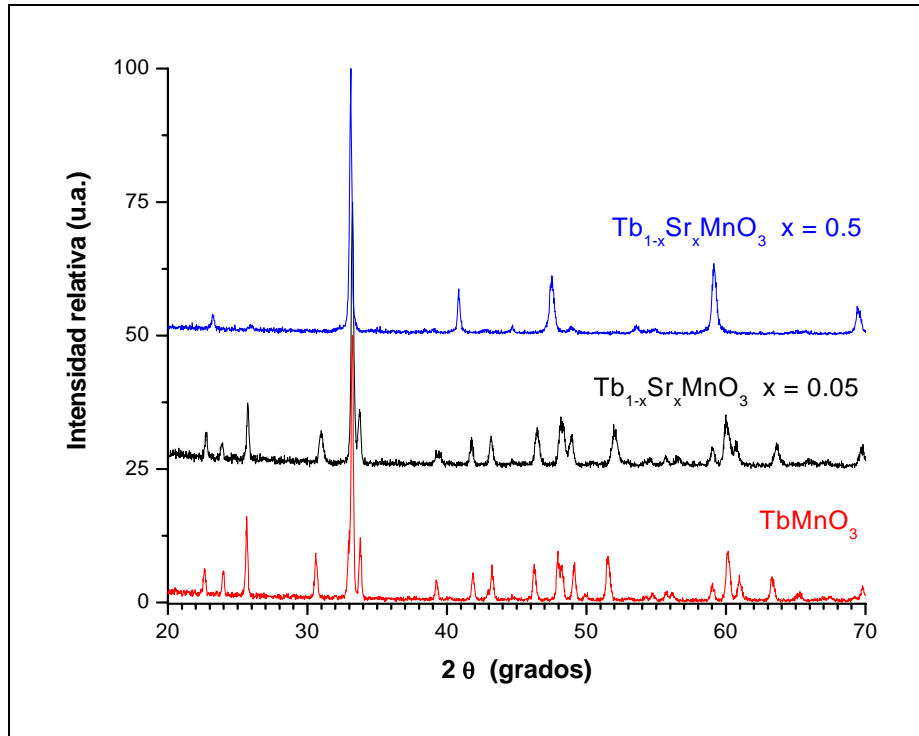
Estos compuestos se sintetizaron con el mismo tratamiento térmico mostrado en la Fig. 25. La densidad de las muestras obtenidas se muestra en la Tabla 6. Éstas fueron medidas directamente de las pastillas cilíndricas, pesándolas y calculando su volumen ( $\pi r^2 h$ ). La densidad teórica para el cristal de  $\text{TbMnO}_3$  es  $7.605 \text{ g/cm}^3$ ; y de acuerdo a la tabla presentada, es importante mencionar que en general los compuestos sintetizados mostraron una pobre densificación (común en este tipo de manganitas [34]). La sustitución de dopantes como Sr y Ba mostraron las mas bajas densificaciones; sin embargo la sustitución de Bi, mostraron densificaciones mayores que la densidad del compuesto sin dopar.

**Tabla 6.** Densidades obtenidas para las muestras dopadas con Sr, Bi y Ba.

Muestra	Dopante $x =$	Densidad $\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$	% Densidad teórica $(\rho_{exp} / \rho_{teo}) \times 100$
$\text{TbMnO}_3$	0	4.839	63.68%
$\text{Tb}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	0.05	4.310	56.68%
$\text{Tb}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	0.5	2.859	37.59%
$\text{Tb}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$	0.05	4.888	64.28%
$\text{Tb}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$	0.12	5.195	68.31%
$\text{Tb}_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$	0.05	3.636	47.81%
$\text{Tb}_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$	0.13	3.864	50.81%

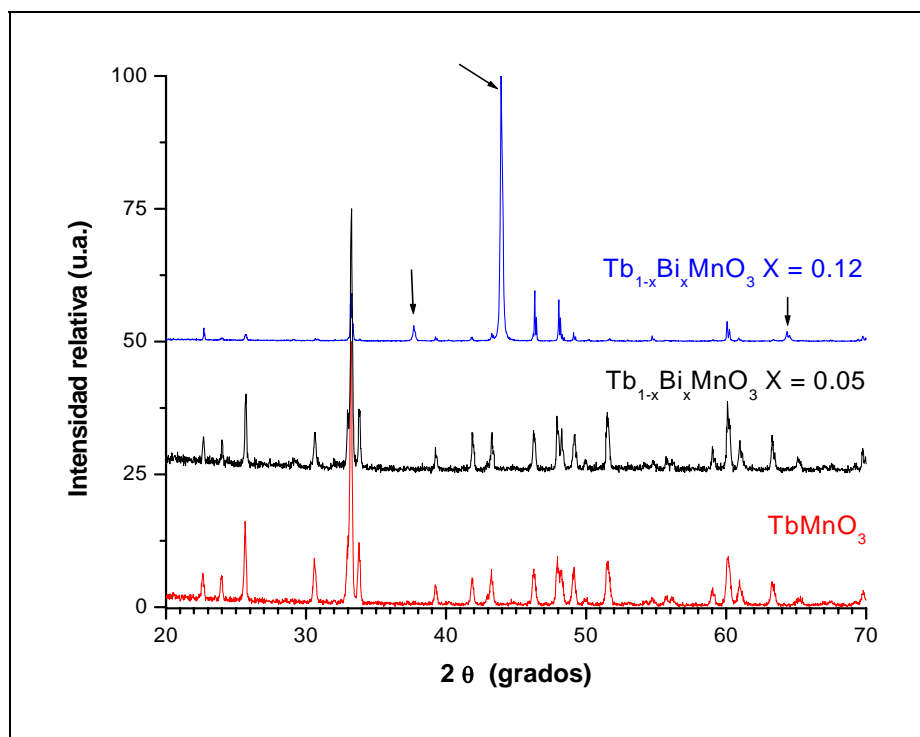
\* $\rho_{teórica}$  para  $\text{TbMnO}_3 = 7.605 \text{ g/cm}^3$

A continuación se muestran los patrones de difracción de rayos X de las muestras obtenidas.



**Fig. 27** Patrón de difracción de rayos X para  $TbMnO_3$  dopado con Sr al 5 y 50% atómico.

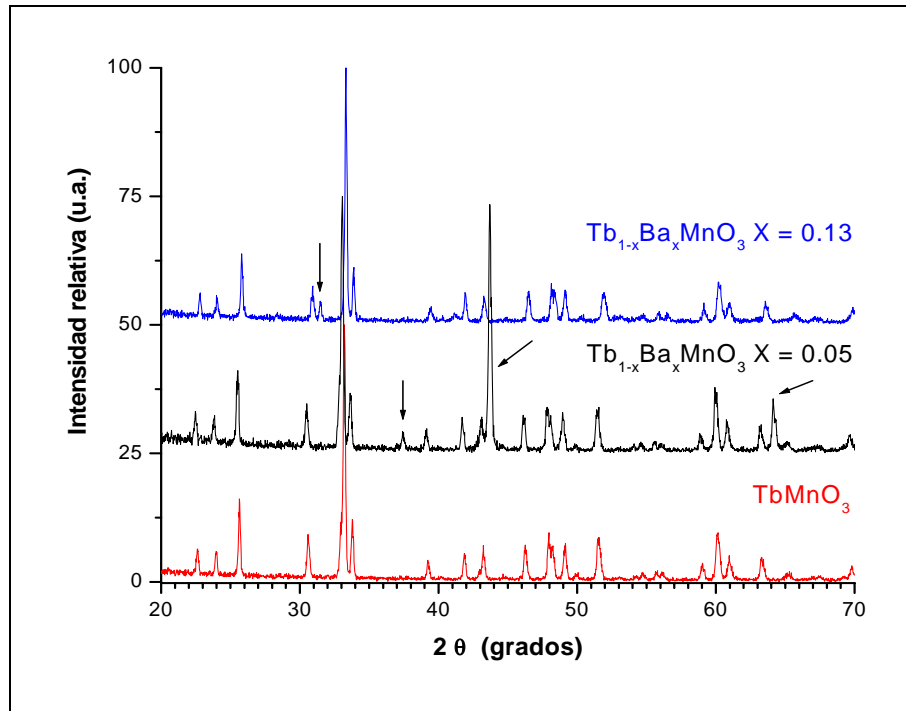
En la Fig. 27 se presentan los resultados de rayos X para las muestras dopadas con Sr. Se observa que introducir bajas concentraciones (5% atómico) del ion dopante la estructura ortorrómbica se mantiene, ya que el patrón de difracción revela que todos los picos pueden ser indexados con los planos correspondientes a la muestra sin dopar ( $TbMnO_3$ ); pero al introducir 50% atómico de estroncio, aparentemente existen señales de una transformación de fase (se sugiere una simetría cúbica por las pocas reflexiones existentes), ya que algunos planos se extinguen y solo se mantienen algunos de mas alta intensidad.



**Fig. 28** Patrón de difracción de rayos X para  $TbMnO_3$  dopado con Bi al 5 y 12% atómico. Las flechas indican los principales picos que aparecen al dopar.

En la Fig. 28 se muestra el resultado de difracción de rayos X para los compuestos dopados con Bi. Cuando se introduce Bi al 5% atómico, la fase ortorrómbica del  $TbMnO_3$  se mantiene sin cambios notorios en los picos de difracción; mientras que al introducir 12% atómico de Bi, la intensidad de los picos cambia totalmente, lo que sugiere un cambio estructural del sistema extinguiéndose algunos picos y pareciendo otros nuevos (señalados en la Fig. 28).

Se puede resumir que para el compuesto  $TbMnO_3$  dopado con Sr y Bi a bajas concentraciones ( $x = 0.05$ ) la ortorrómbica del sistema se sigue manteniendo. Mientras que para concentraciones más altas, se pierde la isoestructuralidad cambiando la simetría del  $TbMnO_3$ .



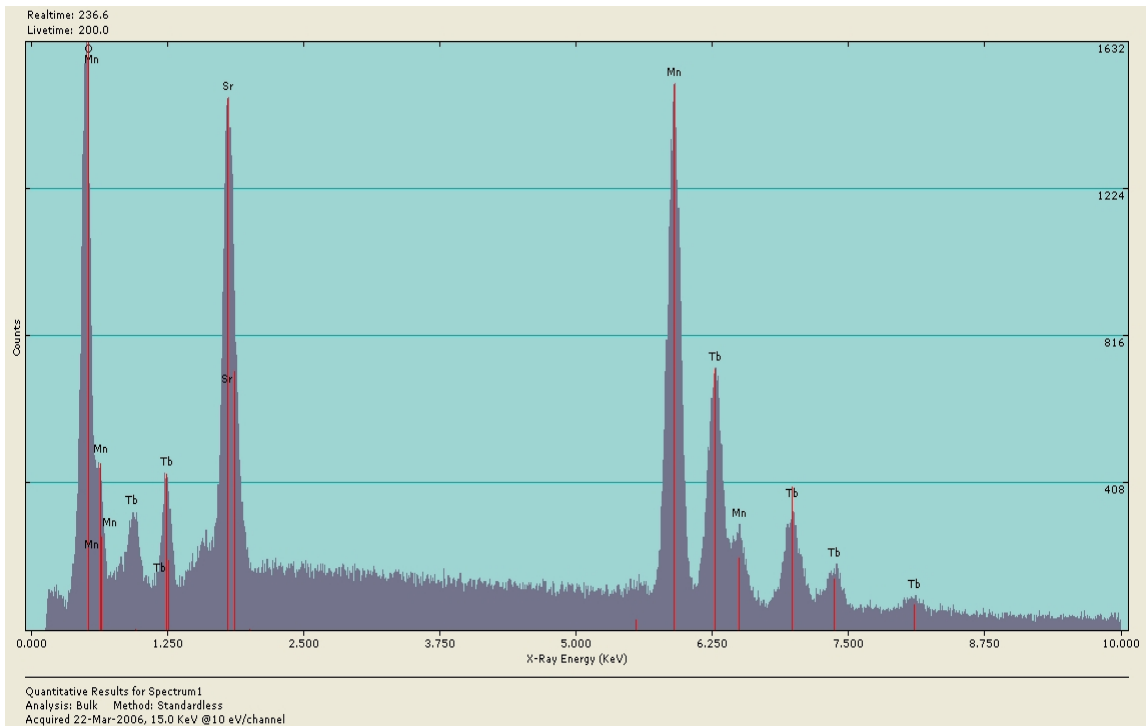
**Fig. 29** Patrón de difracción de rayos X para  $\text{TbMnO}_3$  dopado con Ba al 5 y 13% atómico, las flechas indican los picos nuevos que aparecen al dopar.

En la Fig. 29 se presenta el patrón de difracción de rayos X para los compuestos dopados con Ba al 5% y 13% atómico. Se aprecia que con la mínima cantidad de Ba introducido aparentemente se tiene una mezcla de 2 fases cristalinas; una correspondiente a la estructura ortorrómbica del  $\text{TbMnO}_3$  y otra probablemente a un subproducto de esta fase ya que los picos a  $\sim 37^\circ$ ,  $43.5^\circ$  y  $64^\circ$  (señalados en la figura) confirma este hecho. Al dopar con Ba, la fase del  $\text{TbMnO}_3$  cambia rápidamente con tan sólo  $x = 0.05$ .

#### 4a.2. Análisis de superficie.

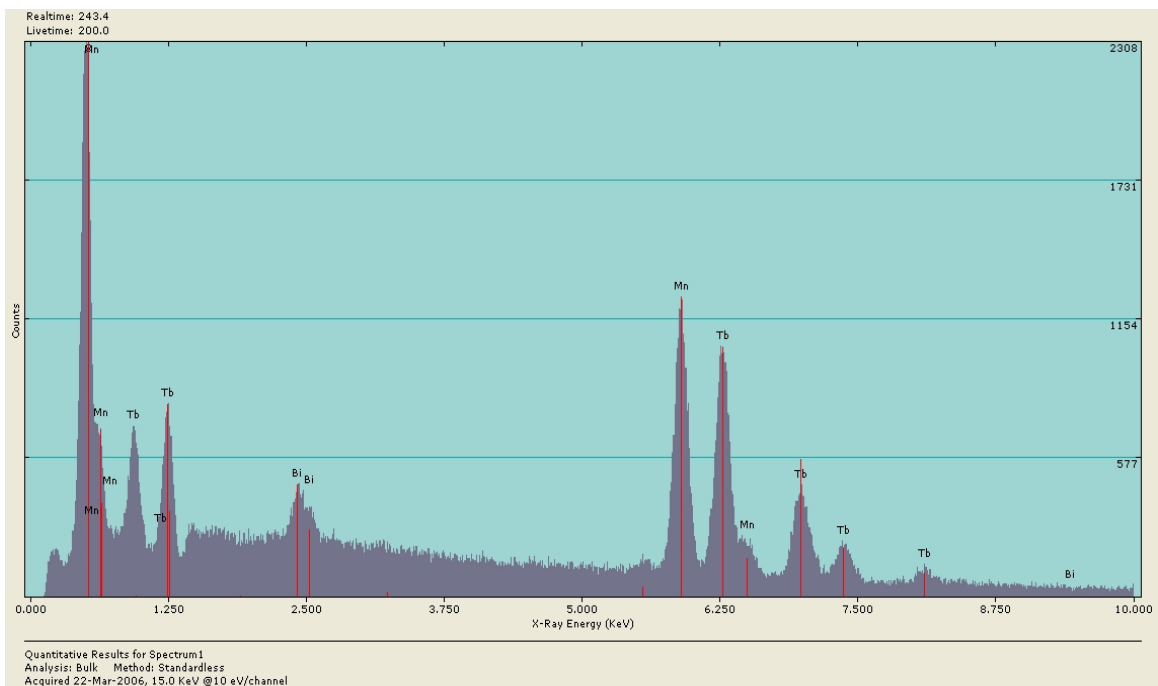
##### 4a.2.1. Espectroscopía de Energía Dispersada (EDS).

A continuación se muestran espectros de energía dispersada obtenidos para algunas de las muestras dopadas con Sr, Bi y Ba. La Fig. 30 muestra el espectro obtenido para una cerámica de  $\text{TbMnO}_3$  dopada con Sr al 50%. En este se identifican los elementos presentes del compuesto formado: Tb, Sr, Mn y O. No se detectaron contaminantes.

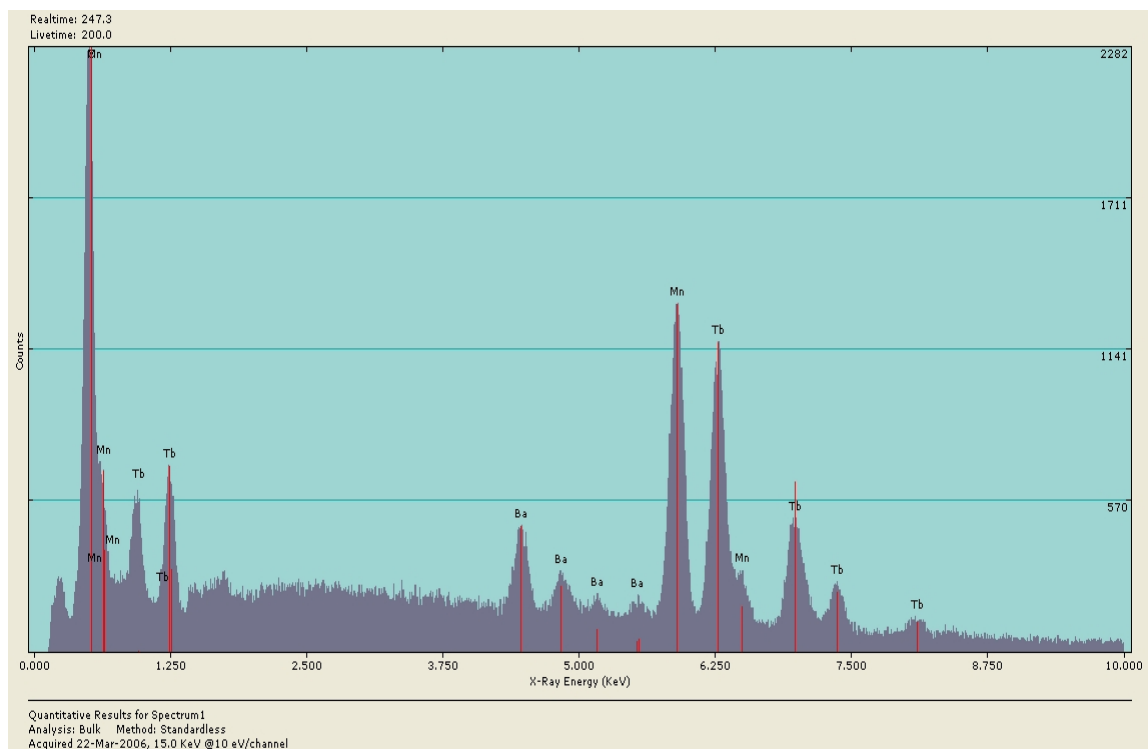


**Fig. 30** Espectro EDS para una cerámica de  $Tb_{1-x}Sr_xMnO_3$  con  $x = 0.5$ .

En la Fig. 31 se muestra el espectro obtenido de una cerámica de  $TbMnO_3$  impurificada con 12% de Bi. Se identificaron los elementos del compuesto (Tb, Mn, O y Bi) sin presencia de contaminantes.



**Fig. 31** Espectro EDS para una cerámica de  $Tb_{1-x}Bi_xMnO_3$  con  $x = 0.12$ .



**Fig. 32** Espectro EDS para una cerámica de  $Tb_{1-x}Ba_xMnO_3$  con  $x = 0.13$ .

En la Fig. 32 se muestra el espectro obtenido de una cerámica de  $TbMnO_3$  dopada con 13% de Ba. Se identifican los principales elementos de la muestra: terbio, manganeso, oxígeno y bario; no hubo presencia de contaminantes.

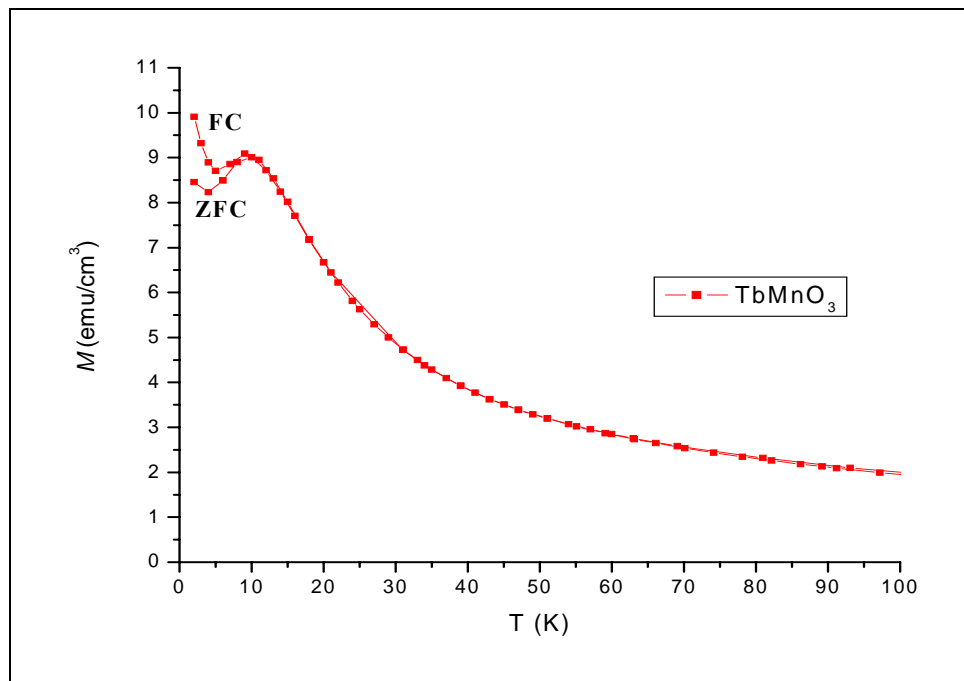
Estos espectros (Fig. 30-32) demuestran que no se encontraron contaminantes en la muestras. Sólo fueron observados los elementos esperados: Tb, Sr, Bi, Ba, Mn y O respectivamente para cada uno de los compuestos formados.

### 4a.3. Propiedades Magnéticas.

En esta sección se analiza la caracterización física correspondiente al comportamiento magnético de las muestras de  $TbMnO_3$  tanto puro como dopado con Sr, Bi y Ba. Los resultados de las medidas de magnetización  $M$  ( $emu/cm^3$ ) en función de la temperatura  $T$  (K), se muestran a continuación.



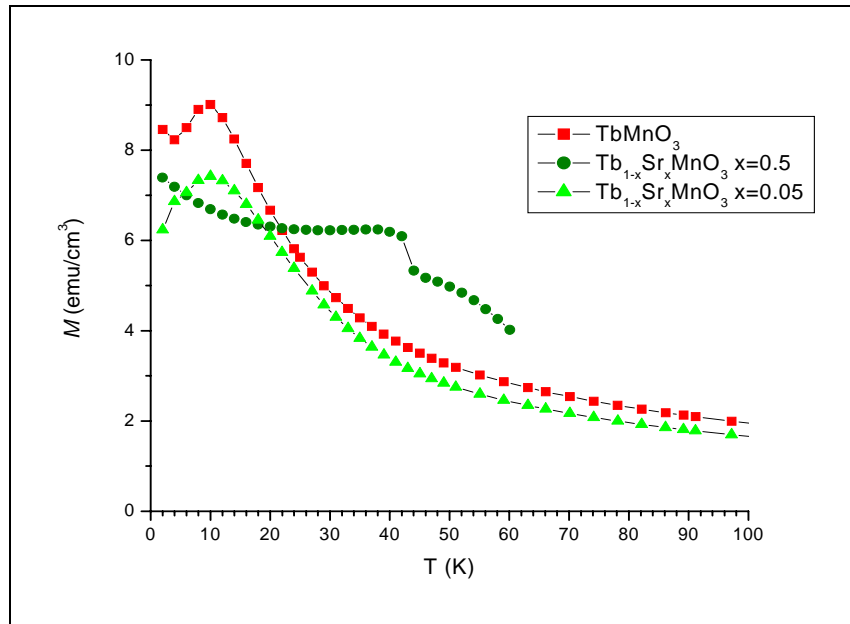
La Fig. 33 muestra la magnetización en función de la temperatura para el material policristalino  $\text{TbMnO}_3$ , realizada en los modos de medición de “Enfriamiento a campo cero”, ZFC (Zero Field Cooling, por sus siglas en inglés) y “Enfriamiento con campo”, FC (Field Cooling), a temperaturas de 2 a 100 K. A 10 K se aprecia una anomalía en la magnetización, observada como un pico ancho. Por debajo de 10 K se presenta una irreversibilidad (diferencia entre las curvas) en los modos ZFC y FC. La forma del pico y la irreversibilidad en la magnetización sugiere un ordenamiento magnético de tipo antiferromagnético (AFM).



