

**OBTENCIÓN DE POLVOS CERÁMICOS DEL SISTEMA $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-xBiFeO}_3$
POR EL MÉTODO DE REACCIÓN POR COMBUSTIÓN.**



PABLO WOLFGANG ZÚÑIGA MERA

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN
2016**

**OBTENCIÓN DE POLVOS CERÁMICOS DEL SISTEMA $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-xBiFeO}_3$
POR EL MÉTODO DE REACCIÓN POR COMBUSTIÓN.**

PABLO WOLFGANG ZUÑIGA MERA

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de Ingeniero Físico

Directora

Dra. Claudia Fernanda Villaquirán Raigoza

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN
2016**

NOTA DE ACEPTACIÓN

Directora _____

Claudia Fernanda Villaquirán Raigoza, Dra.

Universidad del Cauca

Jurado _____

Carol Julieth Aguilar Paz, M,Sc.

Universidad del Cauca

Jurado _____

Willfrand Pérez Urbano, Dr..

Universidad del Cauca

Fecha de sustentación: Popayán, 27 de octubre de 2016

"Es preciso soñar, pero con la condición de creer en nuestros sueños. De examinar con atención la vida real, de confrontar nuestra observación con nuestros sueños, y de realizar escrupulosamente nuestra fantasía."

A mis Padres María del Carmen e Ignacio Antonio, por ser ejemplo de
lucha, responsabilidad y entrega.

A mis abuelas, que con sus sabios consejos llenan de esperanza mi vida

A mi abuelito, que a pesar de su partida, fue y será la fortaleza para
seguir adelante.

A Diana, José Gabriel y Laura Sophia, por ser constructores del amor
eficaz.

AGRADECIMIENTOS

Mi agradecimiento más sincero:

A la Universidad del Cauca y el departamento de física por brindarme las herramientas necesarias para mi desarrollo personal y profesional.

A la Doctora Claudia Fernanda Villaquirán por el esfuerzo y la dedicación para transmitirme sus consejos. Por los conocimientos enseñados, su amistad sincera, por sus regaños oportunos y su comprensión en todo el transcurso de la realización de este trabajo.

A la Doctora Sonia Gaona por sus valiosos aportes, además de su contribución en mi formación científica, personal y profesional.

Al grupo de Ciencia Tecnología de Materiales Cerámicos del departamento de Física por el espacio y equipos necesarios para la realización de este trabajo.

A los Ingenieros Físicos Cristian Medina y Cristian Álvarez por servir como guía en mis primeros pasos en el laboratorio.

A los Ingenieros físicos Billy Pinza, Diego Campo, Stefanie Sarabino, Norleth Solarte, Alejandra Mazabuel, por sus valiosos aportes.

A todos mis compañeros de Cytemac, especialmente a Cristian Camayo, Juan Sebastian Elvira y Marcela Revelo por sus sabios y valiosos aportes.

A la Juventud Comunista, por formarme como un ser humano integral, por querer mejorar las condiciones de la universidad y la sociedad, y por hacer entender que los universitarios también somos pueblo.

A toda mi familia, por su apoyo y comprensión.

CONTENIDO

Resumen	xi
Introducción	xiii i
CAPÍTULO 1: Marco Teórico	
1.1 Ferroelectricidad	1
1.2 Orden magnético	4
1.3 Materiales Multiferroicos.....	5
1.4 Ferrita de bismuto, BiFeO_3	6
1.5 Generalidades del sistema $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT)	7
1.6 Método de síntesis de reacción por combustión	9
1.7 Sinterización.....	10
1.8 Slip casting	11
1.9 Técnicas de caracterización.....	12
1.9.1 Espectroscopia FTIR	12
1.9.2 Difracción de rayos x.....	13
1.9.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	15
1.9.4 Magnetización vs campo magnético	16
1.9.5 Propiedades dieléctricas	17
1.9.5.1 Vector polarización.....	17
1.9.5.2 Comportamiento bajo campos armónicos	19
1.9.5.3 Efecto de la frecuencia y de la temperatura.....	20
CAPÍTULO 2: Procedimiento Experimental	
2.1 Síntesis del sistema $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-xBiFeO}_3$ por el método reacción por combustión...	21
2.2 Técnicas de caracterización.....	23
2.2.1 Espectroscopia FTIR	23
2.2.2 Difracción de rayos x (DRX)	24
2.2.3. Microscopia eletrônica de barrido (MEB).....	24
2.2.4 Caracterización magnética.....	25
2.2.5 Caracterización eléctrica	25
2.3. Procesamiento de los polvos cerámicos.....	26
2.3.1 Slip Casting	26

2.3.1.1 Procesamiento de la barbotina	26
2.3.1.2 Obtención de las pastillas	27
2.3.1.3 Tratamiento térmico.....	27
CAPÍTULO 3: Resultados y análisis	
3.1 Caracterización estructural	
3.1.1 Espectroscopia infrarroja.....	29
3.1.2 Difracción de rayos x (DRX)	33
3.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	39
3.3 Caracterización magnética	40
3.4 Caracterización eléctrica	47
CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES	50
Referencias	51

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Estructuras cristalinas y sus respectivos grupos puntuales de simetría	3
Tabla 2.1 Nomenclatura para las diferentes concentraciones	23
Tabla 3.1. Valores de los parámetros de red, volumen y bondad del ajuste obtenidos mediante el programa GSAS	38
Tabla 3.2. Propiedades magnéticas del $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{BiFeO}_3$ a 300 K.....	41
Tabla 3.3. Valores de los parámetros magnéticos del BNT-xBFO para $x=0.05, 0.10$ y 0.20 a 300 K ,200 K y 50 K	47

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Curva de histéresis, P versus E, típica para materiales ferroelectricos.....	4
Figura 1.2 Momentos magnéticos para un material antiferromagnético.....	4
Figura 1.3 Esquema del posible acoplamiento entre las propiedades ferroicas	6
Figura 1.4 Estructura de la ferrita de bismuto BiFeO_3	7
Figura 1.5 Estructura perovskita en el BNT con simetría romboédrica	8
Figura 1.6 Ciclo de histéresis magnética del material en presencia de un campo magnético	17
Figura 2.1 Fotografías del proceso de síntesis del sistema BNT-xBFO	21
Figura 2.2 Esquema del método reacción por combustión utilizado en la obtención de los polvos cerámicos del sistema $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-xBiFeO}_3$	22
Figura 2.3 Difractómetro X'pertPRO marca PANalytical de la Universidad del Valle	24
Figura 2.4 Microscopio electrónico de Barrido, marca Philips modelo XL30-FEG	25
Figura 2.5 Conformación de la barbotina de los polvos de BNT-BFO	27
Figura 2.6 Conformación Para la formación de las pastillas de BNT-BFO	27
Figura 2.7 Conformación para la formación de las pastillas de BNT-BFO	28
Figura 3.1 (a) Espectros infrarrojos de los polvos cerámicos del sistema BNT-xBFO para las diferentes concentraciones obtenidas, (b) Región de interés del espectro IR de la figura (a).....	29
Figura 3.2 Deconvolución de la zona de interés del espectro IR de la muestra de BNT	30
Figura 3.3 (a), (b) y (c) Deconvolución del espectro IR del polvo cerámico del sistema BNT-xBFO en la región entre 470 y 1100 cm^{-1}	32
Figura 3.4 Difractograma del sistema BNT sin dopar	34

Figura 3.5 Difractogramas de rayos X de polvos cerámicos para las diferentes concentraciones obtenidas	34
Figura 3.6 Factor de tolerancia para las diferentes concentraciones obtenidas	35
Figura 3.7 Refinamiento Rietveld de los difractogramas de BNT - xBFO mediante el programa GSAS, para valores de x= 0.0, 0.02, 0.08, 0.10 y 0.20.....	36
Figura 3.8 Variación de los parámetros a y c para los diferentes valores de x del BNT-xBFO	37
Figura 3.9 Variación de $\beta \cos\Theta$ vs. $4\text{sen}\Theta$ para las diferentes concentraciones obtenidas	39
Figura 3.10 Micrografías MEB de las muestras obtenidas del sistema BNT-xBFO con x:(a) 0 %, (b) 5 %, (c) 10%, (d) 20%	40
Figura 3.11 Curvas de magnetización vs campo magnético, Para el sistema BNT-xBFO a diferentes concentraciones (a) x=0.05, (b) x=0.10 y (c) x=0.20 a una temperatura de 300 K	42
Figura 3.12 Curvas de magnetización vs campo magnético, para el sistema BNT-xBFO Con x=0.05 a diferentes temperaturas (a) 300k b) 200k y (c) 50 K	44
Figura 3.13 Curvas de magnetización vs campo magnético, para el sistema BNT-xBFO con x=0.10 a diferentes temperaturas 300 K b) 200 K y (c) 50K	45
Figura 3.14 Curvas de magnetización vs campo magnético, para el sistema BNT-xBFO con x=0.20 a diferentes temperaturas (a) 50 K b) 200 K y (c) 300 K	46
Figura 3.15 Dependencia de la temperatura de las propiedades dieléctricas del sistema T_m es la temperatura en la cual la constante dieléctrica medida a 1 MHz es Máxima	49

RESUMEN

Los materiales piezoeléctricos son utilizados en muchas aplicaciones tales como sensores y actuadores [1], y recientemente se ha estudiado su aplicación en *la captación de energía* [2]. En la mayoría de estas aplicaciones, el material piezoeléctrico utilizado es el titanato zirconato de plomo (PZT), debido a las grandes propiedades piezoeléctricas y alta temperatura de Curie [3]; sin embargo, el plomo es un elemento tóxico, lo que ha llevado a la comunidad científica a obtener otros materiales piezoeléctricos libres de plomo [4]. Hasta el momento, los materiales piezoeléctricos libres de plomo más prometedores son $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ $(\text{Bi}, \text{Na})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 , de los que se han desarrollado dispositivos prototipo [5, 6]. Sin embargo, debido a las propiedades piezoeléctricas inferiores de ambos materiales comparadas con el del PZT, se han enfocado esfuerzos para desarrollar otros materiales piezoeléctricos libres de plomo con propiedades superiores. Un método para aumentar las propiedades piezoeléctricas es alterar la distorsión de la red. Un ejemplo es la solución sólida entre el BaTiO_3 y el $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$. El sistema cristalino es tetragonal para todas las composiciones, pero las propiedades piezoeléctricas se pueden aumentar con la disminución de la distorsión tetragonal (c/a) en composiciones entre 0.8BaTiO_3 - $0.2(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ y 0.4BaTiO_3 - $0.6(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ [7]. La solución sólida entre el BiFeO_3 (BFO) y el $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) con simetría romboédrica es de este tipo, el sistema cristalino permanece con simetría romboédrica para todas las composiciones, no experimentando ninguna transición de fase a temperatura ambiente [8].

El $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) y el BiFeO_3 (BFO) son dos compuestos que presentan estructura perovskita con grupo espacial $R3c$ a temperatura ambiente. Estudios realizados [8] han demostrado que forman una solución sólida, con grupo espacial $R3c$, continua a temperatura ambiente. Estos dos compuestos presentan un comportamiento ferroeléctrico que se mantiene para todas las composiciones de la solución sólida [8]; sin embargo, existen discrepancias importantes en sus propiedades físicas que hacen que esta solución sólida sea de gran interés.

En este trabajo se estudió la influencia del BFO sobre las propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas del BNT, en el sistema $(1-x)\text{BNT}-x\text{BFO}$. El método de síntesis utilizado fue el de reacción por combustión y se obtuvieron composiciones con $x=0.0, 0.02, 0.08, 0.10$ y 0.20 . La espectroscopia infrarroja y la difracción de rayos-X permitió concluir sobre la influencia que tiene la inclusión de BFO en los enlaces, con la difracción de rayos X se determinó que la inclusión de BFO no modifica la estructura cristalina del BNT, aunque si modifica los parámetros de red en la estructura cristalina. La microscopia electrónica de barrido permitió determinar que las partículas tienen una forma irregular. La caracterización eléctrica permitió observar el aumento de las pérdidas dieléctricas al aumentar la cantidad de hierro en la estructura y mediante las curvas de magnetización en función del campo magnético se observó que la solución sólida entre el BNT y el BFO adquiere propiedades ferrimagnéticas.

INTRODUCCIÓN

Uno de los enfoques prometedores para crear nuevos materiales es la combinación de diferentes propiedades físicas en un material para aumentar su funcionalidad. El acoplamiento entre los parámetros de orden magnético y ferroeléctrico puede conducir a efectos magnetoeléctricos, en los que la magnetización puede ser modificada por la aplicación de un campo eléctrico y viceversa. Entre los métodos que existen para la obtención de materiales magnetoeléctricos están el de dopar un sistema ferroeléctrico con un ion magnético, con el objetivo de acoplar las propiedades eléctricas y magnéticas en el material y también el de sintetizar materiales compuestos a partir de materiales ferroeléctricos y materiales magnéticos.

El titanato de bismuto y sodio es una perovskita (ABO_3) distorsionada, con una estructura cristalina romboédrica y grupo espacial $R3c$ a temperatura ambiente. La fórmula estándar de la perovskita para el BNT es $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$. Los problemas que presenta este sistema para ser implementado en dispositivos electrónicos son, su alto campo coercitivo (~ 73 kV/cm) y su alta conductividad a altas temperaturas, lo que dificulta el proceso de polarización del material. Debido a las similitudes en la estructura cristalina, la solución sólida del BNT con BFO ha atraído la atención debido a las propiedades multiferroicas mejoradas.