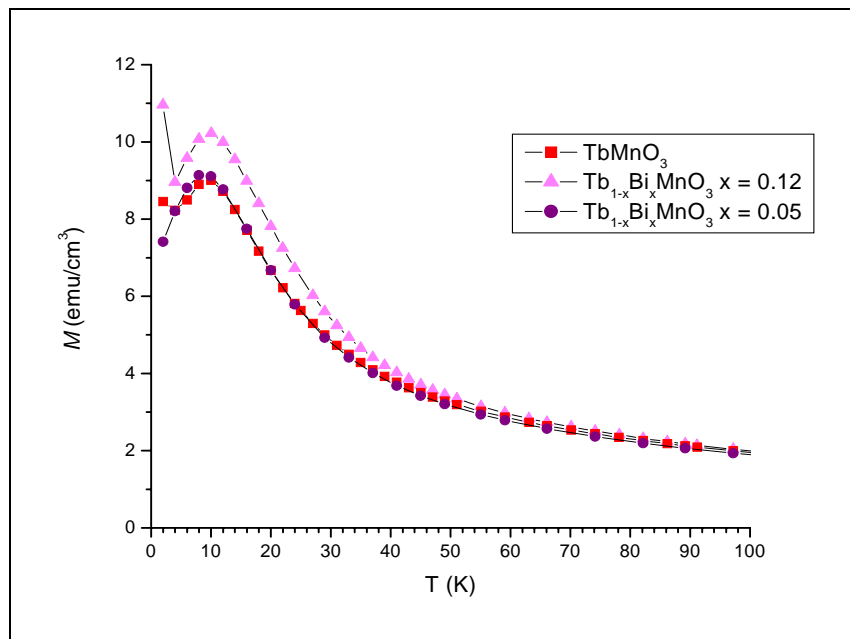
**Fig. 33** Perfil de magnetización  $M$  en función de la temperatura  $T$  (K) con campo  $H=1000$  Oe para  $\text{TbMnO}_3$  en el modo enfriado sin campo aplicado (ZFC) y enfriando con campo (FC) desde 2 hasta 100K.

En la Fig. 34 se aprecia el comportamiento de la magnetización en función de la temperatura para las muestras dopadas con Sr en conjunto con la muestra no dopada. Principalmente se observa que la magnetización del sistema dopado en comparación con la muestra sin estroncio no cambia notablemente. La muestra con 50% atómico de estroncio, medida en el rango de temperatura de 2 a 60 K en el modo ‘ZFC’ no muestra la anomalía a 10 K. A diferencia del pico observado en las otras muestras ( $x = 0, 0.05$ ) en ésta ( $x=0.5$ ) se observa una magnetización “plana” con un escalón alrededor de los 50 K.

Es posible que la desaparición del pico a bajas temperaturas sea debido a que la fase ortorrómbica correspondiente al  $\text{TbMnO}_3$  haya desaparecido y esta discontinuidad sea señal de una nueva fase. Esto se puede sugerir en conjunto con los resultados de difracción de rayos X presentados en la Fig. 27 (Pág. 51).

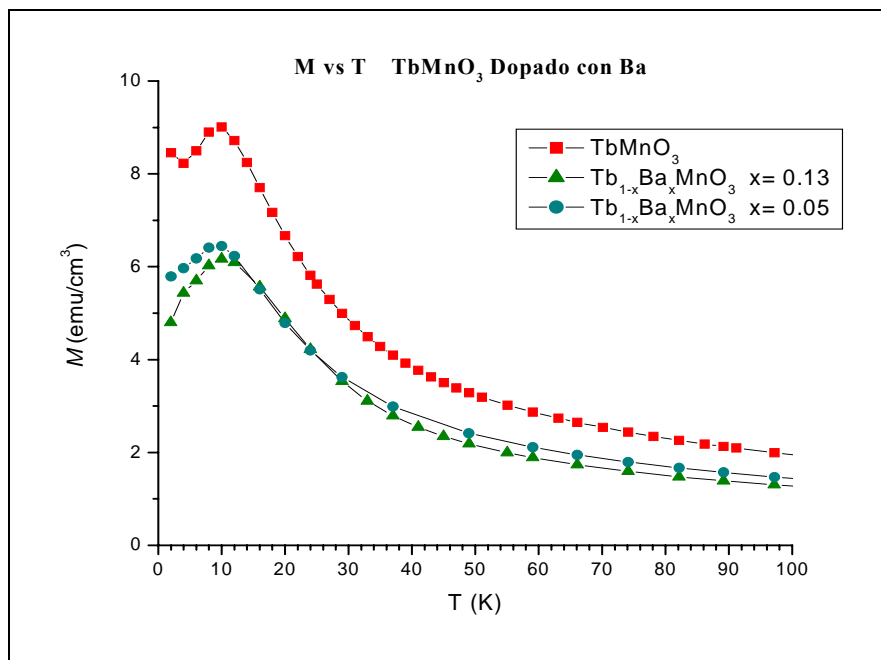


**Fig. 34** Perfil de magnetización  $M$  en función de la temperatura  $T$  (K) con campo  $H = 1000$  Oe para  $\text{TbMnO}_3$  dopado con Sr a diferentes concentraciones.



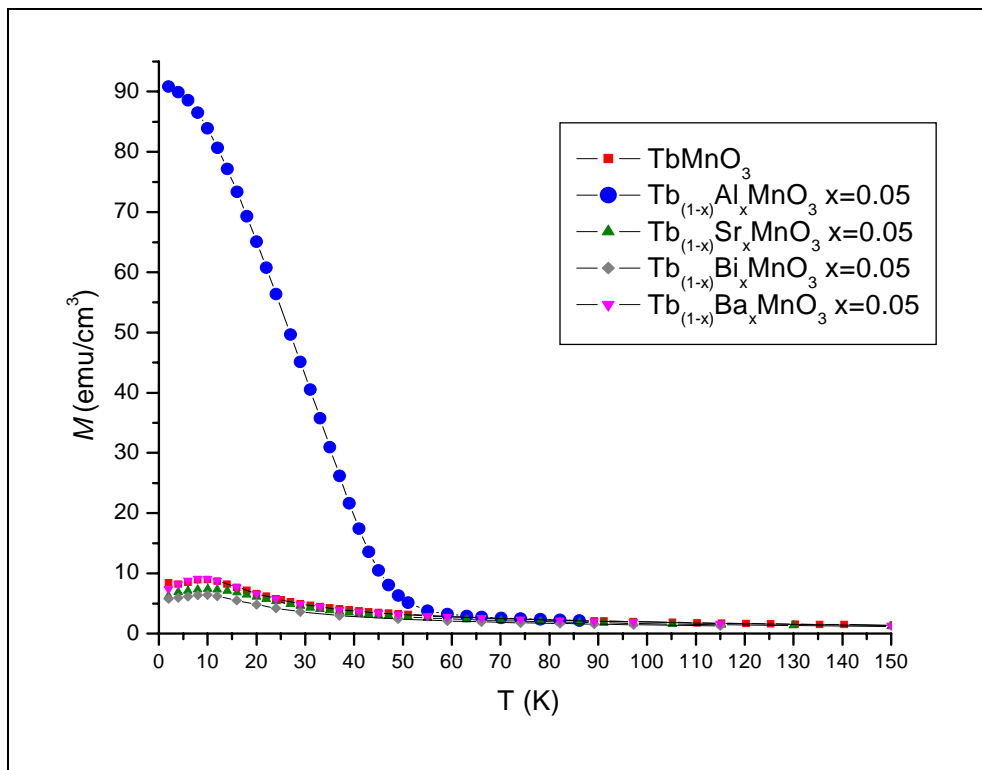
**Fig. 35** Perfil de magnetización  $M$  en función de la temperatura  $T$  (K) con campo  $H = 1000$  Oe para  $\text{TbMnO}_3$  dopado con Bi a diferentes concentraciones.

En la Fig. 35 se muestra el perfil de magnetización en función de la temperatura obtenido del material  $\text{TbMnO}_3$  tanto puro y dopado con Bi. No se aprecian cambios notables en la magnetización respecto al compuesto sin dopar. Sin embargo en la Fig. 36 se muestra que al dopar con Ba al  $\text{TbMnO}_3$  ocurre una disminución en los valores de magnetización. Este comportamiento puede estar relacionado a la presencia de dos diferentes fases cristalinas como mostró el patrón de difracción de rayos X de estas muestras (Fig. 29, pág. 53).



**Fig. 36** Perfil de magnetización  $M$  en función de la temperatura  $T$  (K) con campo  $H=1000$  Oe para  $\text{TbMnO}_3$  dopado con Ba a diferentes concentraciones.

Debido a los resultados mostrados de las muestras de  $\text{TbMnO}_3$  dopado con Sr, Bi y Ba, el énfasis de esta tesis se enfoca en las muestras dopadas con Al. Ya que, como se mostrará en la siguiente sección, las propiedades magnéticas del  $\text{TbMnO}_3$  cambian significativamente al dopar con este elemento. El efecto que produce el aluminio se aprecia en la gráfica de la Fig. 37, donde se muestra una comparación de los perfiles de magnetización  $M$  en función de la temperatura  $T$  para los diferentes compuestos dopados con Sr, Bi, Ba y Al a la misma concentración de dopante  $x = 0.05$ . Los detalles de las muestras dopadas con Al se describen en la siguiente sección.



**Fig. 37** Comparación de las curvas de magnetización en función de la temperatura para los diferentes compuestos sintetizados a una misma concentración de dopante,  $x = 0.05$ .

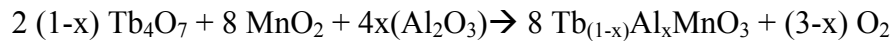
## B. Resultados: *TbMnO<sub>3</sub> dopado con Al.*

Esta sección muestra los resultados de la parte medular de esta tesis: el compuesto  $TbMnO_3$  dopado con Al. Se describen los resultados de los procesos de síntesis, análisis estructural, caracterización magnética y dieléctrica de los diferentes compuestos obtenidos, así como también se intenta dar una explicación de estos resultados.

### 4b.1. Síntesis y Análisis Estructural.

#### 4b.1.1. Difracción de Rayos X.

Siguiendo la ruta de síntesis mencionada en el capítulo II (Secc. 3.1, pág. 35), se prepararon muestras policristalinas de  $TbMnO_3$  dopadas con Al mediante el método de reacción al estado sólido a diferentes concentraciones de Al ( $x = 0.05, 0.07, 0.1$  y  $0.3$ ), de acuerdo a la siguiente reacción:



Las muestras se prensaron a 5000 kPa y se sintetizaron siguiendo las mismas condiciones de tratamiento térmico que la de los compuestos dopados con Sr, Bi y Ba mostrado en la Fig. 25 (pág. 49); la densidad obtenida de las muestras en bulto dopadas con Al se muestra en la Tabla 7.

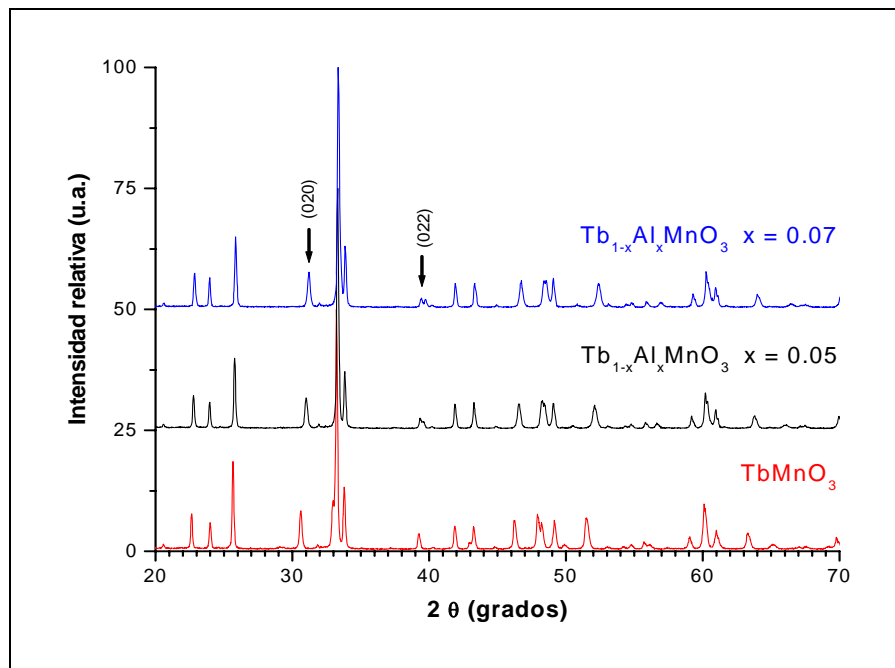
**Tabla 7.** Densidades obtenidas para las muestras de  $TbMnO_3$  dopado con Al.

Muestra	Dopante x =	Densidad $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	% Densidad teórica ( $\rho_{exp} / \rho_{teo}$ ) x100
$TbMnO_3$	0	4.839	63.68%
$Tb_{(1-x)}Al_xMnO_3$	0.05	4.209	55.34%
$Tb_{(1-x)}Al_xMnO_3$	0.07	4.498	59.15%
$Tb_{(1-x)}Al_xMnO_3$	0.1	4.472	58.81%
$Tb_{(1-x)}Al_xMnO_3$	0.3	3.767	49.54%

\* $\rho_{teórica}$  para  $TbMnO_3 = 7.605$  g/cm<sup>3</sup>

De la misma manera con la que se hizo para las muestras dopadas con Sr, Bi y Ba, la densidad experimental se calculó pesando las muestras y calculando su volumen. La mayor densificación se obtuvo en aquellas con concentraciones de Al del 7% y 10% (~60% respecto a la densidad teórica del  $\text{TbMnO}_3$ ). Mientras que la menor densificación alcanzada ( $3.767 \text{ g/cm}^3$ ) resultó de las muestras dopadas con el 30% de Al. La baja densificación, típica en este tipo de materiales, se hace presente de igual manera que para los compuestos dopados con Sr, Bi y Ba. En la sección de resultados de microscopía electrónica de barrido (SEM) se confirma la gran porosidad que presentan estos compuestos.

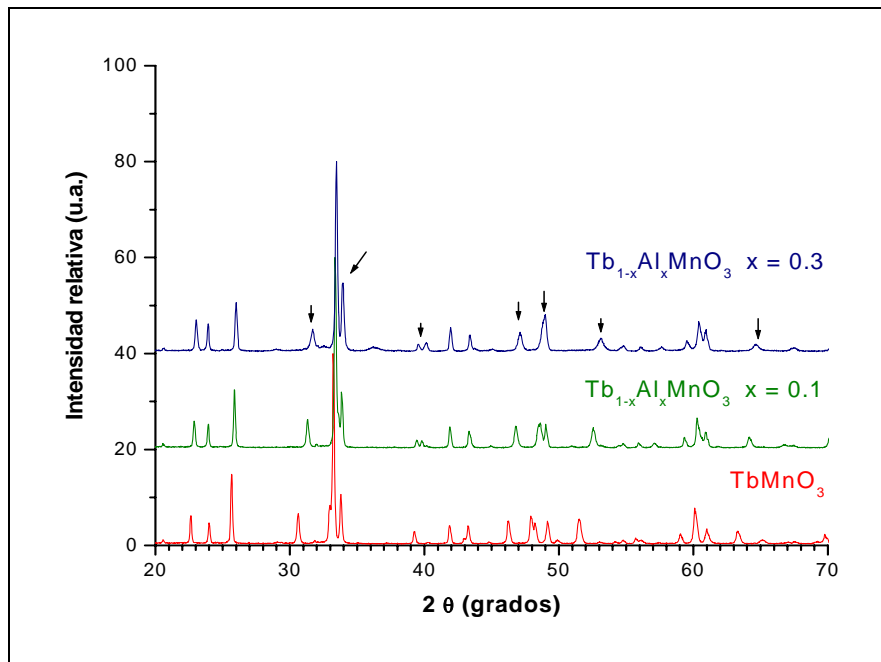
En las figuras 38 y 39 se muestran los patrones de difracción de rayos X obtenidos para los compuestos dopados con aluminio a concentraciones de 5%, 7%, 10% y 30% atómico.



**Fig. 38** Patrón de difracción de rayos X para  $\text{TbMnO}_3$  dopado con Al al 5 y 7% atómico, las flechas indican el corrimiento y desdoblamiento de ciertos picos de difracción.

En la Fig. 38 se nota que conforme se introduce el aluminio, éste va provocando corrimiento de algunos picos como los señalados por las flechas, y claramente se aprecia el desdoblamiento del pico a aproximadamente  $2\theta = 39.2^\circ$  en un doblete correspondiente al plano (022). Esto significa que un plano que satisface la condición de Bragg con interferencia destructiva en el  $\text{TbMnO}_3$ , al introducir Al, se hace presente para satisfacer

la condición de Bragg provocando interferencia constructiva, es decir, el Al produce un desplazamiento de los átomos, afectando así la difracción del plano (022). El corrimiento de los picos hacia la derecha indica distancias interatómicas mayores, para este caso, primordialmente el pico a  $2\theta = 30.5^\circ$  correspondiente al plano (020) sugiere que el Al está distorsionando la red cristalina del  $\text{TbMnO}_3$ .



**Fig. 39** Patrón de difracción de rayos X para  $\text{TbMnO}_3$  dopado con Al al 10 y 30% atómico, las flechas indican los picos de difracción que presentan corrimiento.

A medida que se introduce mayor cantidad de aluminio en la estructura, en la Fig. 39 se nota un claro movimiento de ciertos picos de difracción (los cuales se muestran en la figura); algunos se agrupan ( $2\theta = 48^\circ$ ), otros se desdoblán ( $2\theta = 49^\circ$ ) y otros sufren un corrimiento ( $2\theta = 31^\circ$ ); la perovskita ortorrómbica se distorsiona más o inclusive puede que cambie su estructura. A bajas concentraciones de aluminio ( $x = 0.05, 0.07$  y  $0.1$ ), básicamente se sigue manteniendo la misma estructura del  $\text{TbMnO}_3$ . En la siguiente sección se hace un estudio de la determinación de los parámetros de red mediante procesos de refinamiento Rietveld para dar una idea de cómo está siendo afectada la estructura.

#### **4b.1.2. Determinación de los parámetros de red mediante procesos de refinamiento Rietveld.**

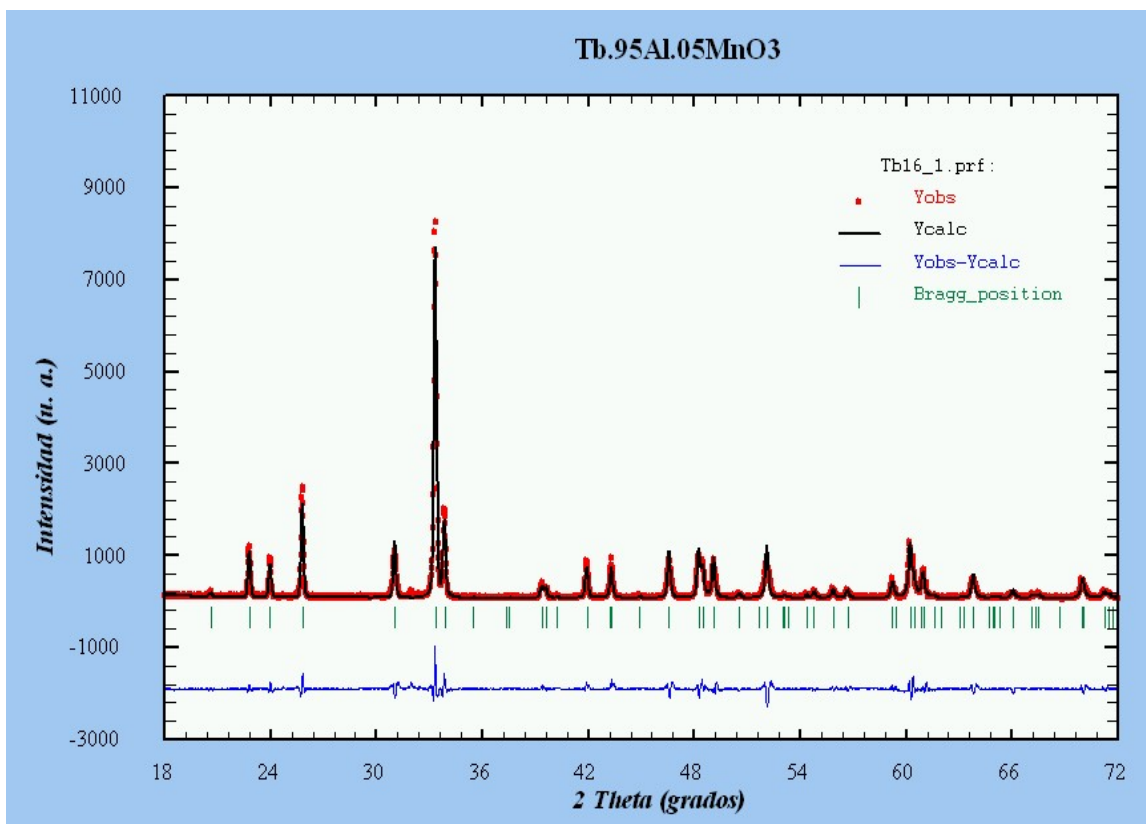
Con el propósito de saber cómo se está modificando la estructura tipo perovskita a medida que el  $\text{TbMnO}_3$  se va dopando con aluminio, se realizaron procesos de refinamientos Rietveld para obtener información sobre la variación de los parámetros de red. Este proceso consiste en ajustar el patrón de difracción experimental a un patrón teórico, el cual fue calculado mediante el programa *Fullprof*. Estos refinamientos se calcularon para los compuestos  $\text{Tb}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_3$  suponiendo la introducción del aluminio en el sitio del Tb y del Mn.

En las figuras 40 a 46 se presentan los siguientes términos: *Yobs*, la cual corresponde al patrón de rayos X experimental, *Ycalc*, que es el patrón teórico calculado por el programa, *Yobs-Ycalc*, corresponde a la diferencia entre los patrones experimental y teórico, el cual es indicativo de la calidad del refinamiento, y *Bragg position* que da las posiciones de Bragg teóricas del modelo propuesto para el refinamiento.

En las tablas, de la 8 a la 13, se dan algunos de los parámetros más importantes del refinamiento. X, Y y Z dan en conjunto la posición de los átomos, el factor de ocupación describe la cantidad de espacio que llena el elemento dentro de la estructura; *a*, *b* y *c* son los parámetros de red, y V, el volumen de la celda; los parámetros entre paréntesis [] corresponden a la referencia teórica del  $\text{TbMnO}_3$  sin dopar; D es la densidad de la estructura refinada.  $R_f$ ,  $R_{wp}$  y  $\chi^2$  son parámetros propios del refinamiento, y arrojan información sobre la calidad del refinamiento.

Las figuras 40, 41, 42 y 43 presentan los refinamientos suponiendo la substitución del ion Tb por Al, en la fase ortorrómbica con grupo espacial *Pbnm*.

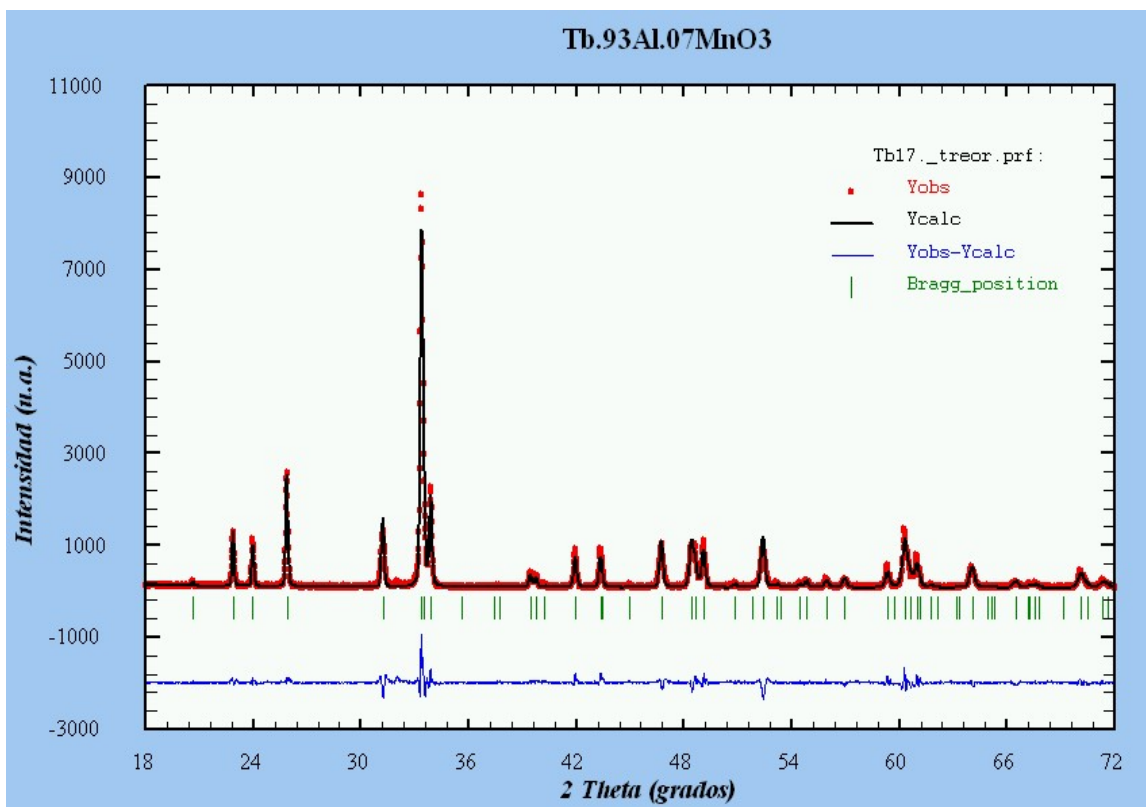




**Fig. 40** Resultado del proceso de refinamiento estructural para la muestra de Tb<sub>0.95</sub>Al<sub>0.05</sub>MnO<sub>3</sub>.