El objetivo del presente trabajo es obtener y caracterizar polvos y cerámicas del sistema $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_{3-x}BiFeO_3$ procesadas a partir de polvos cerámicos sintetizados por el método de combustión para determinar las características ferroeléctricas y magnéticas del material obtenido.

Con el fin de estudiar como la incorporación del BFO en la matriz del BNT modifica sus propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas se obtuvo la solución sólida $(1-x)Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_{3-x}BiFeO_3$ con diferentes composiciones

Para una mejor comprensión del desarrollo de esta investigación, en el **capítulo 1** se encuentra los fundamentos teóricos básicos: una revisión conceptual sobre las distintas

propiedades y características que presentan los materiales multiferroicos, el tipo de estructura del material en estudio. Adicionalmente, se presentan los métodos de síntesis, procesamiento y caracterización utilizados en este trabajo.

En el **capítulo 2** se describen los materiales usados como precursores, se discute la metodología seguida en el proceso de síntesis y procesamiento de los polvos cerámicos, también se describen los procesos seguidos para la caracterización de los polvos cerámicos y los diferentes equipos utilizados para dichas caracterizaciones. En el **capítulo 3** se analizan los resultados obtenidos a partir de las caracterizaciones estructurales, morfológicas, eléctricas y magnéticas. Finalmente, en el **capítulo 4** se presentan las conclusiones y finalmente las referencias.

Capítulo 1

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

En este capítulo se abordarán los conceptos teóricos necesarios para el desarrollo de este trabajo, como son las temáticas relacionadas con: (i) materiales ferroeléctricos y multiferroicos, (ii) método de síntesis de reacción por combustión, (iii) métodos de caracterización usados en el análisis de los materiales objeto de esta investigación.

1.1 Ferroelectricidad

Una fase ferroeléctrica es aquella en la que la polarización eléctrica espontánea puede ser reorientada entre las posibles direcciones de equilibrio (determinadas por la cristalografía del sistema) por un campo eléctrico orientado adecuadamente. El campo requerido debe estar por debajo del campo eléctrico de ruptura. La ferroelectricidad se caracteriza por: (i) la polarización espontánea (es decir, la polarización se retiene a campo eléctrico cero) y (ii) la dirección de la polarización es controlada por la simetría del cristal y es reversible [9]. Los materiales ferroeléctricos se caracterizan por tener una dependencia de las propiedades dieléctricas con la temperatura a una frecuencia fija, el estudio de esta dependencia permite conocer cómo es el paso del estado ferroeléctrico (estado ordenado) al estado paraeléctrico (estado desordenado) donde desaparece la polarización espontánea característica de estos materiales, esta transición ocurre a una temperatura determinada, conocida como temperatura de Curie (T_c). La ausencia de un centro de simetría es condición necesaria, pero no suficiente, para que se dé el fenómeno de la ferroelectricidad, íntimamente relacionado con la estructura cristalina del material. Aunque existan centenas de cristales en la naturaleza, todos pueden reunirse en 230 grupos espaciales, basados en elementos de simetría.

El estudio de las propiedades físicas de los cristales conduce al hecho de que sólo la orientación de los elementos de simetría y no sus posiciones relativas, es importante. Si sólo

las orientaciones son tenidas en cuenta, los elementos de simetría macroscópicos en los cristales se reducen a un centro de simetría, un plano espejo (m), cinco ejes de rotación (1, 2, 3, 4, 6) y cinco ejes de inversión ($\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$), combinándose esos elementos, son obtenidos los 32 grupos puntuales, que se pueden clasificar en cristales que poseen un centro de simetría y cristales que no lo poseen; entre los cristales que poseen un centro de simetría, 11 grupos puntuales son centro-simétricos, los restantes son no-centro-simétricos..

En la tabla 1.1, se muestra la clasificación de los 32 grupos puntuales de simetría [10]; todos los grupos puntuales no centro-simétricos, excepto el grupo puntual 432, presenta efecto piezoeléctrico [11]. De los veinte grupos puntuales que presentan efecto piezoeléctrico, diez presentan polarización espontánea, P_s , y son llamados materiales piroeléctricos [12], si en un material piroeléctrico se puede invertir la magnitud y dirección de la polarización por la aplicación de un campo eléctrico externo, se dice que el cristal exhibe comportamiento ferroeléctrico [13]. Así, todos los monocristales y cerámicas que presentan comportamiento ferroeléctrico son piroeléctricos pero lo inverso no se cumple. La curva de histéresis de la polarización (P) del material, en función de un campo eléctrico externo oscilante (ac) puede dar información si el material es ferroeléctrico.

La figura 1.1 presenta una curva de histéresis típica para un material ferroeléctrico a temperaturas por debajo de la crítica ($T < T_c$) [14]. Como los dipolos eléctricos en ferroeléctricos se orientan en la misma dirección en regiones denominadas dominios ferroeléctricos, para minimizar la energía libre del sistema, la aplicación de un campo eléctrico externo induce la orientación de los dominios ferroeléctricos hasta la saturación (puntos C y G). Cuando el campo eléctrico es removido, los dominios ferroeléctricos permanecen orientados, permitiendo al material una polarización macroscópica remanente, P_r , (D y H). Para desordenar la orientación de los dominios ferroeléctricos, es necesaria la aplicación de campo eléctrico de intensidad igual a E_c , denominado campo coercitivo, con sentido contrario a la polarización, tornándola nula.

Tabla 1.1. Estructuras cristalinas y sus respectivos grupos puntuales de simetría [12]

ESTRUCTURA CRISTALINA	GRUPOS PUNTUALES	CENTRO- SIMÉTRICOS	NO CENTRO-SIMÉTRICOS	
			PIEZOELÉTRICOS	PIROELÉTRICOS
Triclínica	1, $\bar{1}$	$\bar{1}$	1	1
Monoclínica	2, m , $\frac{2}{m}$	$\frac{2}{m}$	2, m	2, m
Ortorrómbica	222, $mm2$, mmm	mmm	222, $mm2$	$mm2$
Tetragonal	4, $\bar{4}$, $\frac{4}{m}$, 422, $4mm$, $\bar{4}2m$, $\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	$\frac{4}{m}$, $\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	4, $\bar{4}$, 422, $4mm$, $\bar{4}2m$	4, $4mm$
Romboédrica	3, $\bar{3}$, 32, $3m$, $\frac{3}{m} \frac{2}{m}$	$\bar{3}$, $\frac{3}{m} \frac{2}{m}$	3, 32, $3m$	3, $3m$
Hexagonal	6, $\bar{6}$, $\frac{6}{m}$, 622, $6mm$, $\bar{6}m2$, $\frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	$\frac{6}{m}$, $\frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	6, $\bar{6}$, 622, $6mm$, $\bar{6}m2$	6, $6mm$
Cúbica	23, 432, $\frac{2}{m} \bar{3}$, $\bar{4}3m$, $\frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$	$\frac{2}{m} \bar{3}$, $\frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$	23, $\bar{4}3m$	-----

En la mayoría de las aplicaciones, los materiales ferroeléctricos pueden ser encontrados en forma de monocristales o policristales (cerámicas). Las cerámicas ferroeléctricas, además de poder ser fabricadas con menor costo que los monocristales, posibilitan un amplio ajuste de composiciones. Con todo, las propiedades de materiales cerámicos ferroeléctricos son fuertemente dependientes de la ruta escogida para la síntesis del polvo y del procesamiento

de los cuerpos cerámicos. Diferentes técnicas de caracterización (físicas, estructurales, microestructurales, eléctricas, entre otras) pueden ser utilizadas para controlar y adecuar el procesamiento del material cerámico.