**Tabla 8.** Parámetros refinados para el Tb<sub>0.95</sub>Al<sub>0.05</sub>MnO<sub>3</sub> en la fase ortorrómbica con grupo espacial Pbnm.

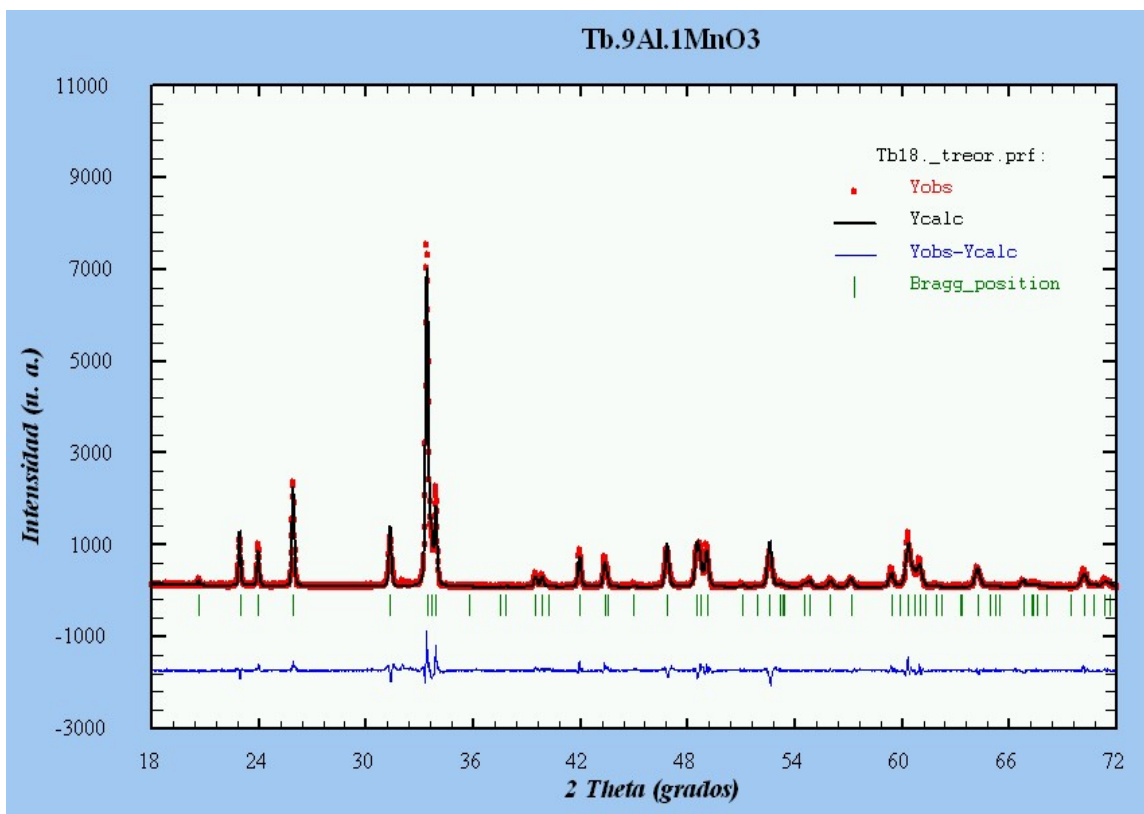
Átomo	Sitio	X	Y	Z	Factor Occ
Tb/Al	4c	0.5168	0.5779	0.2500	0.95/0.05
Mn	4b	0.5000	0.0000	0.0000	1
O1	4c	0.4016	0.9821	0.2500	1
O2	8d	-0.2929	0.3182	0.0458	1
a = 5.290 Å		b = 5.759 Å	c = 7.415 Å	V = 225.965 Å <sup>3</sup>	
[ a = 5.297 Å		b = 5.831 Å	c = 7.403 Å	V = 228.700 Å <sup>3</sup> ]	
R <sub>f</sub> = 3.109		R <sub>wp</sub> = 16.2	χ <sup>2</sup> = 1.73	D = 7.503 g/cm <sup>3</sup>	Z = 4



**Fig. 41** Resultado del proceso de refinamiento estructural para la muestra de Tb<sub>0.93</sub>Al<sub>0.07</sub>MnO<sub>3</sub>.

**Tabla 9.** Parámetros refinados para el Tb<sub>0.93</sub>Al<sub>0.07</sub>MnO<sub>3</sub> en la fase ortorrómbica con grupo espacial Pbnm.

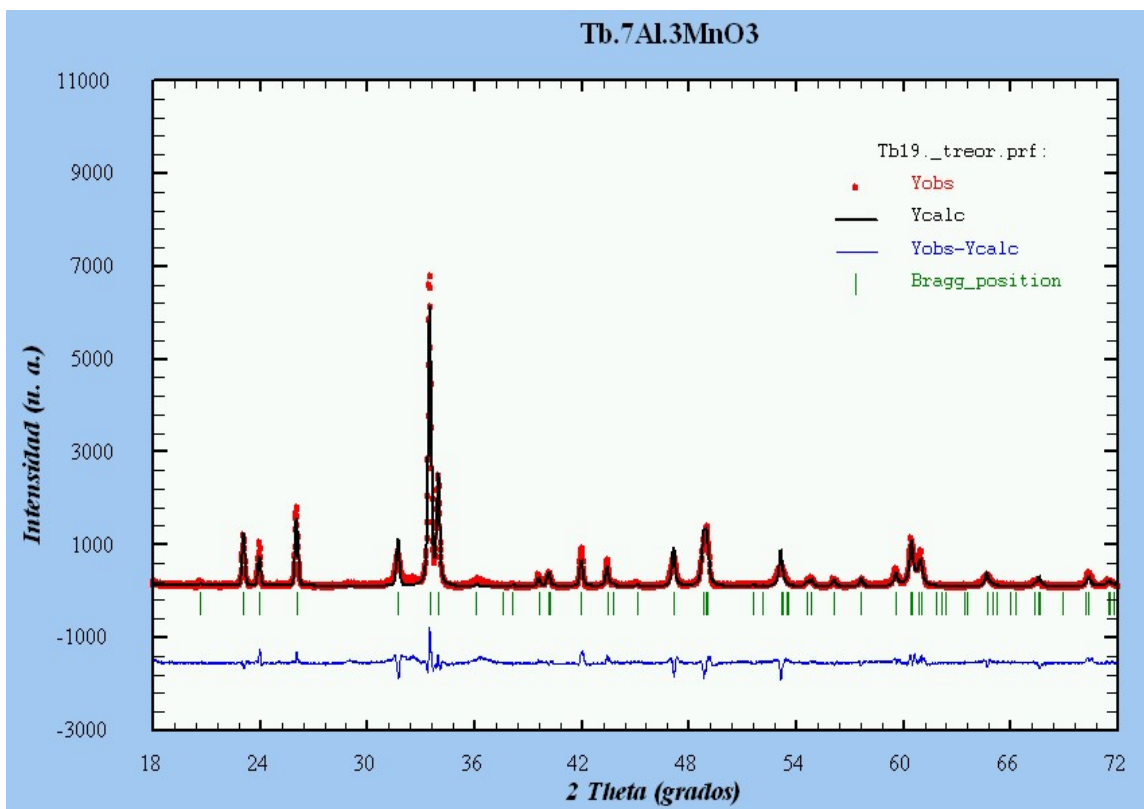
Átomo	Sitio	X	Y	Z	Factor Occ
Tb/Al	4c	0.5165	0.5749	0.2500	0.93/0.07
Mn	4b	0.5000	0.0000	0.0000	1
O1	4c	0.3976	0.9608	0.2500	1
O2	8d	-0.2899	0.3174	0.0517	1
a = 5.285 Å		b = 5.724 Å	c = 7.415 Å	V = 224.356 Å <sup>3</sup>	
[ a = 5.297 Å		b = 5.831 Å	c = 7.403 Å	V = 228.700 Å <sup>3</sup> ]	
R <sub>f</sub> = 3.37		R <sub>wp</sub> = 19.5	χ <sup>2</sup> = 3.146	D = 7.479 g/cm <sup>3</sup> Z = 4	



**Fig. 42** Resultado del proceso de refinamiento estructural para la muestra de Tb<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>.

**Tabla 10.** Parámetros refinados para el Tb<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub> en la fase ortorrómbica con grupo espacial Pbnm.

Átomo	Sitio	X	Y	Z	Factor Occ
Tb/Al	4c	0.5162	0.5741	0.2500	0.9/0.1
Mn	4b	0.5000	0.0000	0.0000	1
O1	4c	0.4040	0.9601	0.2500	1
O2	8d	-0.2854	0.3196	0.0498	1
a = 5.282 Å		b = 5.700 Å	c = 7.419 Å	V = 223.44 Å <sup>3</sup>	
[ a = 5.297 Å		b = 5.831 Å	c = 7.403 Å	V = 228.70 Å <sup>3</sup> ]	
R <sub>f</sub> = 3.809		R <sub>wp</sub> = 17.9	χ <sup>2</sup> = 2.02	D = 7.392 g/cm <sup>3</sup>	Z = 4

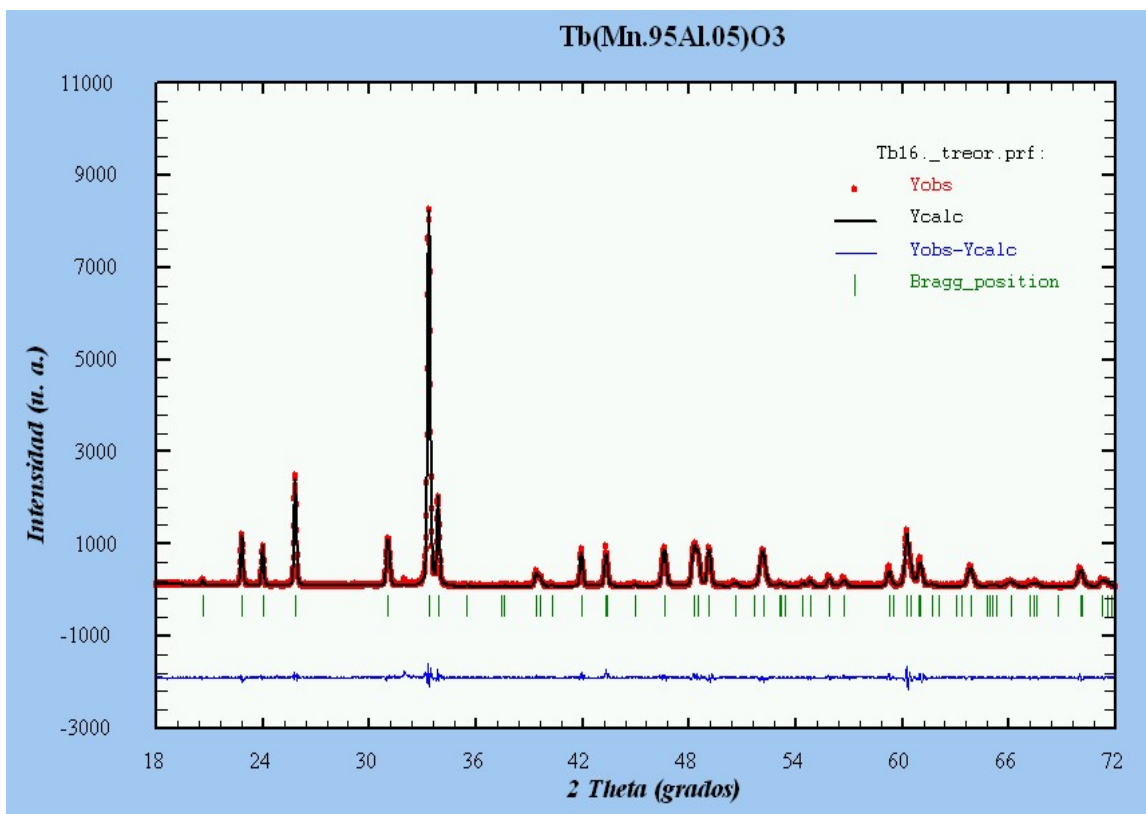


**Fig. 43** Resultado del proceso de refinamiento estructural para la muestra de Tb<sub>0.7</sub>Al<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>.

**Tabla 11.** Parámetros refinados para el Tb<sub>0.7</sub>Al<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> en la fase ortorrómbica con grupo espacial Pbnm.

Átomo	Sitio	X	Y	Z	Factor Occ
Tb/Al	4c	0.5126	0.5736	0.2500	0.7/0.3
Mn	4b	0.5000	0.0000	0.0000	1
O1	4c	0.3582	1.0227	0.2500	1
O2	8d	-0.2878	0.3137	0.0567	1
a = 5.276 Å    b = 5.638 Å    c = 7.424 Å    V = 220.885 Å <sup>3</sup> [ a = 5.297 Å    b = 5.831 Å    c = 7.403 Å    V = 228.700 Å <sup>3</sup> ] R <sub>f</sub> = 7.313    R <sub>wp</sub> = 27    χ <sup>2</sup> = 5.80    D = 7.231 g/cm <sup>3</sup> Z = 4					

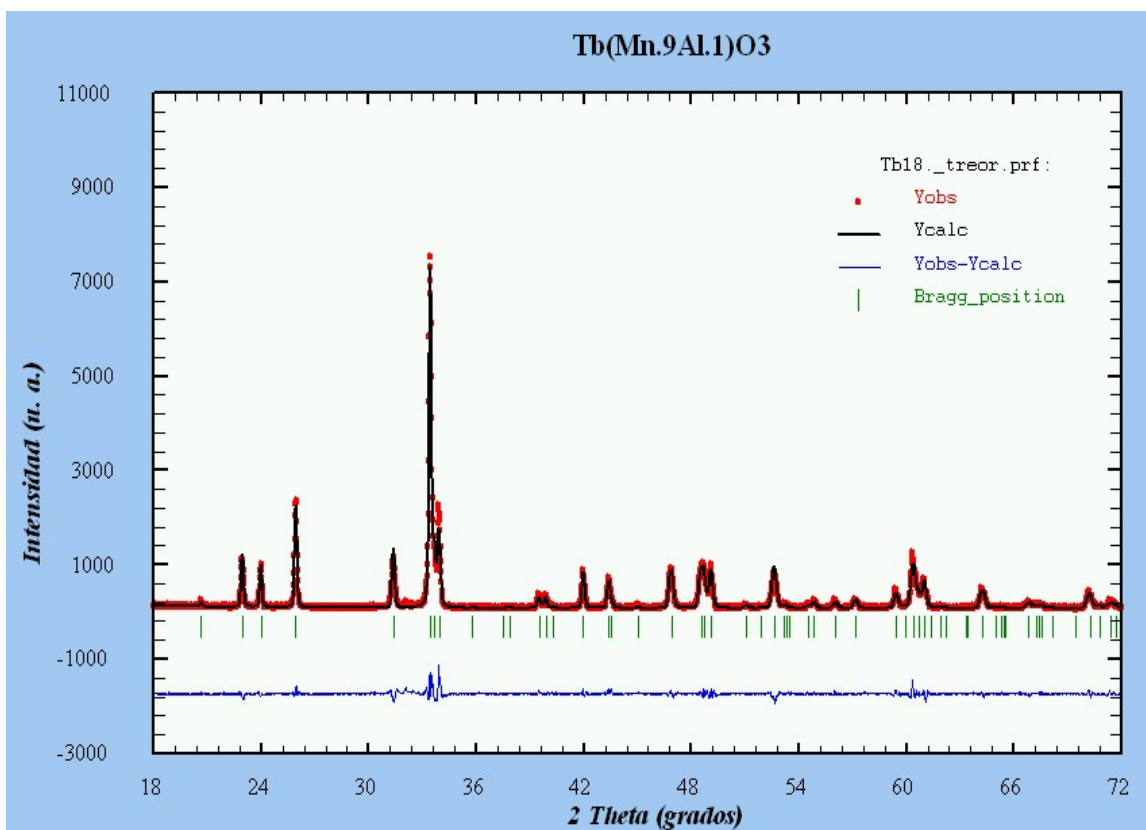
En las figuras 44, 45 y 46 se muestra el refinamiento hecho para el compuesto TbMnO<sub>3</sub> dopado con 0.05, 0.1 y 0.3 de aluminio suponiendo la sustitución del Al en el sitio del Mn conservando la misma fase ortorrómbica del TbMnO<sub>3</sub> y grupo espacial *Pbnm*.



**Fig. 44** Resultado del proceso de refinamiento estructural para la muestra de Tb(Mn<sub>0.95</sub>Al<sub>0.05</sub>)O<sub>3</sub>.

**Tabla 12.** *Parámetros refinados para el Tb(Mn<sub>0.95</sub>Al<sub>0.05</sub>)O<sub>3</sub> en la fase ortorrómbica con grupo espacial Pbnm.*

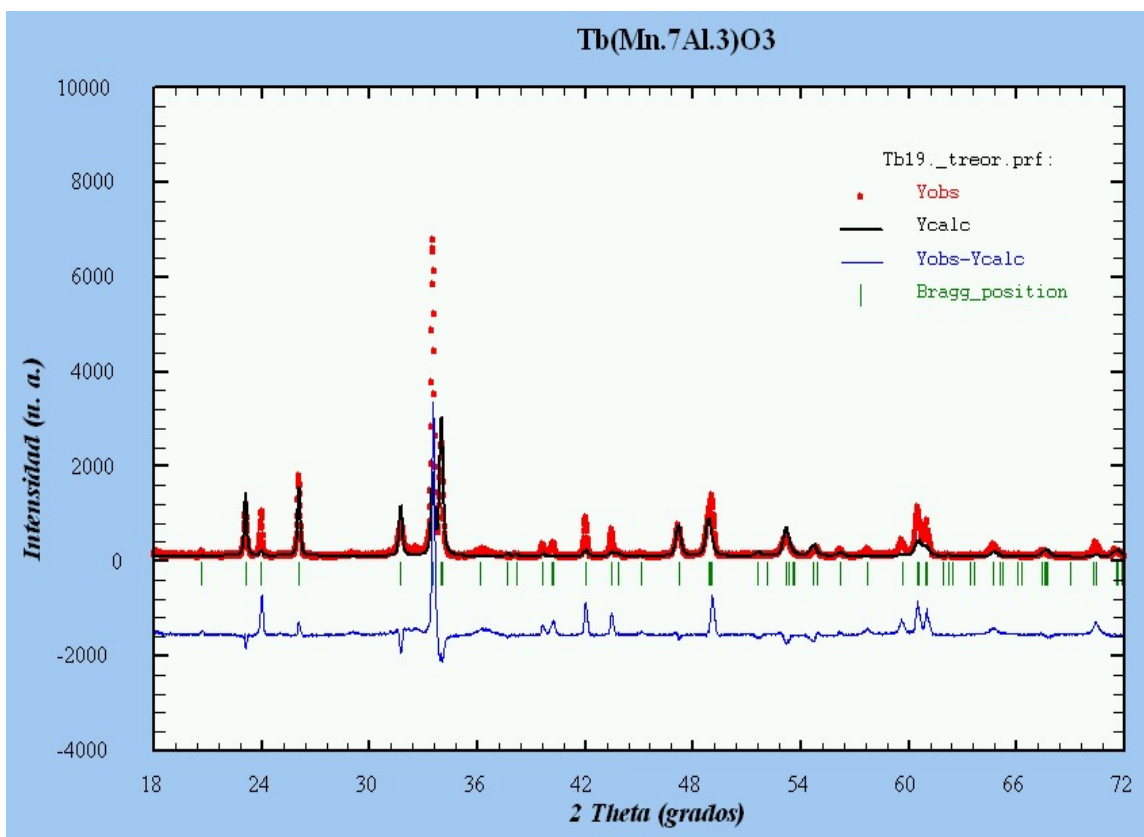
Átomo	Sitio	X	Y	Z	Factor Occ
Tb	4c	0.5163	0.5772	0.2500	1
Mn/Al	4b	0.5000	0.0000	0.0000	0.95/0.05
O1	4c	0.3993	0.9741	0.2500	1
O2	8d	-0.2911	0.3229	0.0480	1
a = 5.287 Å		b = 5.754 Å	c = 7.410 Å	V = 225.469 Å <sup>3</sup>	
[ a = 5.297 Å		b = 5.831 Å	c = 7.403 Å	V = 228.700 Å <sup>3</sup> ]	
R <sub>f</sub> = 3.094		R <sub>wp</sub> = 16	χ <sup>2</sup> = 1.70	Z = 4	



**Fig. 45** Resultado del proceso de refinamiento estructural para la muestra de Tb(Mn<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>)O<sub>3</sub>.

**Tabla 13.** Parámetros refinados para el Tb(Mn<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>)O<sub>3</sub> en la fase ortorrómbica con grupo espacial Pbnm.

Átomo	Sitio	X	Y	Z	Factor Occ
Tb	4c	0.5154	0.5742	0.2500	1
Mn/Al	4b	0.5000	0.0000	0.0000	0.9/0.1
O1	4c	0.4008	0.9649	0.2500	1
O2	8d	-0.2861	0.3179	0.0495	1
a = 5.279 Å		b = 5.697 Å	c = 7.414 Å	V = 223.022 Å <sup>3</sup>	
[ a = 5.297 Å		b = 5.831 Å	c = 7.403 Å	V = 228.700 Å <sup>3</sup> ]	
R <sub>f</sub> = 3.996		R <sub>wp</sub> = 19	χ <sup>2</sup> = 2.26	Z = 4	



**Fig. 46** Resultado del proceso de refinamiento estructural para la muestra de Tb(Mn<sub>0.7</sub>Al<sub>0.3</sub>)O<sub>3</sub>.





Los parámetros del refinamiento fueron los siguientes:

$$R_f = 55.7 \quad R_{wp} = 57.8 \quad \chi^2 = 27.8$$

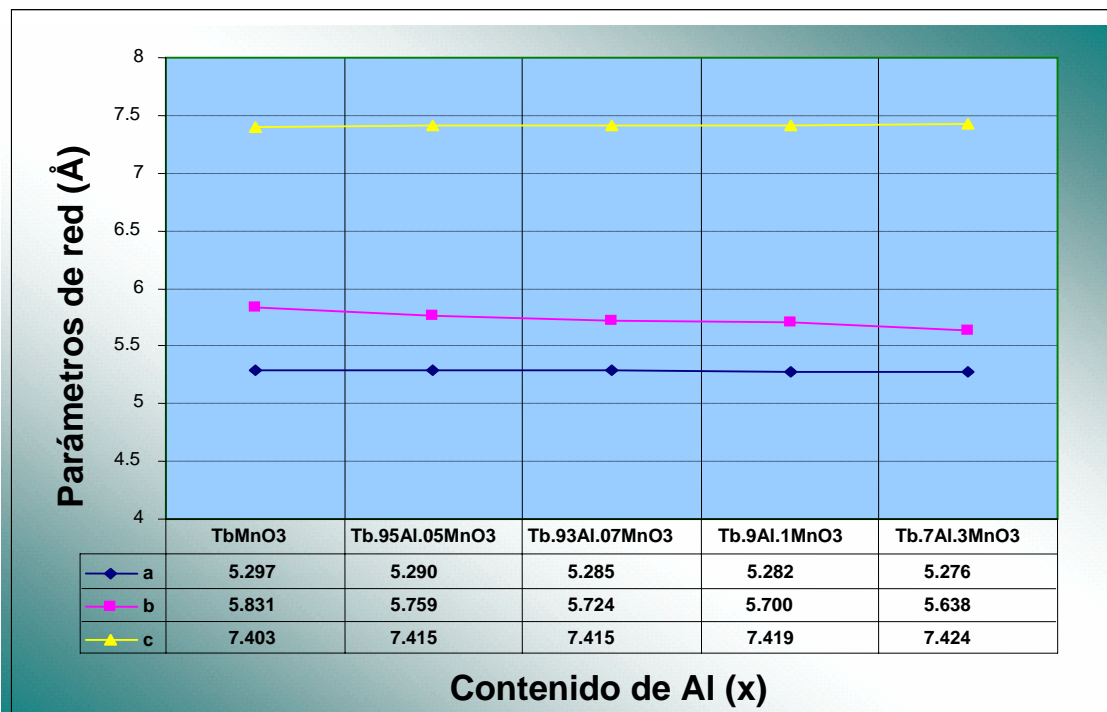
Estos parámetros de calidad del ajuste con valores tan altos significan que los patrones de difracción experimental y teórico no se ajustan. Lo cual demuestra que para concentraciones altas ( $x = 0.3$ ) de aluminio, suponiendo la substitución del Al en el sitio del Mn, el patrón teórico no converge con el patrón experimental, es decir, que el modelo estructural (fase ortorrómbica con grupo espacia *Pbnm*) propuesto no es el apropiado para este refinamiento, contrario a lo obtenido en los resultados suponiendo la introducción del Al en el sitio del Tb, donde los patrones teóricos y experimentales si convergen. Cabe resaltar que los resultados para bajas concentraciones de Al ( $x = 0.05, 0.07$  y  $0.1$ ) fueron muy similares suponiendo la substitución tanto en el sitio del Tb como el sitio de Mn. Sólo a altas concentraciones de Al ( $x > 0.1$ ) el patrón de difracción no converge suponiendo la introducción del Al en el sitio del Mn.