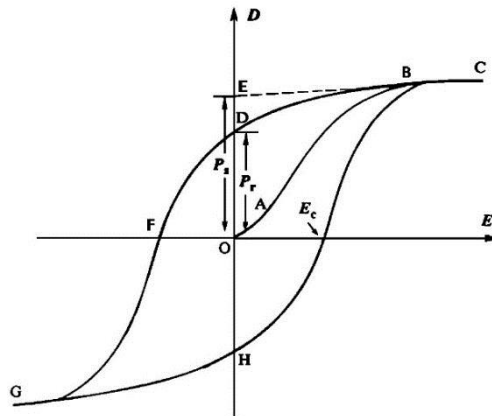


Figura 1.1. Curva de histéresis, P versus E, típica para materiales ferroeléctricos. E_c es el campo coercitivo, P_s la polarización de saturación y, P_r , la polarización remanente.

1.2 Orden Magnético

1.2.1 Antiferromagnetismo. La interacción antiferromagnética es aquella que hace que los momentos magnéticos tiendan a alinearse antiparalelamente, cancelándose si tienen el mismo valor o reduciéndolos si son distintos (ferrimagnetismo) (figura 1.2) [15,16], este tipo de estructuras magnéticas también resultan afectadas por la vibración térmica de los átomos.

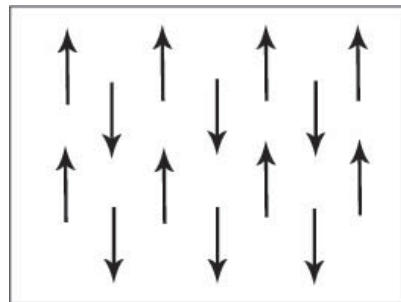


Figura 1.2 Momentos magnéticos para un material antiferromagnético.

A baja temperatura la vibración térmica es tan pequeña que los momentos de los iones están alineados antiferromagnéticamente. Cuando se eleva la temperatura, el movimiento térmico tiende a reducir la ordenación antiparalela, hasta que finalmente se rompe por completo la disposición de espines ordenados. Este ordenamiento desaparece bruscamente, de forma análoga a la destrucción del orden ferromagnético. La temperatura crítica en los cristales

antiferromagnéticos se denomina temperatura de Néel, por encima de ésta temperatura muestran un comportamiento paramagnético normal y obedecen a la ley de Curie-Weiss [17].

1.2.2 Paramagnetismo. Los materiales paramagnéticos poseen momentos magnéticos intrínsecos; un campo aplicado tiende a alinearlos, pero la agitación térmica promueve la aleatoriedad. La teoría clásica de paramagnetismo fue desarrollado por Langevin en 1905, basado en la reducción de la energía magnética, $E_p = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}$, y una probabilidad con forma $e^{-\frac{E_p}{kT}}$ donde $\vec{\mu}$ es el momento magnético, θ el ángulo entre él y el campo aplicado y k es la constante de Boltzmann. E_p también se conoce como la energía potencial magnética [18].

1.2.3 Ferrimagnetismo. La palabra ferrimagnetismo fue acuñada por Néel (1948) para describir las propiedades de las sustancias que por debajo de una cierta temperatura exhiben magnetización espontánea derivada de una alineación no paralela de los momentos magnéticos atómicos. En su artículo original Néel prevé una división de los momentos en dos sub-redes, que debido a su interacción mutua están alineadas de forma antiparalela, lo que produce un momento magnético total igual a la diferencia entre sus magnitudes individuales [19].

1.3 Materiales multiferroicos: Los materiales multiferroicos son aquellos donde coexisten en una sola fase al menos dos de los tres tipos de comportamientos ferróicos (ferroelectricidad, (anti)ferromagnetismo y ferroelasticidad) [20, 21]. Entender y controlar este tipo de comportamiento puede dar lugar a nuevas e importantes aplicaciones en sensores, actuadores u otros componentes de almacenamiento de datos. Dentro de este contexto los materiales multiferroicos actualmente proporcionan nuevos retos en el proceso de síntesis que permiten optimizar las propiedades derivadas de los distintos acoplamientos que presentan este tipo de materiales. En la figura 1.3 se muestra un esquema de los parámetros de orden inherentes a cada comportamiento ferróico, así como los posibles acoplamientos entre ellos. Cuando el material presenta acoplamiento entre los parámetros de orden ferroeléctrico y ferromagnético se llama magnetoeléctrico [22, 23]. Estos materiales se magnetizan cuando se les aplica un campo eléctrico \vec{E} y se polarizan eléctricamente cuando son sometidos a un campo magnético \vec{H} [24]. El término “magnetoeléctrico” fue utilizado

por primera vez por Debye en 1926 y establecido por Dzyaloshinskii en 1959, demostrando desde un punto de vista teórico que el efecto realmente debería existir, pero fue en 1960 cuando se observó por primera vez en cristales de óxido de cromo; desde entonces el efecto ha sido estudiado en una amplia gama de materiales, incluyendo perovskitas complejas. Estos materiales no son frecuentes en la naturaleza, ya que la existencia de polarización eléctrica y magnetización residual es incompatible debido a que en las perovskitas tradicionales la ferroelectricidad se atribuye a la acción de un metal de transición localizado en el intersticio octaédrico con capa d vacía y el comportamiento ferromagnético requiere que este catión posea el orbital d semilleno [22]

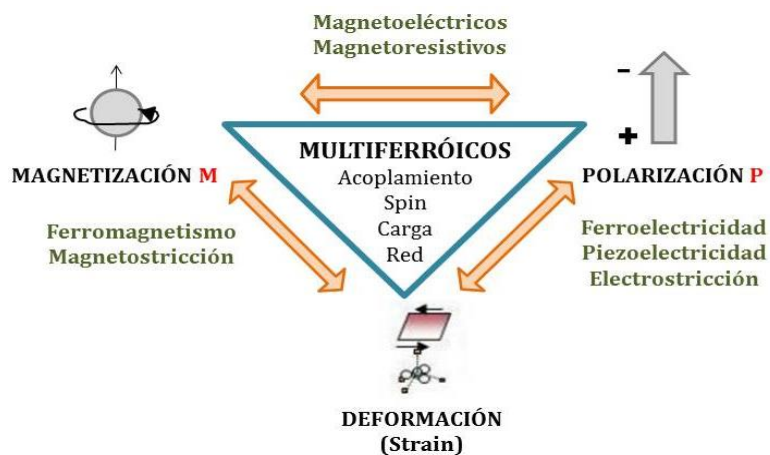


Figura 1.3 Esquema del posible acoplamiento entre las distintas propiedades ferríticas.

1.4 Ferrita de bismuto, BiFeO_3

La ferrita de bismuto, BiFeO_3 (BFO), exhibe antiferromagnetismo y ferroelectricidad a temperatura ambiente [25, 26]. Este compuesto presenta estructura cristalina tipo perovskita ABO_3 con simetría romboédrica distorsionada y grupo espacial $R3c$ [27]. En este tipo de estructura el sitio A es ocupado por el bismuto con un estado de oxidación +3 y en el B se encuentra el hierro con un estado de oxidación +3, el cual le otorga el nombre de ferrita a esta familia de compuestos. Esta estructura puede ser considerada una estructura derivada de la FCC, en la cual el catión de mayor tamaño (A) y el oxígeno forman juntos la red FCC (figura 1.4). El BiFeO_3 presenta temperaturas de transición de fase muy elevadas, alrededor de 370°C para la transición antiferromagnética-paramagnética (temperatura de Néel) y $\sim 830^\circ\text{C}$ para la transición ferroelétrica-paraeléctrica (temperatura de Curie) [28], lo que justifica el gran interés de este material en aplicaciones ferromagnéticas y/o piezoeléctricas [29]. Sin embargo, la preparación de cerámicas densas de BiFeO_3 presenta muchas

dificultades asociadas a la aparición de fases secundarias y a una densificación incompleta, lo que contribuyen a una elevada densidad de corriente de fuga que junto al bajo coeficiente de acoplamiento magnetoelectrico, limitan sus aplicaciones tecnológicas [30].

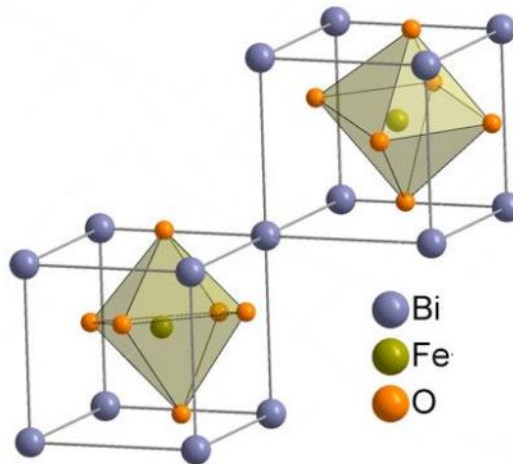


Figura 1.4. Estructura de la ferrita de bismuto BiFeO₃.

Con el fin de mejorar las propiedades del BFO, se han estudiado numerosos métodos para su obtención, entre ellos co-precipitación [31], sol-gel [32], síntesis hidrotérmica [33], sinterización rápida en fase líquida [34] o asistida por microondas [35] y spark-plasma [36]. Sin embargo la mayoría de estos métodos sigue dando lugar a la obtención del BiFeO₃ con una baja resistividad lo que impide la obtención de un comportamiento ferroeléctrico que se aproveche. No obstante y de manera similar a lo que sucede en materiales como el BaTiO₃, se ha observado que experimentalmente se pueden reducir los problemas de alta conductividad eléctrica a través de modificaciones a nivel microestructural, logradas a través de la inclusión de dopantes, dando lugar a microestructuras más homogéneas y con granos de tamaño controlado permitiendo aumentar la resistividad [29,37]. Algunas publicaciones confirman la influencia en la mejora de las propiedades tanto eléctricas como magnéticas cuando se realizan sustituciones catiónicas en la estructura perovskita del BiFeO₃ [38, 39, 40].

1.5 Generalidades del sistema Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ (BNT)

El titanato de bismuto y sodio, BNT, es una perovskita (ABO₃) distorsionada, con una estructura cristalina romboédrica y grupo espacial R3c a temperatura ambiente, con fórmula estándar (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃. Una perovskita ABO₃ puede considerarse de dos maneras: la

primera es mediante una red cúbica tridimensional, de ocho octaedros TiO_6 compartiendo las esquinas, con cationes de sodio y de bismuto en el centro del cubo formado por los octaedros [41]. La otra forma, es considerando los cationes de sodio y de bismuto ocupando las esquinas de una celda unitaria cúbica, los oxígenos ocupando los centros de las caras y un catión de titanio en el centro de los octaedros de oxígeno. En la figura 1.5 se muestra la estructura del BNT romboédrico, en ella se sugiere que los iones de bismuto y sodio están ordenados en los sitios A de la estructura, muchas investigaciones estructurales se han realizado con el BNT desde que fue descubierto en 1960 por Smolenskii y colaboradores [41].

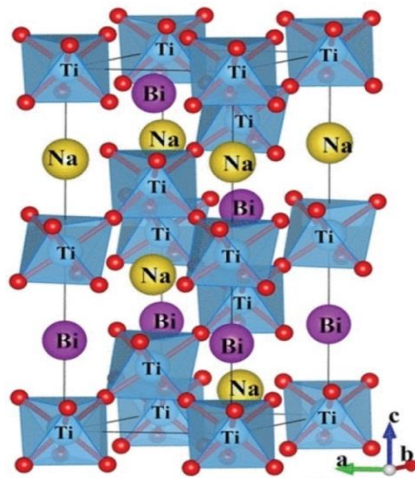


Figura 1.5 Estructura perovskita en el BNT con simetría romboédrica [42].