La Tabla 14 muestra los datos de electronegatividad y tamaño de radio iónico para el Tb, Mn, Al y O (tabla de radios iónicos de Shannon and Prewitt 1966). Se muestra que tanto por electronegatividad como por radio iónico el Al posiblemente sustituya al Mn en la estructura, pero los refinamientos Rietveld demuestran también la posibilidad de introducción del Al en el sitio del Tb.

**Tabla 14.** *Electronegatividad y radio iónico para los elementos Tb, Al, Mn y O.*

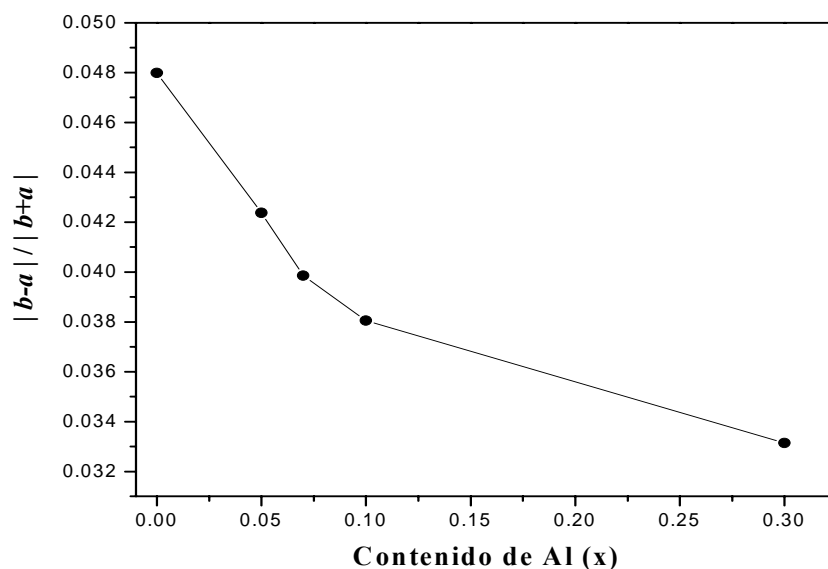
Parámetro	 Tb	 Al	 Mn	 O
Electronegatividad	1.1	1.61	1.55	3.44
Radio iónico (Å)	1.04	0.535	LS 0.58 HS 0.645	1.4

De acuerdo con los parámetros de red obtenidos al calcular la introducción del Al en el sitio del Tb, en las figuras 47, 48 y 49 se muestran las gráficas de variación de los parámetros de red, el factor de ortorrombicidad  $|b-a| / |b+a|$  y el volumen de la celda en función del aumento de aluminio en la estructura.

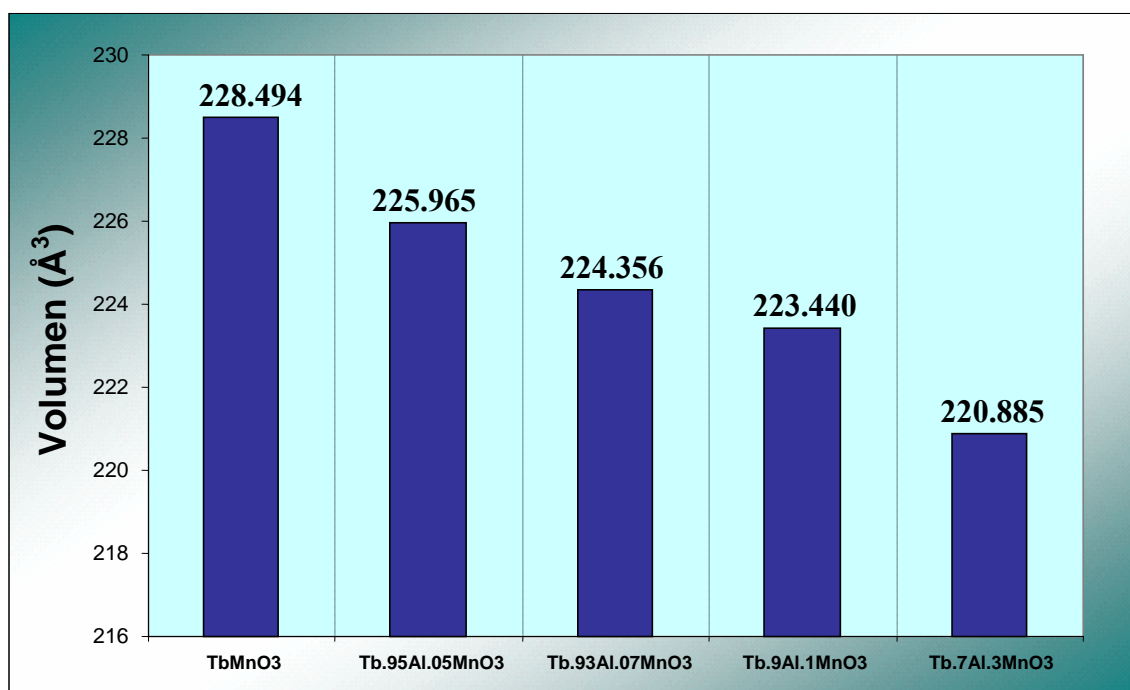


**Fig. 47** Variación de los parámetros de red en  $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$  conforme aumenta la concentración de Al.





**Fig. 48** Variación del factor de ortorrombicidad  $|b-a| / |b+a|$  en función del contenido de aluminio (x) en la estructura  $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$ .



**Fig. 49** Volumen de la estructura  $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$  en función de la concentración de aluminio.

La Fig. 48 muestra la variación del factor de ortorrombicidad  $|b-a| / |b+a|$  en función del contenido de Al (x), lo cual refleja el grado de deformidad de la estructura. El análisis cuantitativo (Fig. 47) revela que al aumentar el dopaje de aluminio, la

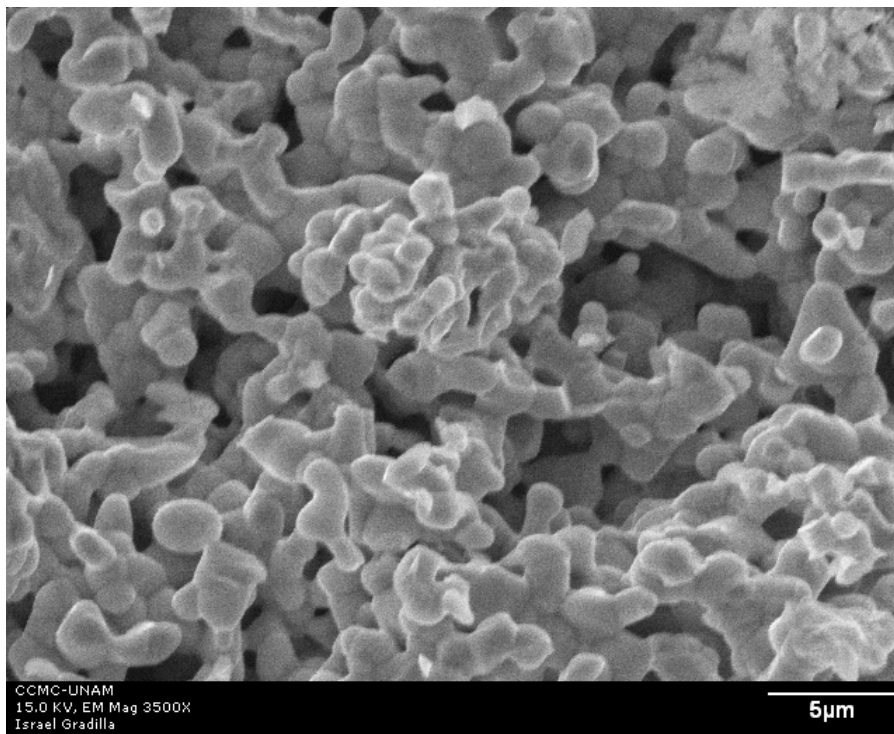
estructura se deforma más, disminuyendo los parámetros de red  $a$  y  $b$ , mientras que el parámetro  $c$  ligeramente aumenta. El aumento en el contenido de Al en la estructura permite una disminución del volumen de celda, como se muestra en la Fig. 49. Esto puede ser explicado debido a que el ion  $\text{Al}^{+3}$  es más pequeño que el ion  $\text{Tb}^{+3}$  y es de tamaño similar al del ion  $\text{Mn}^{+3}$  (ver Tabla 14). Los resultados estructurales sugieren que el aluminio se introduce tanto en el sitio del Tb como en el de Mn. Inclusive es posible pensar que el Al sustituya al mismo tiempo al Tb y al Mn, hipotéticamente la fórmula del compuesto podría ser  $(\text{Tb}_{1-x-y}\text{Mn}_y)\text{Al}_x\text{O}_3$ .

Debido a los resultados mostrados no se puede definir con exactitud en qué sitio se está introduciendo el Al.

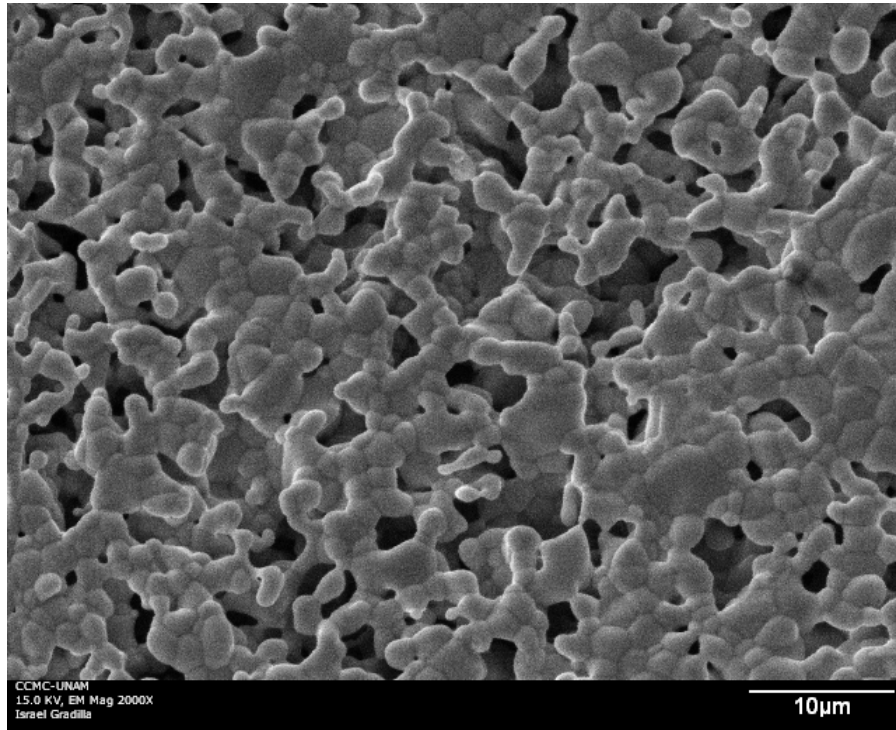
## 4b.2. Análisis de Superficie.

### 4b.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

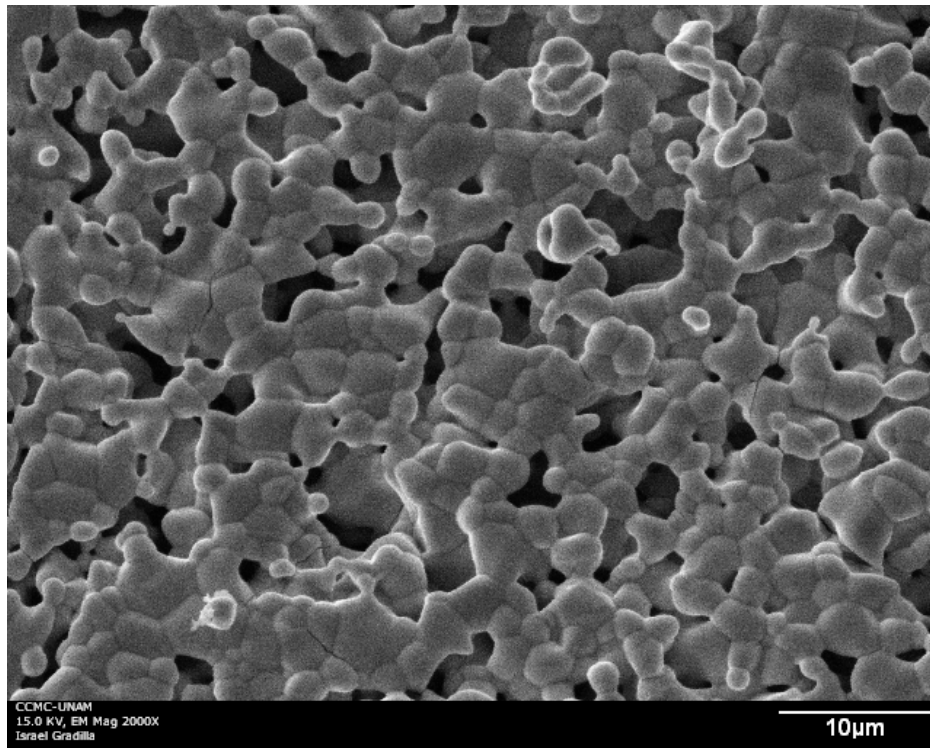
Con la finalidad de realizar una inspección morfológica de las muestras dopadas con Al, se realizó un barrido de SEM. En las figuras 50 a 54 se muestran diferentes micrografías obtenidas de los compuestos  $\text{TbMnO}_3$  puro y dopado con Al con un aumento de 3500x y 2000x.



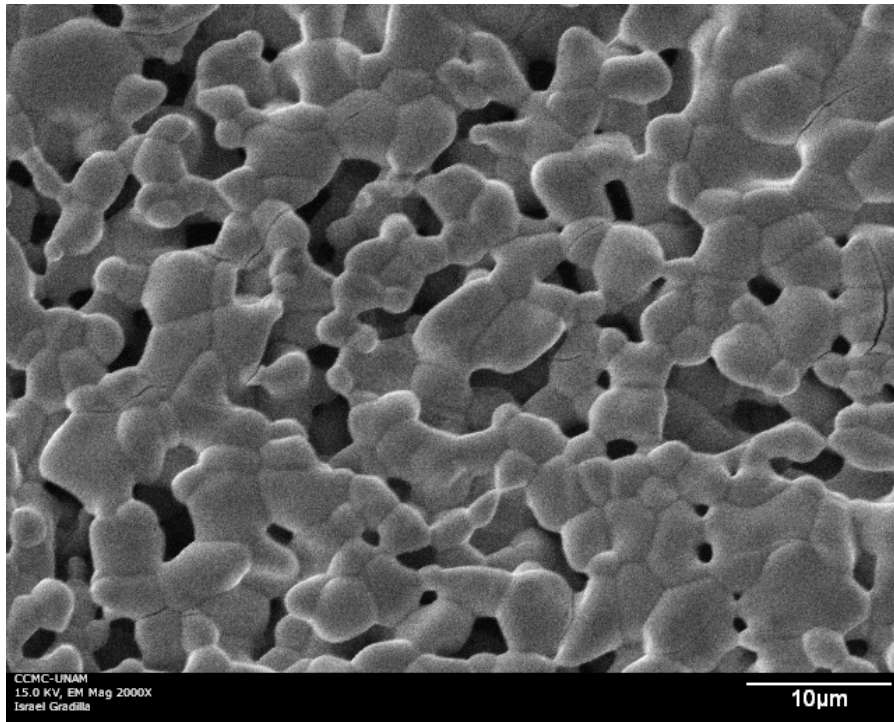
**Fig. 50** Micrografía del  $\text{TbMnO}_3$ .



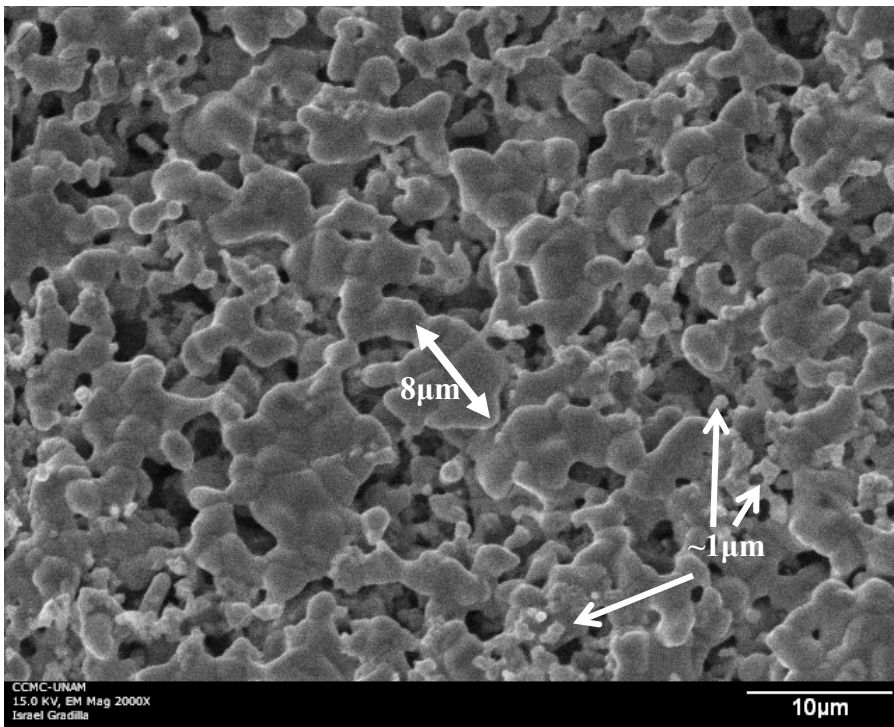
**Fig. 51** Micrografia del  $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$  con  $x = 0.05$ .



**Fig. 52** Micrografia del  $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$  con  $x = 0.07$ .



**Fig. 53** Micrografía del  $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$  con  $x = 0.1$ .

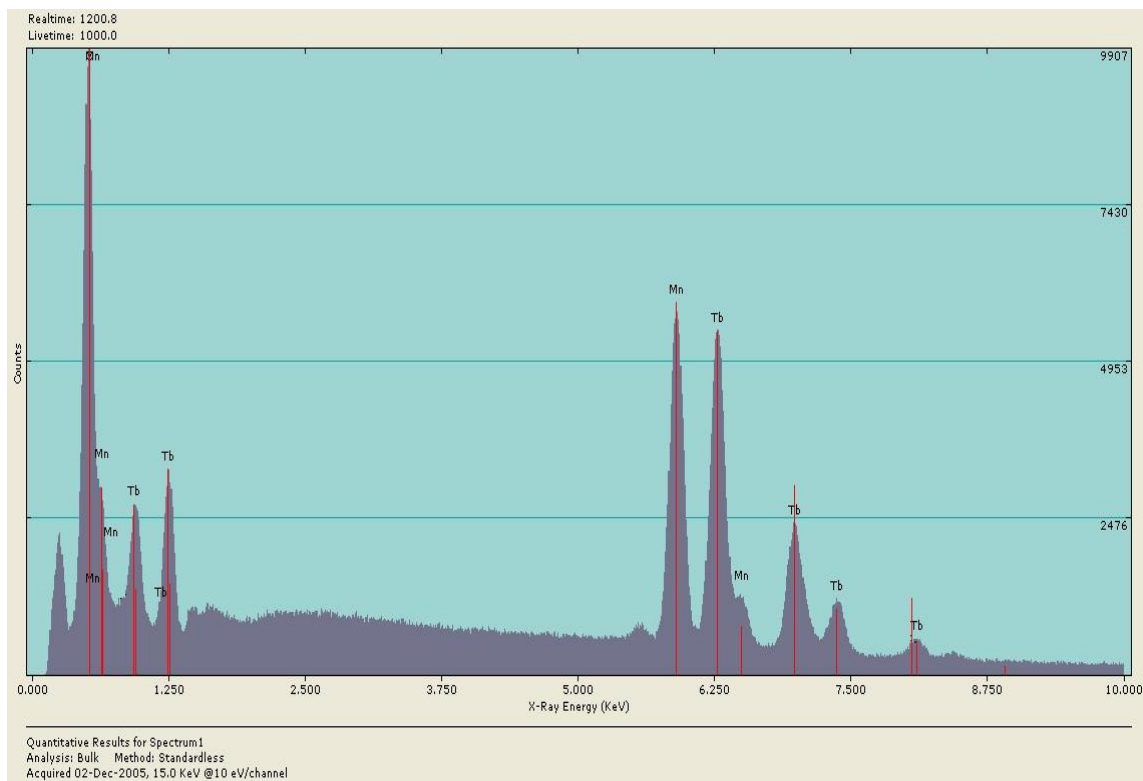


**Fig. 54** Micrografía del  $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$  con  $x = 0.3$ .

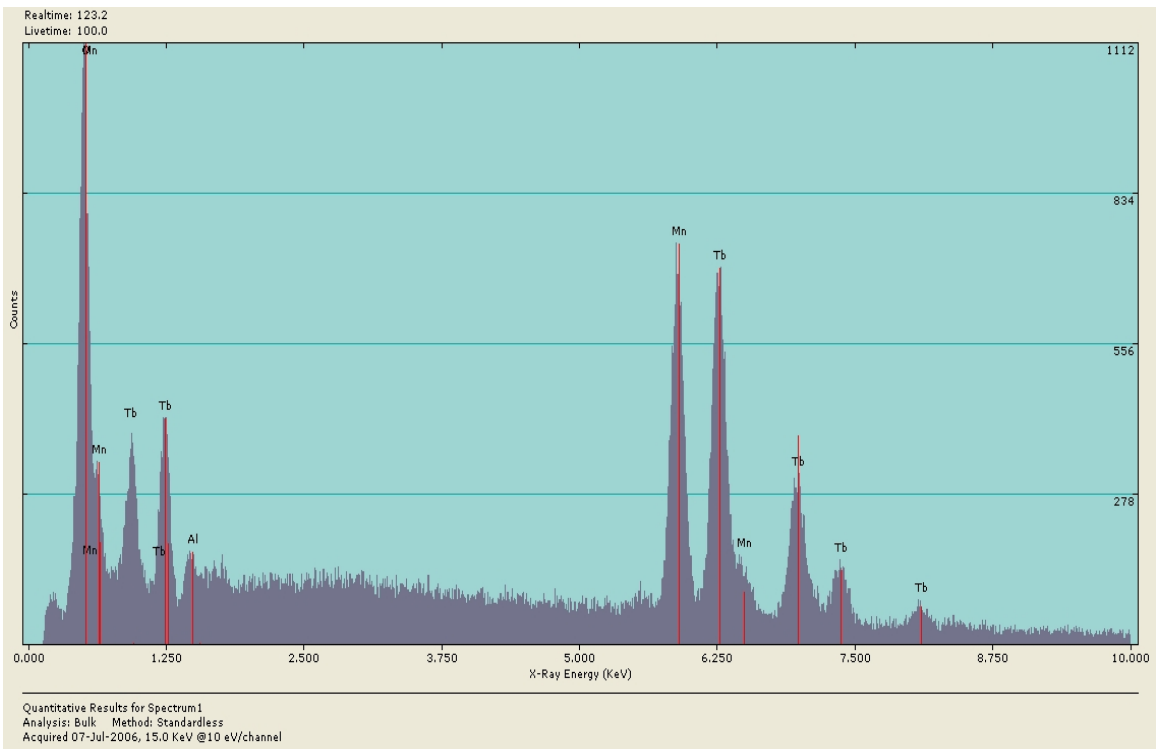
Las micrografías muestran claramente la porosidad de las muestras con tamaños de granos entre  $\sim 1$  hasta  $\sim 10\mu\text{m}$ . En la Fig. 54 se muestra la inhomogeneidad granular (de tamaño  $\sim 1$  a  $8\mu\text{m}$ ). Además, es posible observar la gran cantidad espacio vacío entre los granos, provocando muestras poco compactas, ocasionando una pobre densificación, tal como fue evaluado en la Tabla 7 (pág. 60). Resultados recientes de síntesis en muestras policristalinas de  $\text{TbMnO}_3$  han confirmado la naturaleza intrínsecamente porosa del material [34].