Las transiciones de fase en los materiales ferroeléctricos son uno de los principales parámetros que deben ser controlados para ajustar las propiedades que satisfagan aplicaciones específicas. Las adiciones composicionales a la estructura del BNT pueden ser escogidas para modificar las transiciones de fase que se producen en el material a diferente temperatura. Los dopantes son seleccionados para cambiar las características específicas de las fases, tales como la permitividad relativa, temperatura de Curie (T_c) y el número de transiciones de fase. La piezoelectricidad y las propiedades dieléctricas del BNT, así como sus soluciones sólidas han llamado la atención en el campo de la investigación; como es un material ferroeléctrico no clásico debido a la dependencia de la frecuencia de la permitividad en la transición de fase de baja temperatura alrededor de 200°C , el BNT es un ferroeléctrico relaxor en la fase romboédrica. Las transiciones de fase difusa son descritas por una región de coexistencia entre las fases mencionadas y son evidentes en la respuesta dieléctrica debido a que los picos se hacen más anchos en vez de presentar una forma aguda, como el que

presentan los materiales que obedecen un comportamiento del tipo Curie-Weiss; los picos anchos en la permitividad relativa son más prominentes en soluciones sólidas y en estructuras desordenadas. El rango de temperatura donde se presenta un valor de permitividad mayor variará con la frecuencia. El ancho de la transición de fase depende directamente del porcentaje de desorden en la estructura. Cada fluctuación composicional en el material exhibirá su propio pico de constante dieléctrica. Esas unidades individuales se combinan para formar un pico más ancho, que está compuesto de muchos picos composicionales menores. Los problemas que presenta este sistema para ser implementado en dispositivos electrónicos son, su alto campo coercitivo (~ 73 kV/cm) y su alta conductividad a altas temperaturas, lo que dificulta el proceso de polarización del material [43]. Las adiciones composicionales a la estructura del BNT pueden ser escogidas para modificar las transiciones de fase que se producen en el material a diferentes temperaturas. Debido a las similitudes en la estructura cristalina, la solución sólida del BNT con BFO ha atraído la atención debido a las propiedades multiferroicas mejoradas. Dorcet [44] informó sobre el mejorado comportamiento magnético e interesante naturaleza dieléctrica del cerámico policristalino BNT-BFO sintetizado por la ruta convencional.

1.6 Método de síntesis de reacción por combustión

La síntesis vía combustión se destaca como un importante y moderno procedimiento para la síntesis instantánea de óxidos cerámicos multicomponentes, cristalinos, submicrométricos y con distribución de tamaño de partícula estrecha, por lo que centenas de compuestos con buenas características pueden ser obtenidos satisfactoriamente, entre ellos ferritas, aluminatos de litio, zirconia, perovskitas, titanatos, etc. [45]. La síntesis por combustión es un proceso muy simple, que utiliza una reacción química muy rápida y exotérmica para formar el producto deseado. La característica principal de este proceso es que el calor requerido para conducir la reacción es suplido por la propia reacción y no a partir de una fuente externa [46]. En las reacciones vía combustión, los reactivos utilizados son normalmente nitratos y carbonatos metálicos como fuentes de cationes y el combustible como agente reductor, entre los combustibles más utilizados se pueden enumerar la úrea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), TFTA ($\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$), ODH ($\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$), etc. [47]. A partir de una fuente externa de calor, los nitratos metálicos, fuente de cationes para la formación del óxido metálico, reaccionan con el combustible (agente reductor) de manera rápida, exotérmica y auto-sostenida. Por simple calcinación, los nitratos metálicos pueden,

de este modo, descomponerse en óxidos metálicos a una temperatura mayor que la de transformación de fase. Con la presencia del combustible reductor, entre tanto, la energía (química) interna generada a partir de la reacción exotérmica entre los nitratos y el combustible puede rápidamente calentar el sistema a alta temperatura y mantenerla por un cierto periodo, en ausencia de una fuente de calor externo. Entonces, usando una mezcla nitrato/combustible como material inicial para el proceso de síntesis por combustión, las fases deseadas pueden ser encontradas con una significativa reducción de energía interna. La descomposición del combustible y nitratos resulta en la rápida evolución de un gran volumen de gas, donde partículas grandes o aglomerados se pueden desintegrar durante el proceso. El resultado es usualmente un producto en forma de partículas muy finas aglomeradas siendo que los materiales porosos pueden ser fácilmente molidos para obtener tamaño de partícula muy fino [47]. En el mecanismo de síntesis por reacción de combustión, la mezcla de nitratos y combustible involucra la deshidratación, descomposición, hinchamiento y combustión. En el caso de la urea, los probables mecanismos son fusión y descomposición de los nitratos y urea en los primeros minutos y después la formación de una espuma debido a la formación de un gel metálico, $(OH)(NO_3)_2$, junto con otros productos como nitrato de urea $(CO(NH_2)_2)$, $H_2N-CO-NH-CO-NH_2$, $HNCO$ y NH_3 , los productos de la descomposición gaseosa, una mezcla de N_2 , NH_3 y $(HNCO)_3$, hacen que los reactivos espumen aún más. La espuma es constituida principalmente de $(NHCO)_3$ y nitratos poliméricos, los cuales también son combustibles. Finalmente con la acumulación de combustible y temperatura, los reactivos se queman formando una llama de altísima temperatura, suficiente para la formación del óxido cerámico deseado [48].

1.7 Sinterización

Casi todos los cuerpos cerámicos conformados deben ser quemados a elevadas temperaturas para producir una microestructura con las propiedades deseadas. Esta etapa es conocida como proceso de sinterización, la cual puede ser definida como un proceso térmicamente activado, en el cual ocurren: reducción de tamaño, remoción de poros entre partículas primarias, formación de cuellos entre partículas adyacentes, retracción del cuerpo y crecimiento de los granos [49]. La fuerza motriz que promueve el proceso de sinterización es la reducción de la energía superficial, que está directamente relacionada con el área superficial de las partículas. Cuando las partículas en polvo son colocadas en un molde, el área superficial de todas es

relativamente grande si es comparada al área superficial de un cuerpo denso de mismo volumen aparente. Cuanto menor es el tamaño medio de las partículas contenidas en este molde, mayor será el área superficial y también mayor será la fuerza motriz en el proceso de sinterización del cuerpo [49].

1.8 Slip Casting

1.8.1 Obtención de la barbotina: Para la obtención de la barbotina se realiza un cálculo tanto de sólidos como de líquidos (polvo cerámico, agua destilada y defloculante). Este cálculo se hace a partir de la ecuación 1.1 que relaciona las densidades y concentraciones del BNT, agua destilada y la densidad óptima de una barbotina que contiene el óxido. [50]. Para garantizar una barbotina estable que contenga un óxido se ha reportado en la literatura un valor ideal de densidad de 5.99 g/cm³ [51].

$$\frac{1}{2.1 \frac{g}{cm^3}} = \frac{[H_2O]}{\text{densidad teórica del agua}} + \frac{[BNT]}{\text{densidad del BNT}} \quad (1.1)$$

$$\frac{1}{2.1 \frac{g}{cm^3}} = \frac{[H_2O]}{1 \frac{g}{cm^3}} + \frac{[BNT]}{5.99 \frac{g}{cm^3}} \quad (1.2)$$

$$1 = [H_2O] + [BNT] \quad (1.3)$$

$$2.85 = 5.99 - 5.99[BNT] + [BNT] \quad (1.4)$$

$$\frac{3.14}{4.99} = [BNT] \quad (1.5)$$

$$0.629 = [BNT] \quad (1.6)$$

$$\mathbf{62.9\%} = [\mathbf{BNT}] \quad (1.7)$$

1.8.2 Tratado térmico: Los valores de densidad fueron obtenidos a través del principio de Arquímedes. El procedimiento consistió en sumergir cada pastilla, previamente pesada (m_s), en un recipiente con agua destilada; el sistema empleado para la medición de la densidad

también fue pesado con anterioridad (m_b). Al sumergir la pastilla en el sistema, el valor registrado en la balanza (m_T) y los parámetros, obtenidos anteriormente son remplazados en la ecuación (2.8),

$$\rho_s = \frac{m_s}{m_T - m_b} \rho_L \quad (2.8)$$

Dónde:

ρ_s = densidad de la pastilla

m_s = masa de la pastilla en aire

m_T = masa del recipiente + agua destilada + pastilla

m_b = masa del recipiente + agua destilada

ρ_L = densidad del agua destilada

1.9 Técnicas de caracterización

1.9.1 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier tiene una gran aplicación en el análisis cualitativo. El espectro infrarrojo se divide en tres regiones: infrarrojo cercano, medio y lejano, que cubre el intervalo de 0.78 μm hasta 1000 μm . La mayoría de las aplicaciones en química orgánica se han centrado en la región media del infrarrojo comprendida entre 2.5 μm hasta 25 μm . Las longitudes de onda λ , en la región infrarroja se expresa en micras (μm) y las frecuencia en números de onda ν (cm^{-1}) [52]. La identificación de un compuesto a partir de un espectro infrarrojo consta de dos etapas, la primera etapa implica la determinación de los grupos funcionales presentes en la región de frecuencias de grupo, que abarca la radiación comprendida desde 3600 cm^{-1} a 1200 cm^{-1} . La segunda etapa consiste en una comparación detallada del espectro del compuesto desconocido con los espectros de compuestos puros que contienen todos los grupos funcionales encontrados en la primera etapa. En este caso es muy importante la región comprendida entre 1100 cm^{-1} y 470 cm^{-1} debido a que pequeñas diferencias en la estructura y la constitución de una molécula provocan cambios significativos en el aspecto y distribución de las bandas en esta región [52]. Para el análisis de los espectros obtenidos se utilizó la técnica de deconvolución, que consiste en descomponer una banda ancha del espectro infrarrojo, con el fin de determinar las bandas que la componen, permitiendo conocer el valor de todas las posibles vibraciones. Este análisis se realiza tomando el espectro infrarrojo en absorbancia y seleccionando una región específica para su estudio, se introducen varias funciones matemáticas, de tal forma

que todas ellas contribuyan a la reconstrucción del espectro original. Luego, la diferencia entre el espectro experimental y el calculado determinan la confiabilidad de la deconvolución y por lo tanto las bandas que componen el espectro.

1.9.2 Difracción de rayos-X

La difracción de rayos-X es una técnica muy importante en la caracterización de materiales, de la cual se obtiene información de la estructura cristalina del material. Esta técnica proporciona un medio adecuado y práctico para la identificación cualitativa y cuantitativa de compuestos cristalinos. Los métodos de rayos-X del polvo cristalino se basan en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. Así, si se encuentra una igualdad exacta entre el diagrama de una muestra desconocida y el de una muestra fiable, se puede dar por sentada su identidad química. Cuando el material se prepara en forma de polvo fino, siempre habrá algunas partículas de polvo cuyos planos (hkl) queden orientados en un ángulo θ adecuado para satisfacer la ley de Bragg, por tanto, se producirá un haz difractado, a un ángulo de 2θ en relación con el haz incidente, dando un patrón característico de difracción [53].

1.9.2.1 Factor de tolerancia

Goldschmidt introdujo el concepto de "factor de tolerancia" (t) para describir la consolidación de la estructura perovskita a partir de la interpenetración de dodecaedros y octaedros, es decir, ¿qué tan lejos del empaquetamiento ideal pueden estar los tamaños iónicos para que sean "tolerados" por la estructura perovskita? [54]. El factor de tolerancia, t , es calculado mediante la expresión $t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}$, donde R_A , R_B y R_O son los radios iónicos de los cationes A, B y del oxígeno, respectivamente; la estructura perovskita se encuentra para valores del factor de tolerancia t en el intervalo $0,95 < t < 1,0$ [55]. La presencia del catión ubicado en el sitio A, generalmente distorsiona la subred BO_3 con el fin de alcanzar longitudes de enlace A-O óptimas. Cuando esta distorsión es demasiado grande, otras geometrías cristalinas tales como la ortorrómbica y romboédrica se tornan favorables. Si el ion A es muy pequeño para ocupar el volumen disponible, entonces t se hace menor que 1. Como resultado, el octaedro $[BO_6]$ se inclinará con el fin de llenar el espacio y reducir los intersticios de la subred del oxígeno. Para $t < 1$, se observan con frecuencia disposiciones de menor simetría con octaedros BO_6 inclinados, mientras que para $t > 1$ se forman estructuras

hexagonales con capas de empaquetamiento compacto hexagonal de cationes A y aniones O²⁻ [56].

1.9.2.2 Análisis Williamson- Hall (W-H)

El ancho del pico de Bragg es una combinación de efectos dependientes tanto del instrumento como de la muestra. Para eliminar el efecto asociado al instrumento se refina el difractograma obtenido con un patrón de calibración del equipo. El ancho de un pico de difracción puede escribirse como [57].

$$\beta_D^2 = [\beta_{medido}^2 - \beta_{instrumental}^2] \quad (1.8)$$

$$D = \frac{k \lambda}{\beta_D \cos \theta} \quad (1.9)$$

Siendo (1.9) la conocida ecuación de Scherrer.

Las imperfecciones cristalinas y la distorsión de la red, induce ensanchamiento de los picos,

estos parámetros están relacionados por la expresión $\varepsilon \approx \frac{\beta_s}{\tan \theta}$. La ecuación de Scherrer

sigue una dependencia $\frac{1}{\cos \theta}$ pero no con la $\tan \theta$ como aparece en el método W-H. Esta

diferencia radica en que ambas causas microestructurales: tamaño del cristalito y las microdeformaciones simultáneamente influyen en el ancho del pico de difracción.

Para las diferentes posiciones de θ , un análisis W-H permite separar las contribuciones del tamaño del cristalito y las microdeformaciones, utilizando las siguientes relaciones:

$$\beta_{hkl} = \beta_s + \beta_D \quad (1.10)$$

$$\beta_{hkl} = \left(\frac{k \lambda}{D \cos \theta} \right) + 4\varepsilon \tan \theta \quad (1.11)$$

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \left(\frac{k \lambda}{D} \right) + 4\varepsilon \sen \theta \quad (1.12)$$

Donde λ es la longitud de onda de rayos X, β es el ancho total a la intensidad media (FWHM), θ el ángulo de Bragg, ε la deformación y D el tamaño del cristalito [58], FWHM fue calculada de los parámetros obtenidos mediante el refinamiento. Una gráfica de $\beta \cos \theta$ vs. $4 \sen \theta$ nos

proporciona los datos para encontrar ϵ de la pendiente de la recta y D de su intercepto con el eje “y”.