#### 4b.2.2 Espectroscopía de Energía Dispersada (EDS).

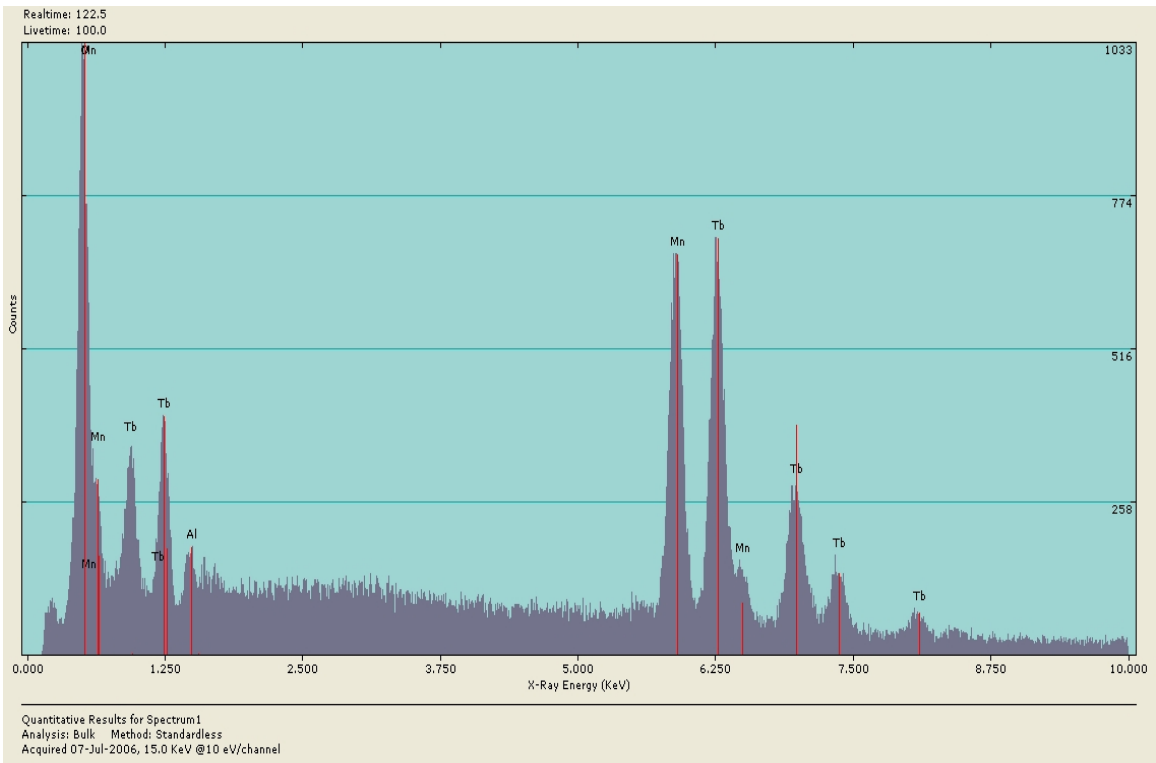
Con el fin de realizar un estudio químico de los compuestos bajo estudio, se realizaron análisis de EDS. Las figuras 55 a 59 muestran los espectros de energía dispersada obtenidos de las muestras de  $\text{TbMnO}_3$  puro y dopado con Al a diferentes concentraciones.



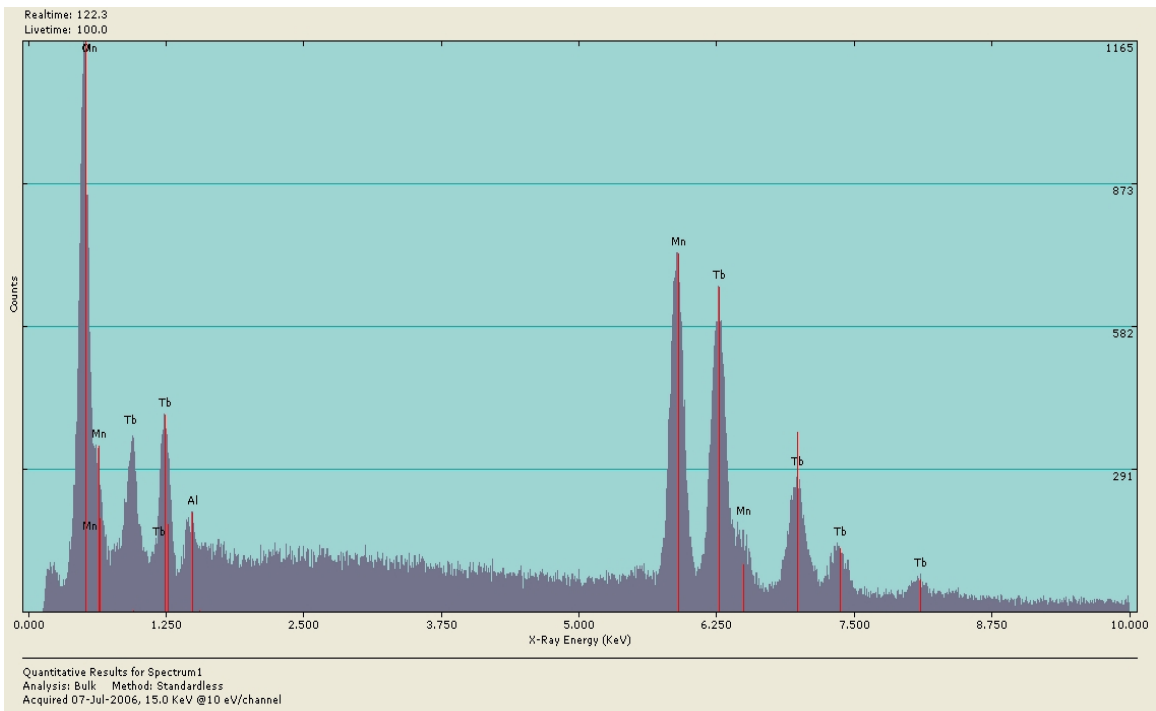
**Fig. 55** Espectro EDS para una cerámica de  $\text{TbMnO}_3$ .



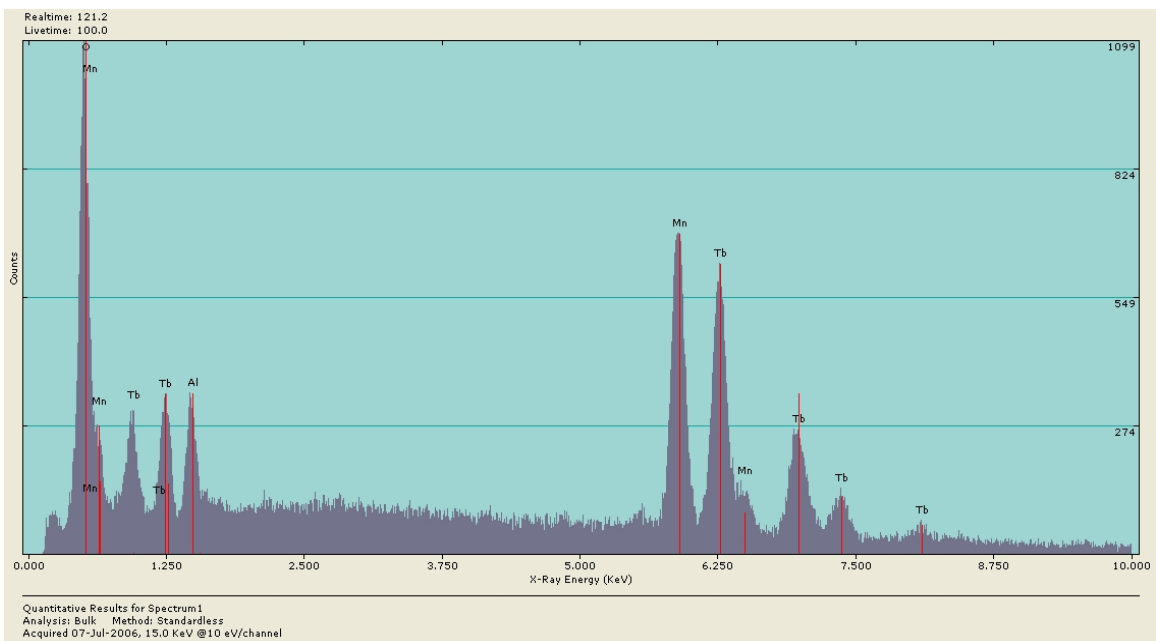
**Fig. 56** Espectro EDS para una cerámica de  $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$  con  $x = 0.05$ .



**Fig. 57** Espectro EDS para una cerámica de  $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$  con  $x = 0.07$ .



**Fig. 58** Espectro EDS para una cerámica de  $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$  con  $x = 0.1$ .



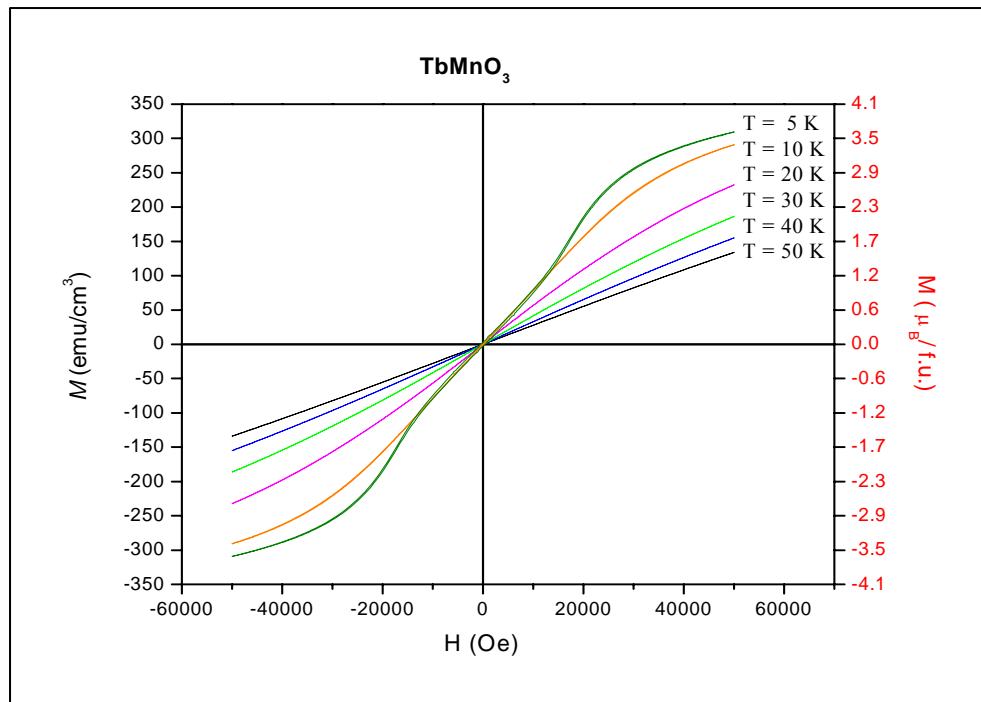
**Fig. 59** Espectro EDS para una cerámica de  $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$  con  $x = 0.3$ .

En general se aprecia que conforme aumenta la cantidad de aluminio, aumenta el pico correspondiente a la energía del aluminio, reafirmando la concentración integrada en el compuesto  $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$ , además estos espectros demuestran que no se encontraron

contaminantes en las muestras sintetizadas. Para verificar la estequiometría de las muestras se intentó hacer la cuantificación de los elementos, pero debido a la porosidad de éstas, ya que el equipo cuantifica en base a una superficie idealmente plana, los resultados no fueron confiables.

### 4b.3. Propiedades Magnéticas.

En la sección 4a.3 se mostró el perfil de magnetización versus temperatura en modo sin campo aplicado al enfriar (ZFC) y con campo aplicado (FC) para el compuesto  $\text{TbMnO}_3$  (Fig. 33, Pág. 56). En la Fig. 60 se muestran las curvas de magnetización en función del campo magnético aplicado para éste compuesto, a diferentes temperaturas. A altas temperaturas se observa un comportamiento paramagnético. Por debajo de 20 K se observa un ordenamiento magnético típico de un material antiferromagnético. Esto lo muestra la no linealidad de la curva (forma de ‘s’) y la ausencia de histéresis. El ordenamiento presente es debido a los momentos magnéticos del ion  $\text{Tb}^{3+}$ , con lo cual se comprueba lo reportado en la literatura [4]-[5] y confirma el comportamiento que sugiere la Fig. 33.



**Fig. 60** Curvas de magnetización vs. campo magnético aplicado para el material  $\text{TbMnO}_3$  a diferentes temperaturas.

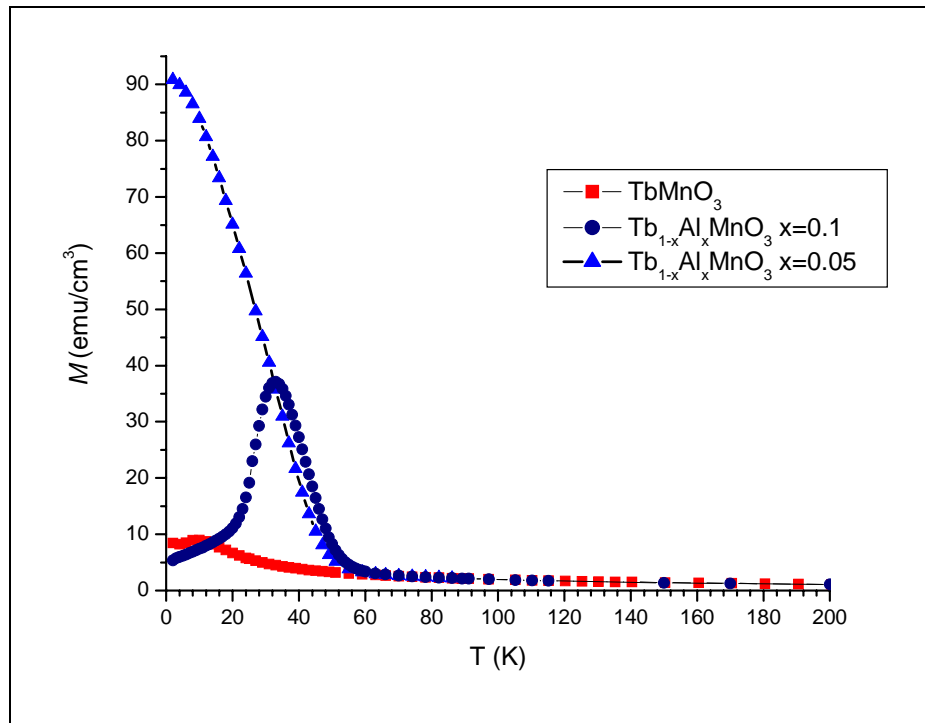


Esta misma gráfica expresada en magnetones de Bohr [ $\mu_B$ /f.u.] (Fig. 60, eje Y derecho) puede ser comparada con los datos publicados para nanopartículas calcinadas a  $900^\circ\text{C}$  (aproximadamente un valor máximo de  $4.6 \mu_B$ /f.u. para la curva a  $T = 5 \text{ K}$ ) [4]. El número de magnetones de Bohr por unidades fórmula,  $n_B$ , está dado por:

$$n_B = \frac{M}{N_A \mu_B} \sigma,$$

donde  $M$ , es la masa molecular,  $N_A$  es el número de Avogadro ( $6.02217 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ),  $\mu_B$ , es el magnetón de Bohr ( $9.27 \times 10^{-21} \text{ erg/G}$ ) y  $\sigma$  es la magnetización en [ $\text{emu/gr}$ ].

En la Fig. 61 se muestran las curvas de magnetización en función de la temperatura para el compuesto  $\text{TbMnO}_3$  dopado con 0.05 y 0.1 de aluminio.

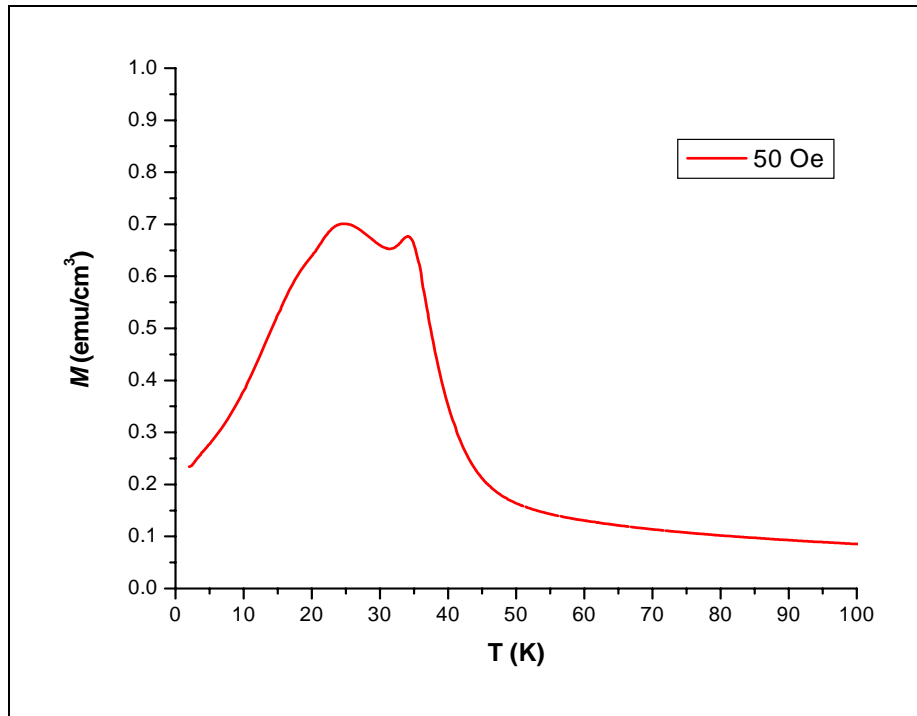


**Fig. 61** Perfil de magnetización  $M$  en función de la temperatura  $T$  (K) para la muestra de  $\text{TbMnO}_3$  dopado con Al a diferentes concentraciones con campo aplicado  $H = 1000 \text{ Oe}$  en modo ZFC.

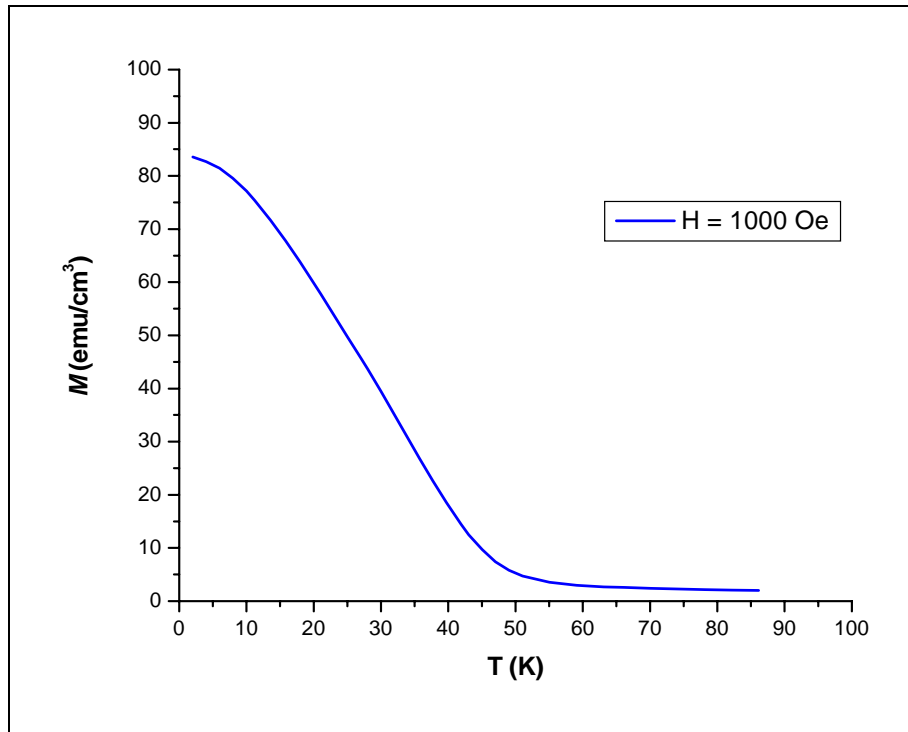
La gráfica de la Fig. 61 es muy interesante, ya que al ir bajando la temperatura en las muestras dopadas con aluminio comienza a observarse un ordenamiento magnético a partir de  $60 \text{ K}$ ; la curva del  $\text{Tb}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_3$  con tan sólo  $x = 0.05$  sugiere un ordenamiento de tipo ferromagnético, al dopar con esta pequeña cantidad de aluminio, la magnetización

del sistema aumenta en 1 orden de magnitud, inclusive cambia de un ordenamiento antiferromagnético a ferromagnético. Al incrementar el dopante a 0.1, se observa un pico a 33 K, este tipo de curva sugiere un tipo de transición antiferromagnética. Pero esta gráfica por sí sola no es suficiente para afirmar el tipo de ordenamiento que se está llevando a cabo en el material dopado con aluminio.

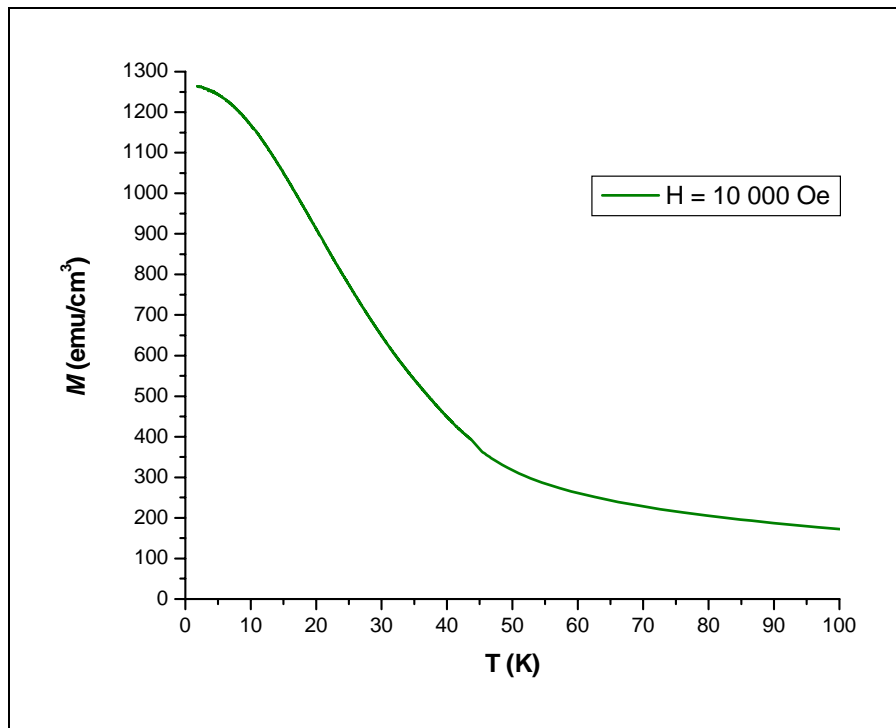
Para comprobar el tipo de ordenamiento que está ocurriendo en estas muestras, en las figuras 62, 63 y 64 se muestran perfiles de magnetización en función de la temperatura a diferentes campos aplicados para las muestras  $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$  con  $x = 0.05$  y 0.1.



**Fig. 62** Perfil de magnetización en función de la temperatura para  $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$  con  $x = 0.05$  y campo  $H = 50$  Oe en modo sin campo aplicado al enfriar (ZFC).



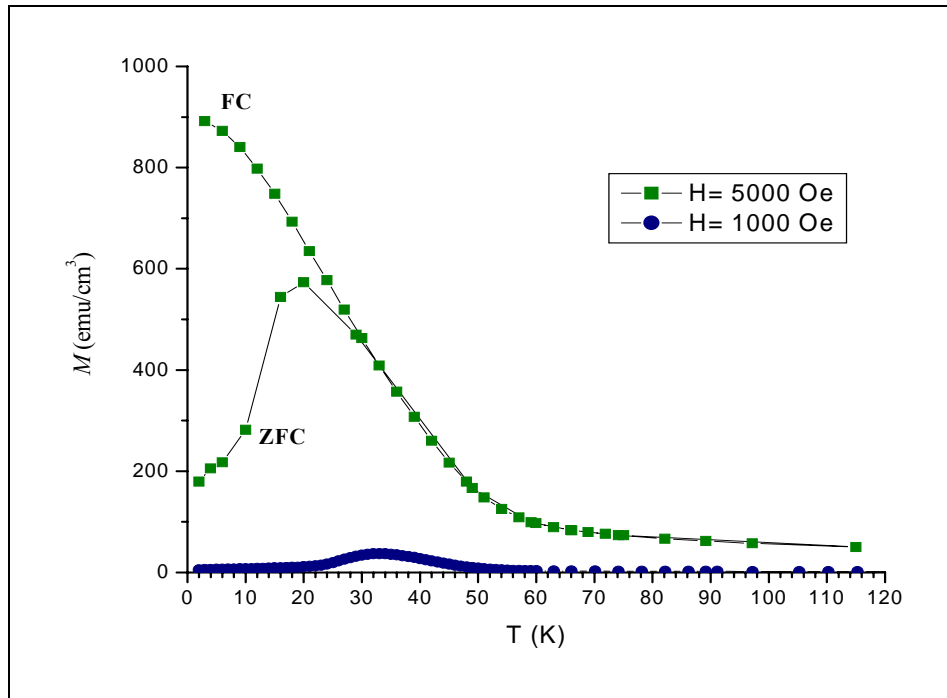
**Fig. 63** Perfil de magnetización en función de la temperatura para  $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$  con  $x = 0.05$  y campo  $H = 1000$  Oe en modo sin campo aplicado al enfriar ZFC.



**Fig. 64** Perfil de magnetización en función de la temperatura para  $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$  con  $x = 0.05$  y campo aplicado  $H = 10\ 000$  Oe en modo aplicando campo al enfriar (FC).

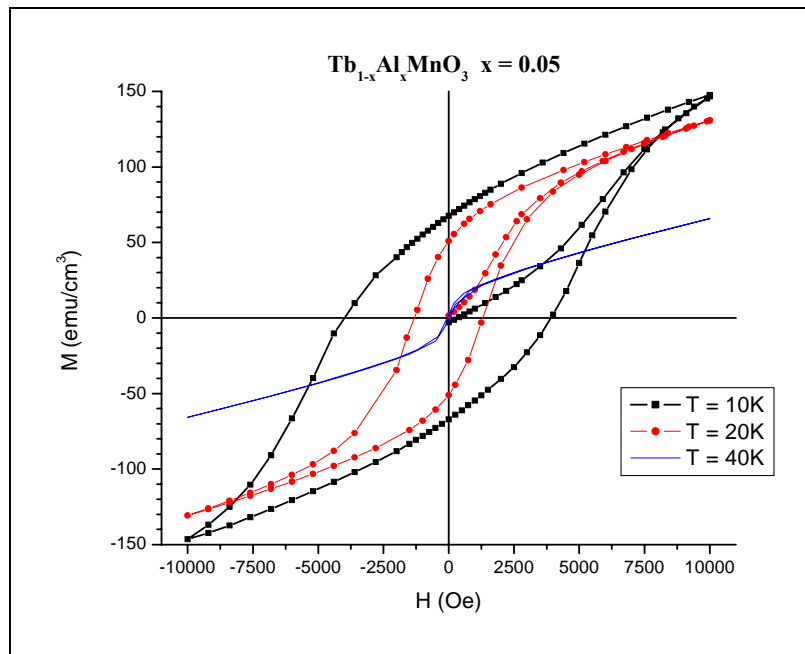
El desdoblamiento de las curvas de magnetización en dependencia de 3 diferentes campos aplicados mostrado en las figuras 62, 63 y 64 es un comportamiento típico para un ordenamiento tipo ferromagnético débil que puede estar influenciado por la presencia de espines cantedos o inclinados, ya que en la literatura esta reportado la presencia de espines inclinados en el material  $\text{TbMnO}_3$  [1]. La curva se modifica conforme aumenta el campo magnético aplicado, aumentado también la magnitud de la magnetización. El desdoblamiento de las curvas de magnetización al aplicar diferentes campos en conjunto con la gráfica de magnetización versus temperatura (Fig. 61) comprueban el comportamiento denominado ferromagnetismo débil. Se sugiere que el ordenamiento observado en la muestra  $\text{Tb}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{MnO}_3$  es un ferromagnetismo débil.

La Fig. 65 muestra las curvas de magnetización versus temperatura a diferentes campos y modos ZFC y FC para el compuesto  $\text{Tb}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{MnO}_3$ . Se observa una separación en los modos ZFC y FC a campo aplicado 5000 Oe, comportamiento típico del ordenamiento antiferromagnético (irreversibilidad de los modos ZFC y FC), con lo cual se sugiere la coexistencia de un ordenamiento tipo antiferromagnético y ferromagnetismo débil debido a la presencia de espines cantedos. Cabe destacar que esta irreversibilidad disminuirá con valores de campo muy altos.



**Fig. 65** Magnetización  $M$  en dependencia de la temperatura  $T$  y el campo aplicado  $H$  en modo ZFC y FC para la muestra  $Tb_{0.9}Al_{0.1}MnO_3$ .

Las figuras 66 y 67 muestran las curvas de magnetización  $M$  versus campo aplicado  $H$  para estos dos compuestos ( $Tb_{0.95}Al_{0.05}MnO_3$  y  $Tb_{0.9}Al_{0.1}MnO_3$ ). La presencia de histéresis magnética comprueba el comportamiento ferromagnético presente.

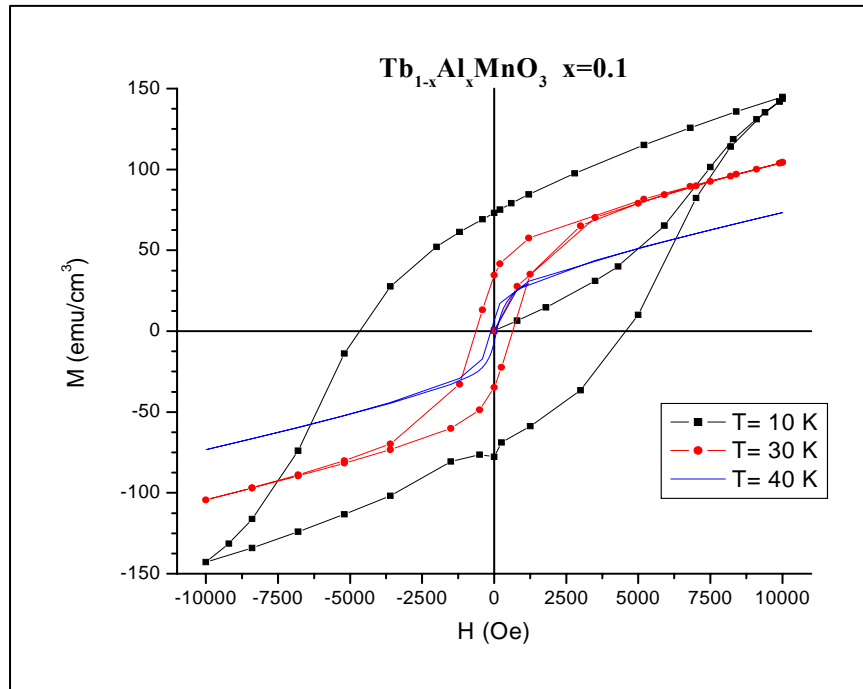


**Fig. 66** Gráfica de histéresis magnética para el material  $Tb_{0.95}Al_{0.05}MnO_3$  a diferentes temperaturas.

En la Fig. 66 se observa el lazo de histéresis obtenido para el compuesto  $Tb_{0.95}Al_{0.05}MnO_3$  con campos coercitivos altos, común para este tipo de materiales ferromagnéticos débiles. El efecto que produce el campo aplicado en conjunto con la temperatura en los espines es ordenarlos. Las curvas de histéresis en conjunto con las curvas de magnetización en función de temperatura demuestran el ordenamiento magnético presente. Los valores obtenidos de campos coercitivos ( $H_c$ ), magnetización remanente ( $M_r$ ) y el valor magnetización máximo y mínimo ( $M_{max}$  y  $M_{min}$ ) se muestran en la Tabla 15.

**Tabla 15.** Parámetros de magnetización para el compuesto  $Tb_{0.95}Al_{0.05}MnO_3$ .

Parámetro	T = 10 K	T = 20 K
$H_c$ (Oe)	3940.81	1357.33
$-H_c$ (Oe)	-3971.10	-1276.60
$M_r$ (emu/cm <sup>3</sup> )	67.66	50.92
$-M_r$ (emu/cm <sup>3</sup> )	-67.13	-51.05
$M_{max}$ (emu/cm <sup>3</sup> )	147.58	130.81
$-M_{min}$ (emu/cm <sup>3</sup> )	-146.44	-130.71



**Fig. 67** Gráfica de histéresis magnética para el material  $Tb_{0.9}Al_{0.1}MnO_3$  a diferentes temperaturas.

En la Fig. 67 se observa que a 40 K, la histéresis disminuye; esto significa que al aumentar la temperatura el ordenamiento magnético va disminuyendo, indicando la próxima transición paramagnética. Los valores obtenidos de campos coercitivos ( $H_c$ ), magnetización remanente ( $M_r$ ) y el valor magnetización máximo y mínimo ( $M_{\max}$  y  $M_{\min}$ ) se muestran en la Tabla 16.

**Tabla 16.** *Parámetros de magnetización para el compuesto  $Tb_{0.9}Al_{0.1}MnO_3$ .*

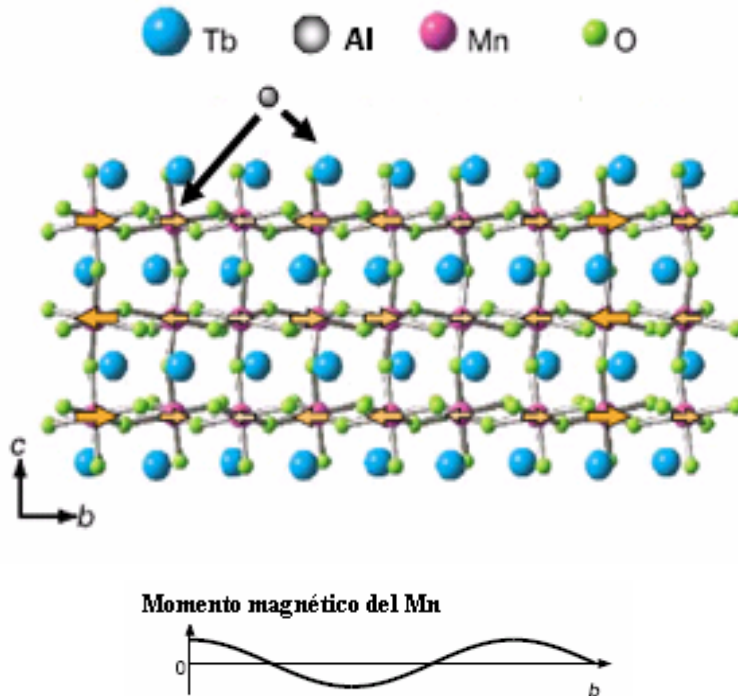
Parámetro	T = 10 K	T = 30 K
$H_c$ (Oe)	4601.83	701.37
$-H_c$ (Oe)	-4627.06	-671.10
$M_r$ (emu/cm <sup>3</sup> )	73.18	34.72
$-M_r$ (emu/cm <sup>3</sup> )	-77.78	-34.78
$M_{\max}$ (emu/cm <sup>3</sup> )	144.88	104.39
$-M_{\min}$ (emu/cm <sup>3</sup> )	-142.75	-104.39

En las figuras 66 y 67 se observa a 10 K que a mayor concentración de aluminio ( $x = 0.1$ ), los valores de campo coercitivo y magnetización remanente son mayores que la muestra con  $x = 0.05$ , mientras que los valores máximos de magnetización son menores (ver Tabla 15 y 16). Este comportamiento puede ser posible debido a la coexistencia de un ordenamiento antiferromagnético y ferromagnetismo débil provocado por la presencia de espines inclinados en la estructura. Debido a los valores de campo coercitivo obtenidos a 10 K, los materiales  $Tb_{0.95}Al_{0.05}MnO_3$  (~3900 Oe) y  $Tb_{0.9}Al_{0.1}MnO_3$  (~4600 Oe) se pueden clasificar como ferromagnetos duros.

Las figuras 66 y 67 demuestran el carácter ferromagnético débil del material  $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$  con concentraciones de Al  $x = 0.05$  y  $0.1$  a temperaturas por debajo de 40 K; mientras que las figuras 60 a 64 comprueban la presencia del ordenamiento antiferromagnético. Se sugiere que el ordenamiento magnético mostrado en estos compuestos sea producto de la interacción mutua entre ferromagnetismo débil y antiferromagnetismo.

La presencia de espines inclinados ó cantedos puede ser explicada de la siguiente manera. En la Fig. 68 se muestra un modelo de la estructura del  $TbMnO_3$  a temperatura ambiente. Los resultados reportados en la literatura [1] sugieren un ordenamiento

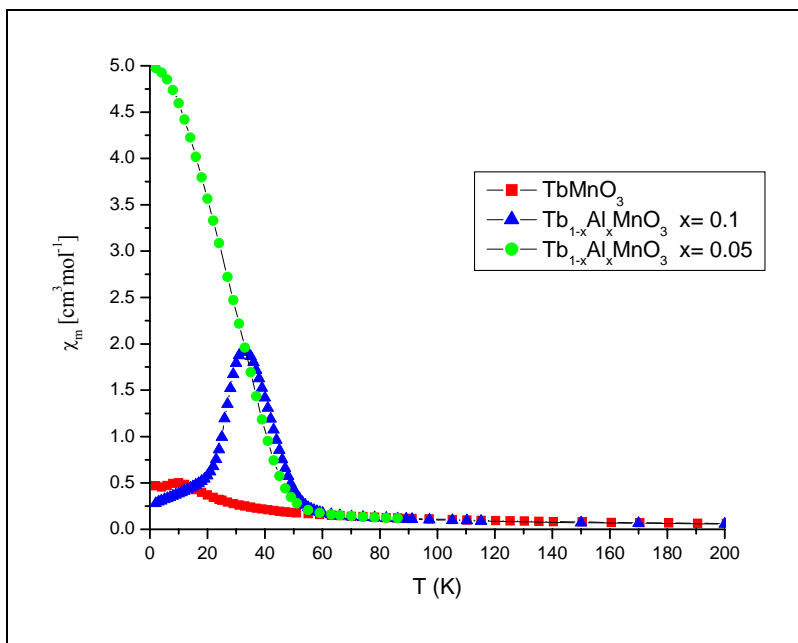
sinusoidal antiferromagnético de los momentos magnéticos del ion Mn como lo muestran las flechitas, por lo cual, si nosotros provocamos la sustitución ya sea del ion  $Tb^{+3}$  ó del ion  $Mn^{+3}$  por  $Al^{+3}$ , producimos una descompensación de estos espines, en consecuencia se inclinan más provocando un ferromagnetismo débil y, a su vez, como la cantidad de dopante es pequeña, se quedan regiones compensadas antiferromagnéticamente. Esta descompensación también puede estar relacionada a distorsiones estructurales de la red y efectos de radio iónico provocada por la introducción del ion dopante. El entendimiento preciso del modo y naturaleza del acoplamiento del ordenamiento de espines del Tb, Mn y Al, y su correspondiente consecuencia en las transiciones para-ferro (o canteados antiferro) claramente necesita más trabajo en materiales cerámicos cristalinos.



**Fig. 68** Posible sustitución del ion Al en la celda  $TbMnO_3$  y modulación magnética del ion Mn para  $T < T_N$ .

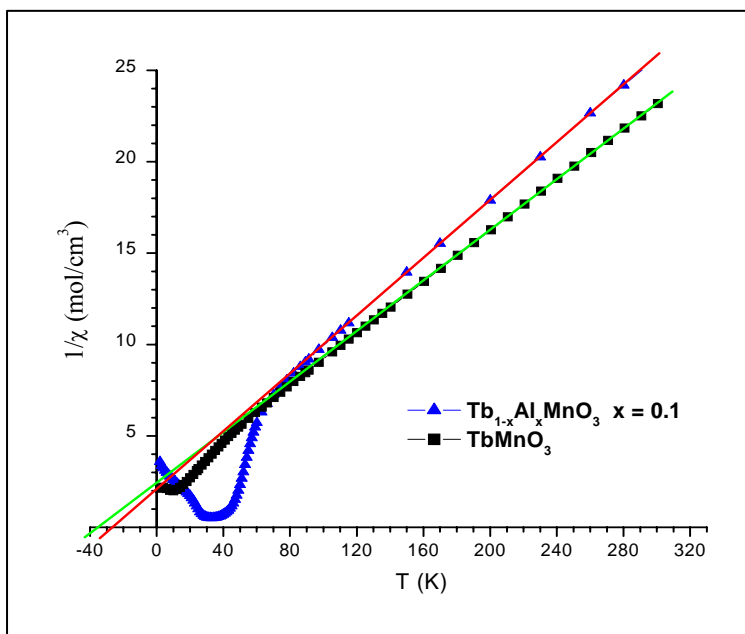
En la Fig. 69 se presenta la gráfica de susceptibilidad molar ( $\chi_m$ ) en función de la temperatura (T) para el  $TbMnO_3$  puro y dopado con Al.





**Fig. 69** Susceptibilidad molar  $\chi_m$  (cgs) vs. temperatura T para los compuestos  $\text{TbMnO}_3$  puro y dopado con Al al aplicar un campo  $H = 1000$  Oe.

El material  $\text{TbMnO}_3$  dopado con aluminio muestra una alta susceptibilidad molar y los valores pueden ser comparados con los elementos como Gd y Tb (ver Tabla 5). Con el fin de obtener más información sobre el ordenamiento magnético de los elementos, y algunos parámetros magnéticos como constantes y temperatura de Curie, en la Fig. 70 se muestra el inverso de la susceptibilidad magnética ( $\chi^{-1}$ ) en función de la temperatura T para el  $\text{TbMnO}_3$  y  $\text{Tb}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{MnO}_3$ .



**Fig. 70** Inverso de la susceptibilidad magnética para el compuesto  $\text{TbMnO}_3$  puro y dopado con 10% atómico de Al. Las líneas muestran el ajuste a la ley de Curie-Weiss para altas temperaturas.

En la gráfica de la figura Fig. 70, se puede observar que la curva obtenida se ajusta a la ley de Curie-Weiss a altas temperaturas (70-300 K):

$$\chi = \frac{C}{T - T_c},$$

ya que la pendiente  $m = 1/C$ , de aquí se puede obtener los momentos efectivos  $\mu_{eff}$  (en magnetones de Bohr  $\mu_B$ ):

$$\mu_{eff}^2 = \frac{C3K_B}{N_A\mu_B^2},$$

donde C es la constante de Curie,  $K_B$  es la constante de Boltzmann ( $1.3806 \times 10^{-16}$  erg/K ó  $1.3806 \times 10^{-23}$  J/K),  $N_A$  es el número de Avogadro ( $6.0221 \times 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>) y  $\mu_B$  es el magneton de Bohr (=  $9.274 \times 10^{-21}$  erg/G ó  $9.274 \times 10^{-24}$  J/T). Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 17.

**Tabla 17.** Magnetones efectivos obtenidos para *TbMnO<sub>3</sub>* puro y dopado con 10% de Al.

Muestra	C (emu K/mol)	T <sub>c</sub> (K)	$\mu_{eff}$ ( $\mu_B$ )	Rango de ajuste
TbMnO <sub>3</sub>	14.28	-36	10.68	45-300 K
Tb <sub>0.9</sub> Al <sub>0.1</sub> MnO <sub>3</sub>	13.22	-26	10.28	70-300 K

**Tabla 18.** Magnetones efectivos calculados para varios elementos.

Elemento	$\mu_{eff}$ ( $\mu_B$ )
Mn <sup>4+</sup>	3.87
Mn <sup>3+</sup>	4.90
Mn <sup>2+</sup>	5.92
Tb <sup>3+</sup>	9.72

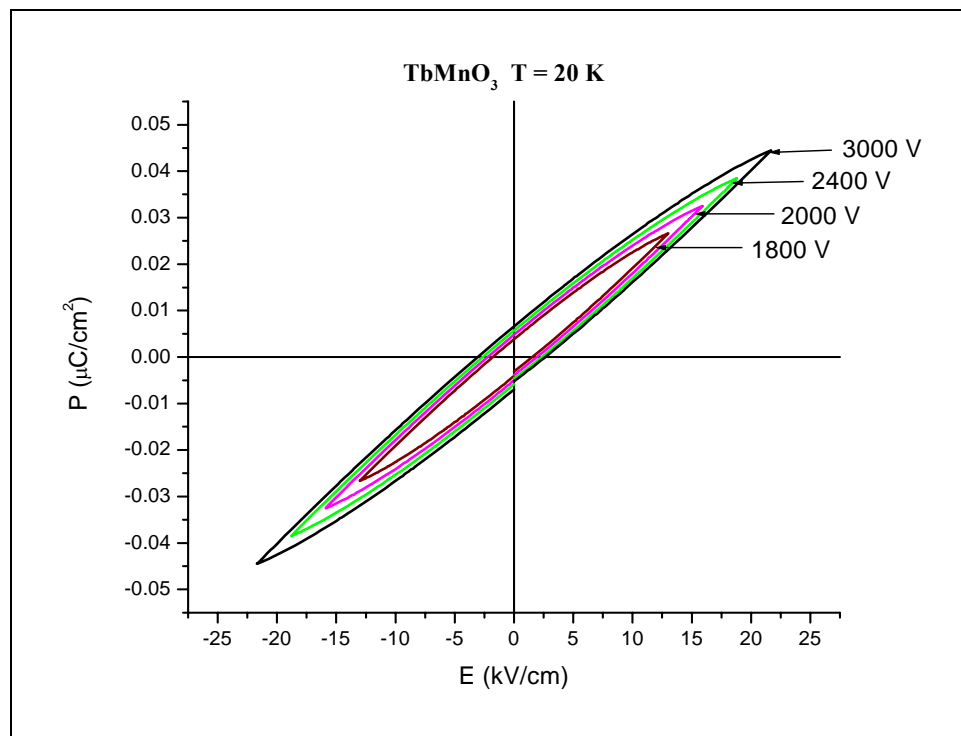
La temperatura de Curie para ambas concentraciones ( $x = 0.05$  y  $0.1$ ) se encuentra alrededor de los 30 K. Los magnetones efectivos obtenidos para el compuesto *TbMnO<sub>3</sub>* y el *Tb<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>* concuerdan con los esperados para el ion Tb<sup>+3</sup> (9.72), esto significa que el ordenamiento magnético que se está llevando a cabo, es primordialmente debido a

los momentos magnéticos del Tb, que concuerda con los datos reportados para el compuesto policristalino  $\text{TbMnO}_3$  ( $10.95\mu_B$ ). [32]

#### 4b.4. Propiedades Eléctricas.

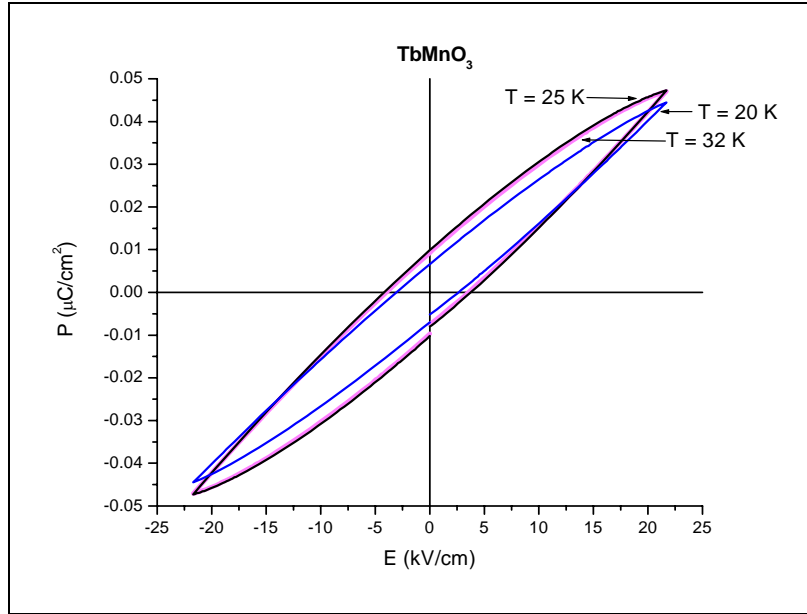
Para investigar la existencia de ferroelectricidad, se analizaron muestras de  $\text{TbMnO}_3$  puro y dopado a concentraciones 5, 7, 10 y 30% atómico de Al a bajas temperaturas. Las pastillas se prepararon colocando electrodos de plata y calentando hasta  $600^\circ\text{C}$  durante 10 min para fusionar el electrodo a la pastilla; los resultados se muestran a continuación.

En la Fig. 71 se muestran curvas de polarización P en función del campo eléctrico E para el compuesto  $\text{TbMnO}_3$  al aplicar 4 diferentes voltajes máximos. En la figura se muestra que a 20 K el compuesto  $\text{TbMnO}_3$  policristalino presenta el comportamiento típico de un dieléctrico con pérdidas.

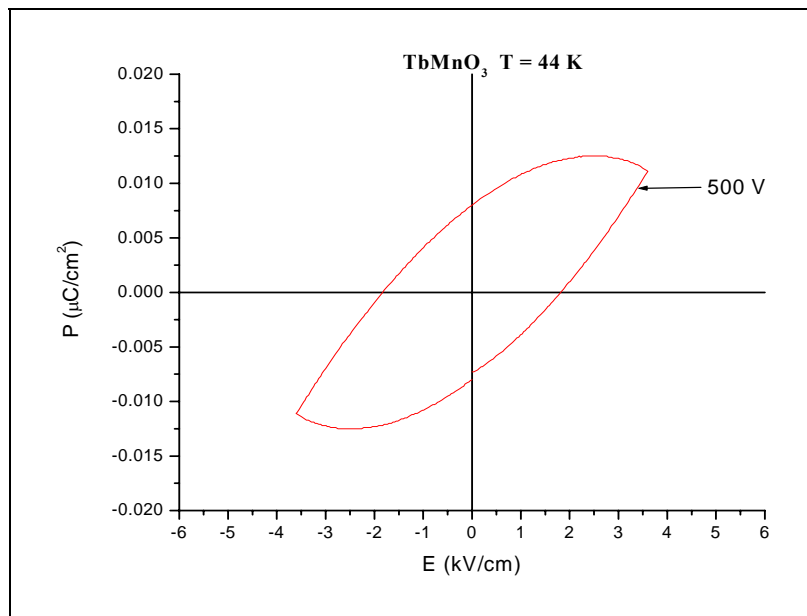


**Fig. 71** Curvas de polarización P en función del campo eléctrico E a diferentes valores máximos de campo aplicado para el compuesto  $\text{TbMnO}_3$  a temperatura  $T = 20 \text{ K}$ .

La Fig. 72 muestra curvas de polarización en función del campo eléctrico aplicado para el compuesto  $\text{TbMnO}_3$  a 3 diferentes temperaturas (20, 25 y 32 K) con un mismo voltaje aplicado de 3 kV. Se observa que las curvas a las temperaturas de 25 y 32 K no presentan diferencia, sin embargo a estas 3 temperaturas (20, 25 y 32 K) se sigue manteniendo el mismo comportamiento de dieléctrico con pérdidas.



**Fig. 72** Curvas de polarización  $P$  en función del campo eléctrico  $E$  para el compuesto  $\text{TbMnO}_3$  para un mismo valor de voltaje aplicado de 3kV a tres diferentes temperaturas.



**Fig. 73** Gráfica de polarización  $P$  en función del campo eléctrico  $E$  para un valor de campo máximo aplicado de 500 Volts en el compuesto  $\text{TbMnO}_3$  a temperatura  $T = 44$  K.

La Fig. 73 muestra la curva de polarización  $P$  en función del campo eléctrico  $E$  para el compuesto  $TbMnO_3$  a una temperatura de 44 K con un voltaje máximo aplicado de 500 V. Se observa que a 44 K los mecanismos de conducción empiezan hacerse presentes, esto es debido a que el material  $TbMnO_3$  se comporta como un semiconductor, es decir, que al bajar la temperatura su resistencia aumenta.

Se calculó la resistividad  $\rho$  del  $TbMnO_3$  mediante la siguiente fórmula:

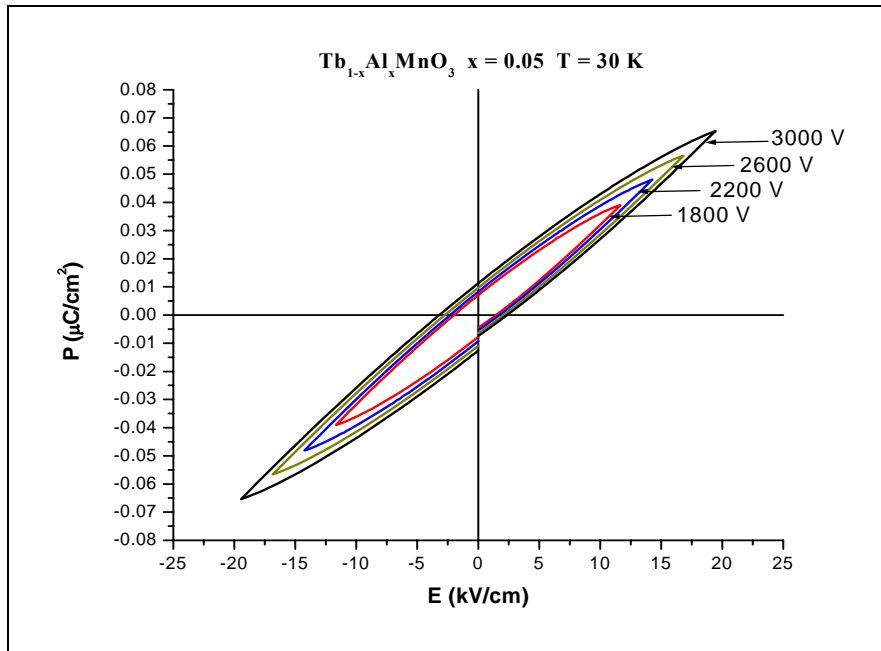
$$\rho = \frac{A}{l} R,$$

donde  $A$  es el área ( $\pi r^2$ ),  $l$  la longitud y  $R$  la resistencia del material (en ohms). Este material mostró una resistividad a temperatura ambiente de  $\sim 5.50$  Ohms-m, lo cual indica que es un conductor a esta temperatura, las propiedades dieléctricas se presentan a baja temperatura, por debajo de 40 K aproximadamente. En la Tabla 19 se da una lista de valores típicos de resistividad para varios materiales. La resistividad del  $TbMnO_3$  al ser comparada con otros materiales resulta tener un valor entre la del germanio y el silicio, los dos, elementos semiconductores.

**Tabla 19** *Valores típicos de resistividad de varios materiales a 23°C.*

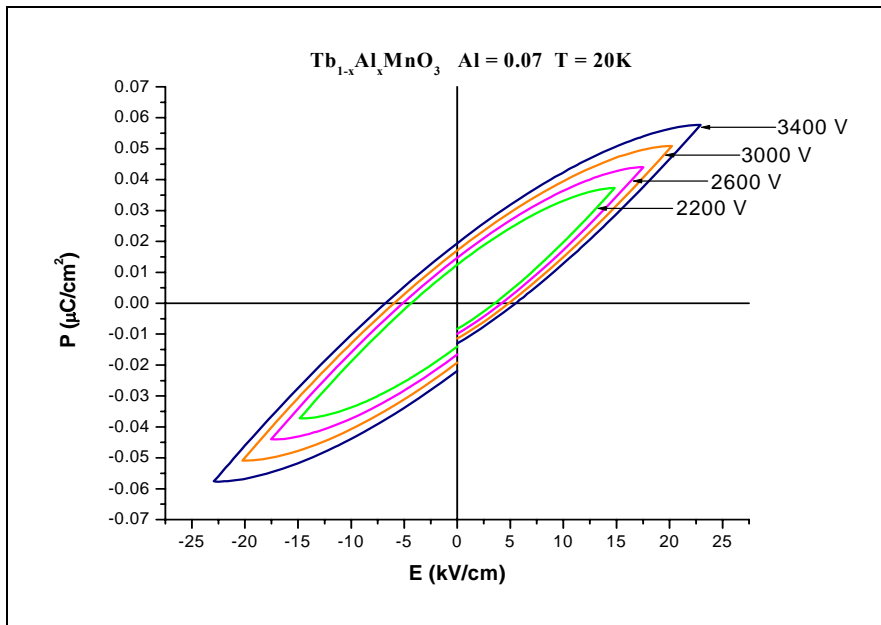
<b>Material</b>	<b>Resistividad a 23°C (ohms – metro)</b>
Plata	$1.59 \times 10^{-8}$
Cobre	$1.68 \times 10^{-8}$
Oro	$2.20 \times 10^{-8}$
Aluminio	$2.65 \times 10^{-8}$
Hierro	$9.71 \times 10^{-8}$
Acero	$7.2 \times 10^{-7}$
Germanio	$4.6 \times 10^{-1}$
Silicio	$6.40 \times 10^2$
Piel humana	$\sim 5.0 \times 10^5$
Hule	$\sim 10^{13}$
Cuarzo	$7.5 \times 10^{17}$

A continuación se muestran curvas de polarización  $P$  en función del campo eléctrico aplicado  $E$ , a diferentes campos y temperaturas, obtenidas del material  $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$  con  $x = 0.05, 0.07, 0.1$  y  $0.3$ .



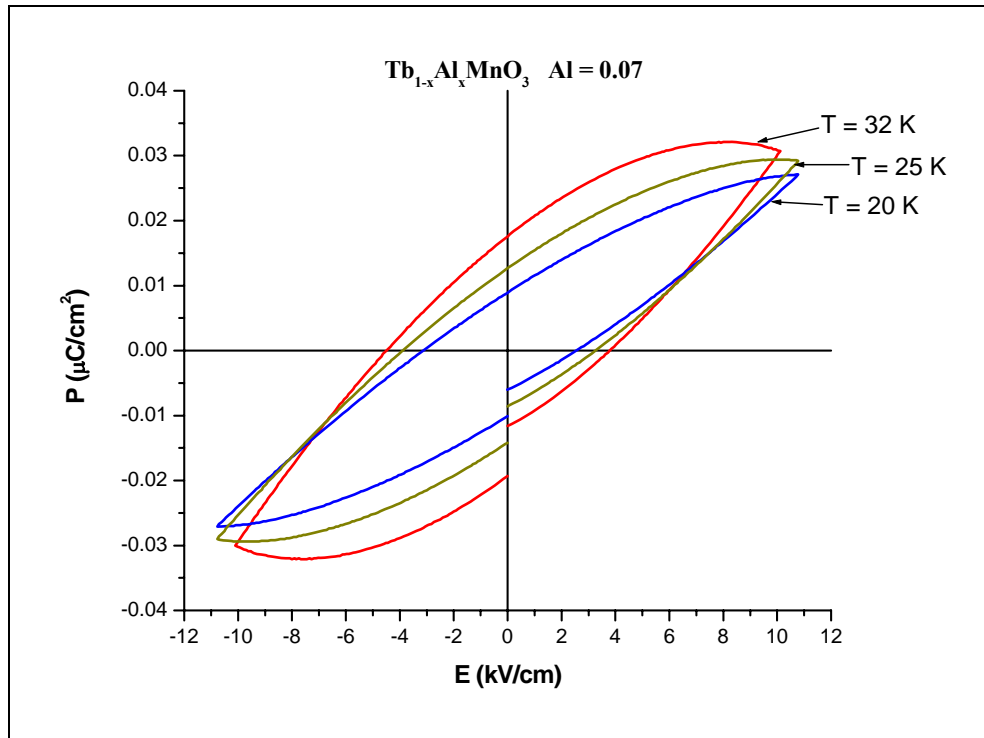
**Fig. 74** Curvas de polarización P en función del campo eléctrico E a diferentes valores máximos de campo aplicado para el compuesto  $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$  con  $x = 0.05$  a temperatura  $T = 30$  K.

Para el compuesto  $Tb_{95}Al_{5}MnO_3$  a  $T = 30$  K se sigue manteniendo el mismo comportamiento de dieléctrico con pérdidas (Fig. 74) al igual que con el compuesto sin aluminio.



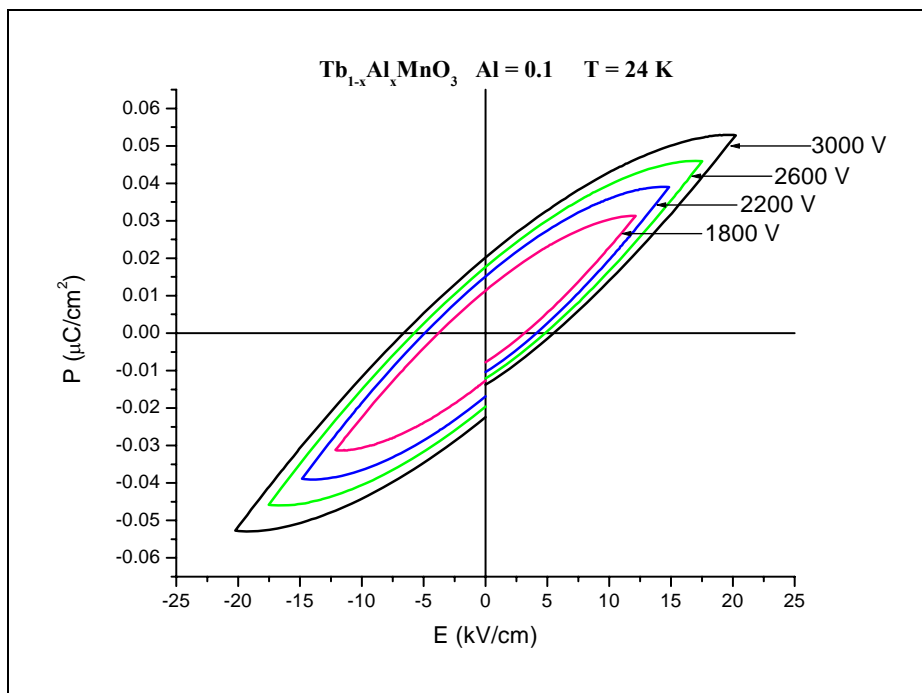
**Fig. 75** Curvas de polarización P en función del campo eléctrico E a diferentes valores máximos de campo aplicado para el compuesto  $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$  con  $x = 0.07$  a temperatura  $T = 20$  K.

A una misma temperatura, 20 K, comparando el comportamiento del material  $Tb_{0.93}Al_{0.07}MnO_3$  (Fig. 75) y  $TbMnO_3$  (Fig. 71) se observa que los dos siguen manteniendo la misma conducta de dieléctrico con pérdidas, aunque se aprecia que la muestra dopada con Al, muestra más pérdidas (la elipse es mas ancha en la Fig. 75) que la muestra sin dopar.

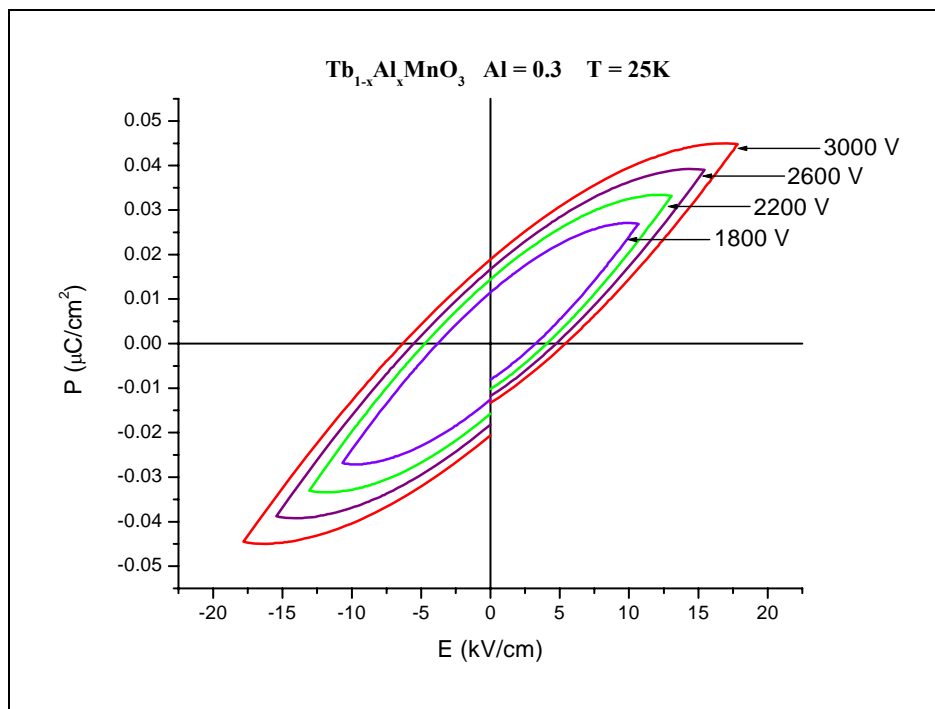


**Fig. 76** Curvas de polarización  $P$  en función del campo eléctrico  $E$  para el compuesto  $Tb_{0.93}Al_{0.07}MnO_3$  para un mismo voltaje aplicado de 1.5kV, a tres diferentes temperaturas.

La Fig. 76 muestra que en el mismo compuesto,  $Tb_{0.93}Al_{0.07}MnO_3$ , a mayor temperatura, las pérdidas son mayores, esto lo indica la forma de las curvas (la elipse se hace más ancha). Esto se puede explicar debido al comportamiento semiconductor del material, a mayor temperatura el material es menos resistivo.



**Fig. 77** Curvas de polarización P en función del campo eléctrico E a diferentes valores máximos de campo aplicado para el compuesto Tb<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> con x = 0.1 a temperatura T = 24 K.



**Fig. 78** Curvas de polarización P en función del campo eléctrico E a diferentes valores máximos de campo aplicado para el compuesto Tb<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> con x = 0.3 a temperatura 25 K.



Comparando las gráficas de las figuras 77 y 78, los perfiles de polarización para los compuestos  $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$  con  $x = 0.1$  y  $0.3$  básicamente son los mismos, manteniéndose el mismo comportamiento dieléctrico observado en el resto de las muestras ( $TbMnO_3$  puro y dopado con  $x = 0.05$  y  $0.07$ ). El efecto eléctrico que provoca el Al al introducirse en el compuesto  $TbMnO_3$  es que a mayor concentración de aluminio en la estructura, se favorecen los mecanismos de conducción a temperaturas menores, esto se observa en las figuras 75, 77 y 78, que a tan sólo 25 K, las curvas de P vs E muestran un comportamiento conductivo que a diferencia en el  $TbMnO_3$  sin dopar, este tipo de curva aparece hasta los 44 K (Fig. 73).

Las medidas de histéresis llevadas a cabo hasta 20 K en los compuestos  $TbMnO_3$  tanto puro como dopado con Al a concentraciones  $x = 0.05, 0.07, 0.1$  y  $0.3$ , en los cuales se encontró el comportamiento típico de un dieléctrico con pérdidas, no son suficientes para confirmar la existencia de ferroelectricidad en estos materiales. Aunque se observa el comportamiento no lineal y la presencia de histéresis, estos resultados no son los adecuados para afirmar que los compuestos sean ferroeléctricos, debido a que el comportamiento histerético puede deberse a las altas pérdidas mostradas en los materiales. Se necesitan otros tipos de mediciones para comprobar la existencia de ferroelectricidad, tal es el caso de medidas de permitividad y pérdidas dieléctricas ( $\tan \delta$ ) en función de la temperatura. [33]

## V. CONCLUSIONES

Las conclusiones de este trabajo de investigación se enlistan a continuación:

- Se sintetizaron compuestos policristalinos de  $\text{TbMnO}_3$  puro y dopado con Al a diferentes concentraciones ( $x = 0.05, 0.07, 0.1$  y  $0.3$ ), horneando hasta  $1200^\circ\text{C}$  durante 12 horas. A bajas concentraciones de Al ( $x < 0.1$ ) se mantuvo la isoestructuralidad con el  $\text{TbMnO}_3$ , mientras que para altas concentraciones de Al ( $x > 0.1$ ) se presentó un cambio de estructura reflejándose en el corrimiento y desdoblamiento de algunos picos de difracción de rayos-X.
- Se sintetizaron compuestos de  $\text{TbMnO}_3$  dopados con estroncio, bismuto y bario. Para bajos contenidos del dopante ( $x=0.05$ ) cada sistema mantuvo la isoestructuralidad con el  $\text{TbMnO}_3$ , mientras que para altas concentraciones ( $x > 0.05$ ) los sistemas  $\text{Tb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ,  $\text{Tb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$  y  $\text{Tb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  cambiaron de simetría. Los resultados de las medidas magnéticas mostraron un comportamiento muy semejante al del sistema  $\text{TbMnO}_3$  puro, motivo por el cual se enfocó el trabajo principal de esta tesis en las muestras dopadas con Al.
- Los datos de electronegatividad y radio iónico hacen posible que el Al se introduzca en el sitio del Mn, aunque los datos de los refinamientos Rietveld confirmaron la factibilidad de que el Al sustituya al Tb en la estructura. De esta simulación se confirma la hipótesis original que el Al sustituye al Tb. También es factible una doble ocupación, tanto en el sitio del Tb como del Mn, que puede promover un orden-desorden cuyo efecto se puede ligar con el tipo de ordenamiento magnético observado. Este efecto puede también afectar la ferroelectricidad del sistema original.
- El aumento en la sustitución de Tb por Al promueve la disminución del factor de ortorrombicidad  $|b-a| / |b+a|$  en el sistema  $\text{Tb}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_3$ , esto significa que a mayor concentración de aluminio la red cristalina se deforma más, los parámetros de red  $a$  y  $b$  disminuyen, mientras que  $c$  ligeramente aumenta, así mismo el volumen de la celda disminuye.
- En general las muestras de  $\text{TbMnO}_3$  puro y dopado con aluminio presentaron gran porosidad, con tamaños de granos entre  $\sim 1$  hasta  $\sim 10\mu\text{m}$ . La mínima densidad

alcanzada fue de  $3.76 \text{ g/cm}^3$  para el compuesto  $\text{Tb}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{MnO}_3$ , la cual representa el 49.54% en base a la densidad teórica del  $\text{TbMnO}_3$  ( $7.60 \text{ g/cm}^3$ ). La máxima densidad obtenida fue del compuesto  $\text{TbMnO}_3$  puro, con  $4.83 \text{ g/cm}^3$ , (63.68% en base a la densidad teórica). La baja densificación induce altos campos de despolarización que aunado al desorden estructural promovido por la doble ocupación del Al permiten el debilitamiento de la polarización eléctrica del sistema. Esto puede justificar los bajos valores de polarización obtenidos en cada uno de los casos.

- Se comprobó que el  $\text{TbMnO}_3$  policristalino muestra antiferromagnetismo por debajo de 10 K, al igual que lo reportado en la literatura [4].
- El ordenamiento magnético observado en el  $\text{TbMnO}_3$  es debido a los momentos magnéticos del ion  $\text{Tb}^{+3}$ , ya que los magnetones efectivos obtenidos para este compuesto ( $\sim 10.68 \mu_B$ ) concuerdan con los esperados para el ion libre de  $\text{Tb}^{+3}$  ( $9.72 \mu_B$ ).
- El desdoblamiento de las curvas de magnetización en función del campo magnético aplicado en conjunto con las curvas de histéresis magnética mostraron que al dopar  $\text{TbMnO}_3$  con Al en pequeñas concentraciones 0.05 y 0.1 se induce un ferromagnetismo débil por debajo de  $\sim 45$  K debido a la presencia de espines inclinados o cantedos en la estructura, coexistiendo con un ordenamiento antiferromagnético. Los valores de magnetización aumentaron proporcionalmente al aumentar la intensidad del campo magnético aplicado.
- Los valores de campos coercitivos obtenidos en los lazos de histéresis magnética a 10 K para los compuestos  $\text{Tb}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{MnO}_3$  ( $\sim 3900$  Oe) y  $\text{Tb}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{MnO}_3$  ( $\sim 4600$  Oe), pueden ser comparados con los materiales denominados ferromagnetos duros.
- La temperatura de Curie ( $\theta$ ) para los compuestos dopados con aluminio a las concentraciones de 0.05 y 0.1 se presentó alrededor de los 30 K.
- Debido a los magnetones efectivos calculados para la muestra  $\text{Tb}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{MnO}_3$  ( $\sim 10.28 \mu_B$ ) el ordenamiento magnético observado se debe primordialmente a los momentos magnéticos del ion  $\text{Tb}^{+3}$ , al igual que los presentados para el

compuesto  $\text{TbMnO}_3$  ( $\sim 10.68 \mu_B$ ). Los magnetones efectivos disminuyeron ligeramente en el compuesto con Al.

- El dopar con aluminio el compuesto  $\text{TbMnO}_3$  no produjo ningún cambio significativo en las propiedades eléctricas del sistema, las muestras mostraron el comportamiento de un dieléctrico con altas pérdidas. La ferroelectricidad puede estar debilitada por varios mecanismos: a) desorden estructural, b) defectos como sitios de anclaje al ordenamiento ferroeléctrico, c) una microestructura con gran porosidad promotora de fuertes campos de despolarización. Todo esto puede estar inhibiendo el estado ferroeléctrico.
- Los compuestos  $\text{TbMnO}_3$  y  $\text{Tb}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_3$  con  $x = 0.05, 0.07, 0.1$  y  $0.3$  presentan un comportamiento tipo semiconductor, es decir, conforme la temperatura disminuye, la resistencia aumenta; este comportamiento es el mismo reportado para el  $\text{TbMnO}_3$  en muestras policristalinas [5].
- Con las medidas de polarización en función del campo eléctrico aplicado los compuestos  $\text{TbMnO}_3$  y  $\text{Tb}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_3$  no es posible comprobar la presencia ó ausencia de ferroelectricidad en estas muestras. El comportamiento histerético observado pudo deberse a las altas pérdidas mostradas en los materiales. Se necesitan otros tipos de mediciones para comprobar la existencia de ferroelectricidad, como medidas de permitividad y pérdidas dieléctricas ( $\tan \delta$ ) en función de la temperatura, o bien bajar más la temperatura (por debajo de 20 K).

## REFERENCIAS

- [1] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, Y. Tokura, *Magnetic Control of Ferroelectric Polarization*. Letters to Nature 426 (2003) 55-59.
- [2] T. Kimura, G. Lawes, T. Goto, Y. Tokura, A.P. Ramirez, *Magnetoelectric phase diagrams of orthorhombic  $R\text{MnO}_3$  ( $R = \text{Gd}, \text{Tb}$ , and  $\text{Dy}$ )*, Phys. Rev. B 71 (2005) 224425-1 to -13.
- [3] N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, J. S. Ahn\*, S. Guha & S-W. Cheong, *Electric Polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields*. Letters to Nature 429 (2004) 392-395.
- [4] Sharmin Kharrazi, S. W. Gosavi, S. K. Kulkarni, Darshan C. Kundaliya, T. Venkatesan, S. B. Ogale, J. Urban, S. Park, S. W. Cheong, *Multiferroic  $\text{TbMnO}_3$  nanoparticles*, Solid State Commun. 138 (2006) 395-398.
- [5] Y. Cui, L. Zhang, G. Xie, R. Wang, *Magnetic and transport and dielectric properties of polycrystalline  $\text{TbMnO}_3$* , Solid State Commun. 138 (2006) 481-484.
- [6] H. Kuwahara, Y. Tokura, *Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Related Properties of Manganese Oxides*, editado por C. N. R. Rao y B. Raveau (World Scientific, Singapore, 1998).
- [7] J. Heiras, E. Pichardo, J. Siqueiros, J. Diaz, *Termocromismo en Manganatos de Sr y Ba*. Revista Colombiana de Física. Sociedad Colombiana de Física 27 (1995) 7-12. J. Heiras, E. Pichardo, A. Mahmood, T. López, R. Pérez-Salas, J. M. Siqueiros, O. Blanco, M. Castellanos, *Thermochromism in (Ba-Sr)-Mn oxides*. Journal of Physics and Chemistry of Solids 63 (2002) 591-595.
- [8] O'Dell, T.H., *The Electrodynamics of Magneto-Electric Media*, North-Holland, Amsterdam, (1970).

- [9] S. Jin, T.H. Tiefel, M. McCormack, R.A. Fastnacht, R. Ramesh, L.H. Chen, *Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films* Science 264 (1994) 413.
- [10] A. Asamitsu, Y. Moritomo, Y. Tomioka, T. Arima, T. Tokura, *A structural phase transition induced by an external magnetic field*, Nature (London) 373 (1995) 407.
- [11] A. Tiwari, K. P. Rajeev, *Electron tunneling experiments on  $La_{0.7}A_{0.3}MnO_3$  ( $A=Ca, Sr, Ba$ )*, Phys. Rev. B 60 (1999) 10591.
- [12] A. Tiwari, K. P. Rajeev, J. Narayan, *Low temperature electrical transport in  $La_{1-x}Nd_xNiO_{3-\delta}$* , Solid State Commun., 121 (2002) 357.
- [13] P. Bamfield, *Chromic Phenomena, Technological Applications of colour chemistry*. The royal Society of Chemistry (2001).
- [14] P. Curie, *Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique*. J. Phys. 3 (Ser. III), 393-415 (1894).
- [15] E. Ascher, H. Rieder, H. Schmid, H. & Stössel, *Some properties of ferromagnetolectric nickel-iodine boracite,  $Ni_3B_7O_{13}I$* , J. Appl. Phys. 37 (1966) 1404.
- [16] G. A. Smolensky, A. I. Agranovskaya, V. A. Isupov, *SoV. Phys. Solid State* 1 (1959) 149.
- [17] G.A. Smolensky, V.A. Isupov, N. N. Krainik, A. I. Agranovskaya, *IsVest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz* 25 (1961) 1333.
- [18] W. Brixel, J.-P. Rivera, A. Steiner, H. Schmid, *Ferroelectrics* 79 (1988) 201.
- [19] D. N. Astrov, B. I. Al'shin, Y. Y. Tomashpol'skii, Y. N. Venevtsev, *SoV. Phys. JETP* 28 (1969) 1123.
- [20] L. A. Drobyshev, B. I. Al'shin, Y. Y. Tomashpol'skii, Y. N. Venevtsev, *SoV. Phys. Cryst.* 14 (1970) 634.

- [21] A. J. Freeman & H Schmid, (eds) *Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals* (Gordon and Breach, London, 1975). Huang, Z. L., Cao, Y., Sun, Y., Xue, Y. Y. & Chu, C. W. Coupling between the ferroelectric and antiferromagnetic orders in  $\text{YMnO}_3$ . *Phys. Rev. B* 56, 2623-2626 (1997).
- [22] R. Valenzuela, *Magnetic ceramics*, Cambridge University Press, (1994).
- [23] D. R. Lide, *CRC Hand Book of Chemistry and physics*, CRC Press, (80<sup>th</sup> Edition 1999)
- [24] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, Inc., (Seventh edition 1996).
- [25] D. Jiles, *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, Chapman & Hall, (1995).
- [26] S. Chikazumi, *Physics of Ferromagnetism*, Oxford Science Publications, (Second edition 1997).
- [27] W. Eerestein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, *Multiferroic and magnetoelectric materials*, *Nature Reviews* 442 (2006) 759-765.
- [28] D. Halliday and R. Resnick, *Physics Part II*, John Wiley and Sons, (Second edition 1962)
- [29] Y. Xu, *Ferroelectric materials and their application*, Amsterdam: North-holland, (1991).
- [30] T. Mitsui, *An introduction to the physics of ferroelectrics*, New York: Gordon and Breach Science, (1976).
- [31] A. R. West, *Basic Solid State Chemistry*, John Wiley & Sons, (Second edition 1999)
- [32] J. Blasco, C. Ritter, J. García, J. M. de Teresa, J. Pérez-Cacho, and M. R. Ibarra *Structural and magnetic study of  $\text{Tb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  perovskites*, *Phys Rev B* 62, No. 9 (2000) 5609-5618.

- [33] M. Dawber, K. M. Rabe, J. F. Scott, *Physics of thin film ferroelectric oxides*, Reviews of Modern Physics, 77 (2005) 1083-1130.
- [34] Z.J. Huang, Y. Cao, Y. Y. Sun, Y. Y. Sue, and C.W. Chu, *Coupling between ferroelectric and antiferromagnetic orders in  $YMnO_3$* , Phys. Rev. B, 56 No. 5 (2005) 2623-2626.



## *APÉNDICE*

### **Artículo aceptado para su publicación.**

El siguiente artículo titulado “**Magnetic properties of multiferroic TbMnO<sub>3</sub> doped with Al**” fue mandado y aceptado para su publicación en la revista Physica Status Solidi (c) para abril de 2007.

# Magnetic properties of multiferroic TbMnO<sub>3</sub> doped with Al

F. Pérez<sup>1</sup>, J. Heiras<sup>1</sup> and R. Escudero<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Centro de Ciencias de la Materia Condensada, Universidad Nacional Autónoma de México, Km. 107.5 Carretera Tijuana-Ensenada, Ensenada, B.C., México

<sup>2</sup> Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, A. Postal 70-360. México, D.F. 04510. MEXICO.

Received zzz, revised zzz, accepted zzz

Published online zzz

**PACS** 75.47.Lx, 75.50.Ee

The synthesis, characterization, and magnetic properties of polycrystalline Tb<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> with  $x = 0.05$  and  $0.1$  is reported. Samples were synthesized by the conventional solid state reaction method producing single phase compounds. Rietveld refinements indicate that Al substitutes Tb in the structure. Samples were highly porous with grain sizes up to  $\sim 10 \mu\text{m}$ . The magnetic measurements show a magnetic ordering, starting from antiferromagnetism, for the undoped sample, to a weak ferromagnetic phase coexisting with the antiferromagnetic phase for the two  $x$  values. The magnetic ordering is attributed to two different contributions of Mn and Tb sublattices.

copyright line will be provided by the publisher

## 1 Introduction

Materials with perovskite related structure, like manganites, possess a great variety of physical properties important for new technological developments. Their potential applications in information storage, spintronics, sensors and new novel devices demand an intensive investigation [1]. Properties such as the multiferroic behavior [2], in which ferroelectricity and magnetic order occur on the same phase, have been recently revealed in the perovskite compound TbMnO<sub>3</sub> [3,4]. Much of the studies in the multiferroic TbMnO<sub>3</sub> have been performed in single crystals, and reports on polycrystalline nanoparticles have been scarce [5,6]. Such manganites present a distorted perovskite structure, which is closely related to the magnetic properties [7-12]. Studies in more complex compounds like  $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$  ( $R$  = rare earth;  $A$  = Ba, Sr, Ca) present a wide variety of magnetic structures [13,14], and charge ordering [15,16]. In this article we report the synthesis, characterization, and the magnetic properties of the compound Tb<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> prepared by the conventional solid state reaction method.

## 2 Experimental

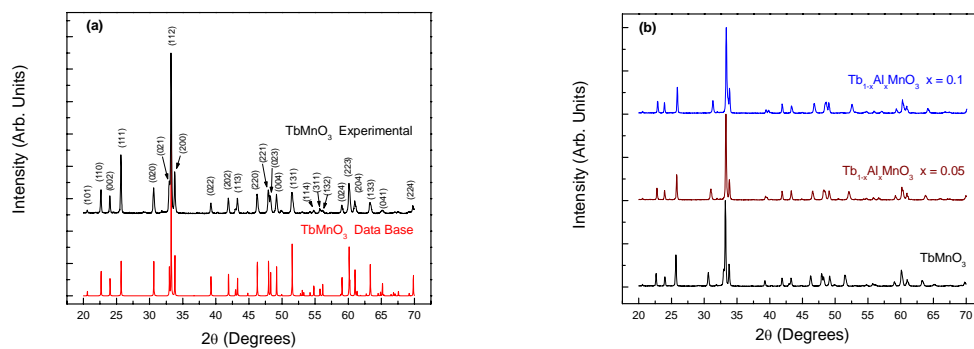
A set of Tb<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> samples (with  $x = 0, 0.05, 0.1$ ) were synthesized by solid state method. Stoichiometric amounts of Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, MnO<sub>2</sub>, and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders with high purity, 99% and 99.99%, were mixed and grounded in an agate mortar for about 1 h approximately. Pelletized samples with the mixed powders were obtained by pressed at 5000 kPa and sintered at 1200 °C in air for 12 h, with a slow heating ramp. X-ray diffraction (XRD) powder analysis was performed in a Philips diffractometer model X'Pert with Cu K<sub>α</sub> radiation. In order to perform the Rietveld analysis, the X-ray measurements were scanned from  $5^\circ < 2\theta < 120^\circ$  in  $0.02^\circ$  steps, for 8 h. Structural refinements were performed using a FULL-PROF program [17]. Samples also were characterized by electron dispersive spectroscopy analysis (EDS), and surface morphology by scanning electron microscopy (SEM), with a microscope JEOL JSM-

copyright line will be provided by the publisher

5300. The magnetization measurements were acquired using a Quantum Design SQUID Magnetometer model MPMS-5S.

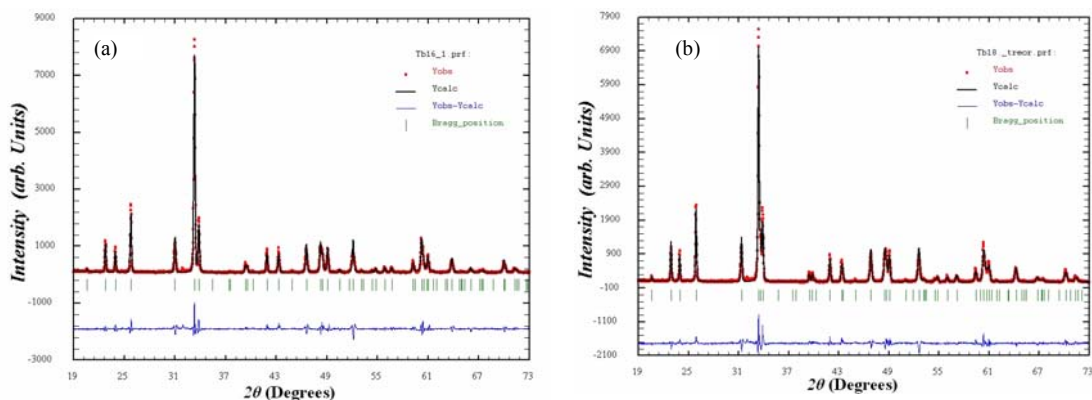
### 3 Results and discussion

Fig. 1(a) presents the XRD pattern for the polycrystalline  $\text{TbMnO}_3$  sample at room temperature. It coincides well with the data base for the orthorhombic  $\text{TbMnO}_3$  phase [ICDD 25-0933]. Determined unit cell parameters were:  $a = 5.29 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.83 \text{ \AA}$ , and  $c = 7.40 \text{ \AA}$ . Fig. 1(b) shows the XRD patterns for the compounds  $\text{Tb}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_3$  with  $x = 0.05$ , and  $0.1$ , the patterns were compared to the  $\text{TbMnO}_3$  phase. This figure demonstrates that these compounds present the same crystalline structure as the  $\text{TbMnO}_3$  phase, with only small variation due to the Al metal substitution. There are not observable second or segregate phases.



**Fig. 1** XRD powder patterns for (a) pure  $\text{TbMnO}_3$  and (b) doped  $\text{Tb}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_3$  with  $x = 0.05$  and  $0.1$ .

Rietveld refinements showed in Fig. 2a, and 2b, allowed a precise calculation of the unit cell parameter. The  $c$  parameter increases, while  $a$  and  $b$  decrease. This is depicted in table 1. This behavior is similar of those found in related perovskites [10]. The cell volume decreases according with aluminum concentration, because the size of  $\text{Al}^{+3}$  ions is approximately half size smaller than  $\text{Tb}^{+3}$  ions in the same coordination. It is important to mention that Rietveld refinements, assuming that Al atoms were in the Mn site, instead of Tb site, do not converged for Al concentrations higher than  $0.1$ . It suggests that Al atoms substitute Tb, as was initially planned.



**Fig. 2** Rietveld refinements of the x-ray diffraction data at room temperature for (a)  $\text{Tb}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{MnO}_3$  and (b)  $\text{Tb}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{MnO}_3$ .

**Table 1** Lattice parameters and unit cell volume for  $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$  samples at room temperature.

Lattice parameter	$TbMnO_3$ (Å)	$Tb_{0.95}Al_{0.05}MnO_3$ (Å)	$Tb_{0.9}Al_{0.1}MnO_3$ (Å)
<i>a</i>	5.297	5.2909	5.2829
<i>b</i>	5.831	5.7592	5.7008
<i>c</i>	7.403	7.4155	7.4190
Unit cell volume (Å <sup>3</sup> )	228.494	225.965	223.440

Scanning electron micrograph for these compounds is illustrated in Fig. 3a. This shows the grain size dimensions oscillating from less than 1  $\mu m$  to about  $\sim 10 \mu m$ . In Fig. 3b the electron dispersive analysis confirmed the presence of the expected elements and no contamination impurities were found.

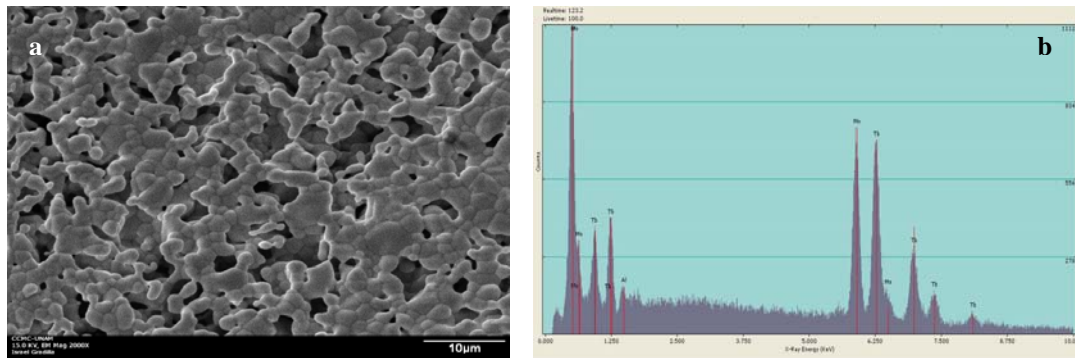
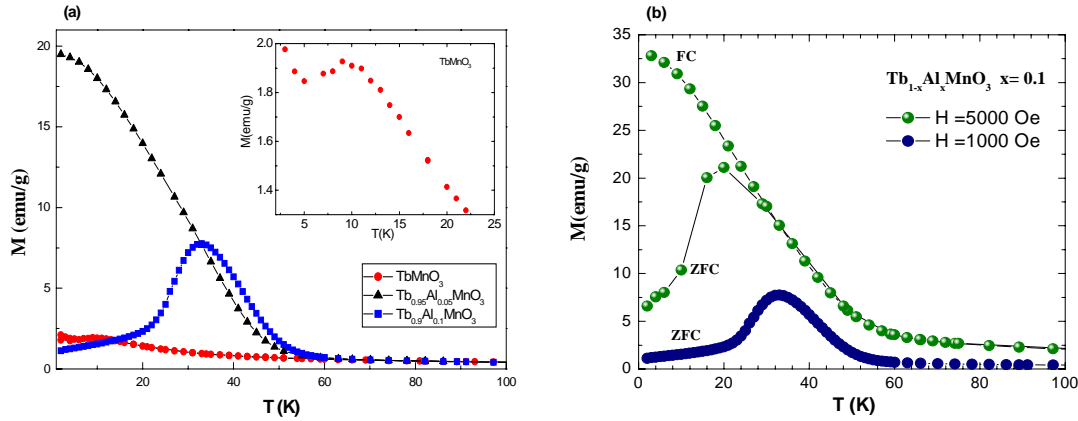
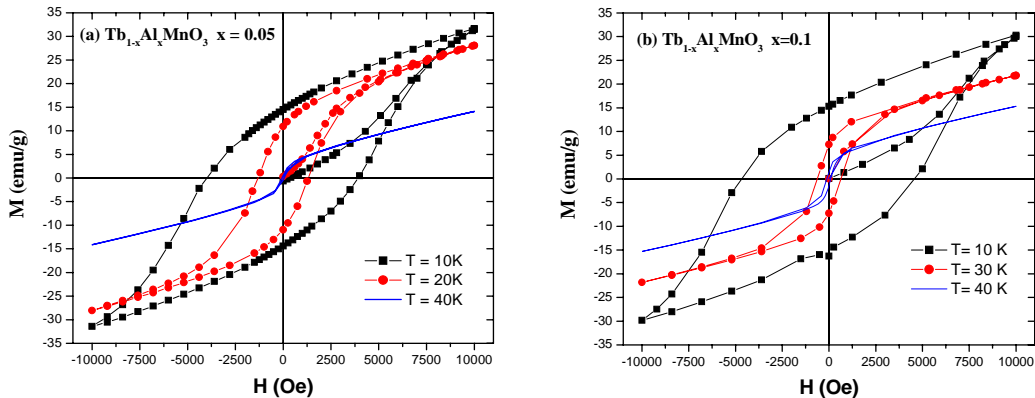
**Fig. 3** (a) Scanning electron micrograph, and (b) electron dispersive spectrum for the polycrystalline  $Tb_{0.95}Al_{0.05}MnO_3$ .

Figure 4a shows the temperature dependence of the magnetization,  $M(T)$ , in zero field cooling mode (ZFC) for the samples with composition;  $x = 0, 0.05, 0.1$ . As is well known single phase polycrystalline samples of  $TbMnO_3$  compound presents an antiferromagnetic (AF) transition at about 10 K [6]; this is consistent with our data as shown in the insert of Fig. 4a. The substitution of Tb by Al changes drastically  $M(T)$ . In Fig. 4a, a huge magnetization increase is observed for the doped samples. Very small amounts of Al ( $x = 0.05$ ) change the magnetic order from AF to a weak ferromagnetism. However, as Al is increased to  $x = 0.1$ , a peak in the magnetization is observed at about 33 K. This characteristic can be explained assuming that the crystalline structure presents canted spins, thus two magnetic ordering, AF and weak ferromagnetism, persist. The Curie temperature for both compositions is close to 45 K. Fig. 4b depicts clearly this weak ferromagnetic effect. Here the sample with  $x = 0.1$  was measured at two magnetic field intensities. At 1 kOe the ZFC and field cooling (FC) measurements have a rather small irreversibility below 5 K which is not appreciated in the figure. However at 5 kOe the irreversibility is now quite notorious for two reasons: the maximum is decreased at 22 K, and the irreversibility is at 30 K. High magnetic field intensities will present only a ferromagnetic behavior without irreversibility, as is normally observed in weak ferromagnetic systems. It is important to mention that in a perfect AF system the ZFC and FC measurement modes never show irreversibility. However an imperfect spin antiparallel alignment shows the irreversibility as in Fig 4b. This irreversibility at high intensities of magnetic field will decrease, and eventually the  $M-T$  characteristic will be quite similar to a ferromagnetic material, but with a smaller magnetization than for a normal strong ferromagnetic material.



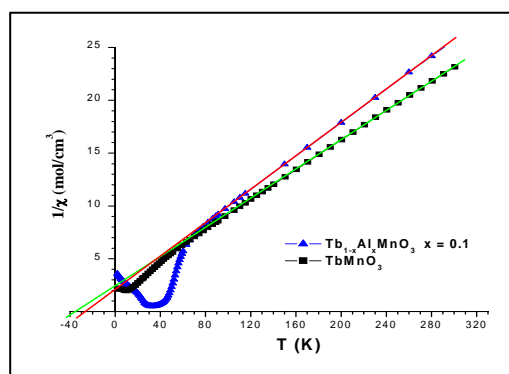
**Fig. 4** a) ZFC magnetization  $M(T)$  for  $\text{TbMnO}_3$  and  $\text{Tb}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_3$  with  $x = 0.05, 0.1$  at  $H = 1000$  Oe. b)  $M(T)$  for sample with  $x = 0.1$  at two magnetic fields. Note the irreversibility at 5 kOe which is indicative of a weak ferromagnetic coupling due to canted spins.

Isothermal magnetization measurements  $M(H)$  Fig. 5a, and 5b present a big coercive field, indicative that for these compositions, both ferromagnetism and antiferromagnetism could be coexisting, and that canted spins are influencing the magnetic behavior.



**Fig. 5** (a) Hysteresis loops for the compound  $\text{Tb}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{MnO}_3$  at temperatures  $T = 10, 20,$  and  $40$  K. (b) Hysteresis loops for the compound  $\text{Tb}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{MnO}_3$  at temperatures  $T = 10, 30,$  and  $40$  K.

The samples follow the Curie-Weiss law at high temperatures. Plots of  $\chi^{-1}$  vs  $T$  for  $x = 0$  and  $x = 0.1$  are shown in Fig. 6.  $\text{TbMnO}_3$  follows the Curie-Weiss law down to  $\sim 45$  K due to the ordering of Mn magnetic moments as was reported by J. Blasco *et al* [10]. The other sample,  $x = 0.1$ , follows Curie behavior down to  $\sim 70$  K. Using the Curie-Weiss susceptibility law,  $\chi = C/(T-\theta)$ , we obtained the effective magnetic moments  $\mu_{\text{eff}}$  ( $\mu_B$ ) from the slope of the fitted straight lines. The obtained values for  $\mu_{\text{eff}}$  are close to the value for  $\text{Tb}^{+3}$  of  $9.5\mu_B$  (see Table 2).



**Fig. 6** Inverse of the magnetic susceptibility versus temperature for  $\text{Tb}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_3$  with  $x = 0$  and  $0.1$  samples fitted to Curie-Weiss law with straight lines from high temperatures.

**Table 2.** Magnetic constants, experimental effective magnetic moments (Bohr magneton per formula unit) and the fit range of the susceptibility data for selected samples.

Sample	$C$ (emu K/mol)	$\mu_{\text{eff}}$ ( $\mu_B$ )	Fitting range
$\text{TbMnO}_3$	14.28	10.68	45-300 K
$\text{Tb}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{MnO}_3$	13.22	10.28	70-300 K

## 4 Conclusions

This work presents our results of studies in single phase polycrystalline  $\text{TbMnO}_3$  (pure and doped) samples obtained by the solid state reaction method. Two synthesized doped samples with Al substituting Tb, were indexed. Rietveld refinements results show that the aluminium is introduced into the Tb sites. Doping with Al produces changes in the magnetic ordering. Doped samples show a weak ferromagnetic behavior coexisting with an antiferromagnetic order, due to canted spins. This complex magnetic order observed can be attributed in principle, to the ordering of  $\text{Tb}^{+3}$  magnetic moments.

**Acknowledgements** We want to thank to P. Casillas, I. Gradilla, E. Aparicio, L. Baños, M. Castellanos for the technical support. Fruitful discussions with A. Durán are gratefully acknowledged. Finally, we thank for the support received from PAPIIT (DGAPA-UNAM) Proy. No. IN116703, IN100903 and by CONACyT Proy. No. 40604-F, 47714-F.

## References

- [1] J. F. Scott, *Mat. Sci. and Eng. B* **120** (2005) 6-12.
- [2] W. Eerenstein, N. D. Mathur & J. F. Scott, *Nature* **442**(17) (2006) 759-765.
- [3] T. Kimura, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, & Y. Tokura, *Nature* **426** (2003) 55-58.
- [4] N. Hur, S. Park, P. Asharma, J. S. Ahn, S. Guha & S-W. Cheong, *Nature* **429** (2004) 392-395.
- [5] Multiferroic  $\text{TbMnO}_3$  nanoparticles, S. Kharrazi, D. C. Kundaliya, S. W. Gosavi, S. K. Kulkarni, T. Venkatesan, S. B. Ogale, J. Urban, S. Park, S.-W. Cheong, *Sol. St. Comm.* **138** (2006) 395-398.
- [6] Yimin Cui, Liuwan Zhang, Guanlin Xie, Rongming Wang, *Sol. St. Comm.* **138**, no.10-11 (2006) 481-484.
- [7] T. Kimura, S. Ishihara, H. Shintani, T. Arima, K. T. Takahashi, K. Ishizaka, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **68** (2003) 060403 1-4.

- 1 [8] R. Kajimoto, H. Yoshizawa, H. Shintani, T. Kimura, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **70** (2004) 012401 1-4.  
2 [9] S. Quezel, F. Tcheou, J. Rossat-Mignot, G. Quezel, and E. Roudaut, Physica **86-88B** (1977) 916-918.  
3 [10] J. Blasco, C. Ritter, J. García, J. M. de Teresa, J. Pérez-Cacho, and M. R. Ibarra, Phys. Rev. B **62**, no.9 (2000)  
4 5609-5618  
5 [11] Y. H. Huang, H. Fjellvag, M. Karppinen, B. C. Hauback, H. Yamauchi, and J. B. Goodenough, Chem. Mater.  
6 **18** (2006) 2130-2134.  
7 [12] T. Kimura, G. Lawes, T. Goto, Y. Tokura, A. P. Ramirez, Phys. Rev. B **71** (2005) 224425 1-13.  
8 [13] J. E. O. Wollan and W. C. Koehler, Phys. Rev. **100**, (1955) 545-563.  
9 [14] Z. Jiráček, S. Kupřická, Z. Simsa, M. Dlouhá, and S. Vratislav, J. Magn. Magn. Mater. **53**, (1985) 153-159.  
10 [15] C. N. R. Rao, A. K. Cheetham, and R. Mahesh, Chem. Mater. **8**, (1996) 2421-2425.  
11 [16] R. Kajimoto, H. Yoshizawa, H. Kawano, H. Kuwara, Y. Tokura, K. Ohayama, and M. Ohashi, Phys. Rev. B **60**,  
12 (1999) 9506-9517.  
13 [17] J. Rodriguez-Carvajal, "FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis",  
14 Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, p. 127, Toulouse,  
15 France (1990).  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52

copyright line will be provided by the publisher