1.9.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido (MEB) se basa en la interacción de un haz de electrones de alta energía con la superficie de la muestra. El haz genera la emisión de nuevos electrones de la superficie, que de modo análogo a un tubo de rayos catódicos, genera una imagen que puede ser analizada, dando así, información morfológica y topográfica de la superficie del sólido [59]. Para la obtención de las imágenes, se utilizan dos tipos de señales distintas: la proveniente de los electrones electrodispersados (back scattered electrons–BSE) y la de los electrones secundarios (secondary electrons–SE), siendo, cada señal, resultado de una forma de interacción específica entre el haz de electrones incidente y el emitido por la muestra, pudiendo ser responsables por diferentes tipos de contraste y de información del material. Las señales se pueden catalogar de acuerdo a si son influenciadas principalmente por dispersión elástica o inelástica [59]. Los electrones retrodispersados son generados debido a la dispersión elástica, y son electrones re-emergentes de la muestra. Esos electrones surgen de la dispersión elástica cuando su trayectoria cambia más de 90° de la dirección inicial de movimiento; así ellos retroceden y lo hacen en el mismo hemisferio que contiene el haz original. Los electrones retrodispersados proporcionan datos relacionados con las diferencias de número atómico dentro y entre las partículas. La imagen es obtenida de los electrones usados para bombardear la muestra. Un porcentaje de esos electrones primarios experimenta cierto número de colisiones dentro de la muestra para, posteriormente, volver a surgir en la superficie de esta. El número de electrones retrodispersados que re-emergen es controlado por el número de colisiones ocurridas, que a su vez, son controladas por el número atómico de los elementos que componen la muestra. El contraste de imagen obtenido a través de los electrones retrodispersados (BSE) es utilizado para una mejor detección de las fases existentes, una vez que esta señal proporciona un contraste de imagen en función de la diferencia de número atómico. Cuanto menor es el número atómico de una determinada fase, menor será la emisión de electrones de esta región, obteniéndose en la imagen una región más oscura. Análogamente, cuanto mayor es el número atómico, mayor es la emisión de electrones, y más clara se presentará esta región. Como el haz de electrones primarios es barrido en toda la superficie, electrones de un amplio rango de energías son emitidos de la superficie en la región donde el haz incide. Esos electrones incluyen electrones

retrodispersados primarios, electrones Auger, sin embargo la gran mayoría será de electrones secundarios formados en los múltiples procesos de colisiones inelásticas. El haz de electrones secundarios que alcanza el detector es almacenado y la imagen en el microscopio es constituida por un "gráfico" de esta corriente. El contraste de las micrografías resulta de varios mecanismos, principalmente de las variaciones en la topografía de la superficie. Por consiguiente, la micrografía de los electrones secundarios es virtualmente la imagen directa de la estructura real de la superficie. La resolución de la técnica es limitada por el tamaño mínimo que puede ser obtenido con el diámetro del haz de electrones incidente y, en última instancia, por la dispersión del haz, una vez que este interaccione con la muestra. El contraste de imagen obtenido por medio de los electrones secundarios (SE) es utilizado para una mejor resolución de la superficie de la muestra, obteniéndose un mejor contraste de relevo, pudiéndose, así, evaluar mejor los aspectos de porosidad superficial de los sistemas estudiados [60].

1.9.4 Magnetización vs campo magnético

En la figura 1.6 se presenta una respuesta de tipo magnético, conocida como curva de histéresis; cuando el campo externo es cero los dominios del material se encuentran desalineados (1), dando como resultado una magnetización nula. Al aumentar el campo los dominios empiezan a orientarse en su dirección (2) y el material adquiere una magnetización neta, a un cierto valor del campo, conocido como campo de saturación, H_s todos los dominios se alinean (3), el material se satura y la magnetización llega a su valor máximo o de saturación, M_s . Hasta este punto el comportamiento es similar al de un material paramagnético. La diferencia entre ambos comportamientos se evidencia cuando el campo magnético es disminuido hasta cero. Si el material es paramagnético la curva de desmagnetización seguirá el mismo camino que la curva de magnetización, es decir, se recorrerá el camino inverso. Ahora, si el material es ferromagnético se evidenciará el comportamiento asociado a lo que se conoce como "memoria magnética" los dipolos conservarán una alineación haciendo que la disminución de la magnetización no acompañe la disminución del campo, hasta el punto que para un campo magnético externo igual a cero el material mantendrá una cierta magnetización conocida como magnetización remanente, M_r (4). Si se desea desmagnetizar totalmente el material será necesario aplicar un campo magnético "negativo" al que se le conoce como campo coercitivo, H_c , que desalineará

totalmente los dominios (5). El ciclo se completará cuando este campo alcance su valor máximo, H_s , para saturar de nuevo el material.

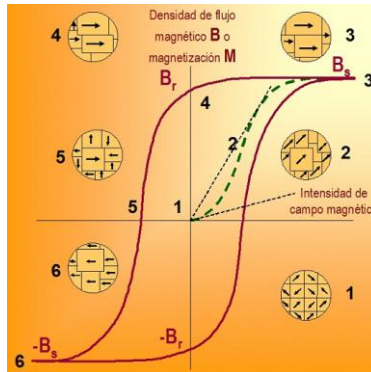


Figura 1.6. Ciclo de histéresis magnética del material en presencia de un campo magnético

1.9.5 Propiedades dieléctricas

En las aplicaciones electrónicas son convenientes altos valores de la constante dieléctrica relativa, mientras que en los problemas de aislamiento eléctrico se necesitan valores bajos de la constante dieléctrica relativa y del factor de pérdidas. La constante dieléctrica relativa de un material es la razón sin dimensiones entre la capacitancia de un condensador que tenga como dieléctrico el material y la capacitancia de un condensador, geoméricamente equivalente, que tenga como dieléctrico el aire. La capacitancia y la tangente del ángulo de pérdidas ($\text{tg}\delta$) o factor de pérdidas, son cantidades medibles que reflejan los mecanismos de la polarización [61].

1.9.5.1 Vector polarización. Permitividad dieléctrica estática. Se define el **vector polarización** como el momento dipolar eléctrico por unidad de volumen:

$$\vec{P} = \frac{d\vec{p}}{dV} \quad (1.1)$$

En esta definición, dV debe ser lo suficientemente pequeño para poder ser considerado como infinitesimal pero lo suficientemente grande como para contener un número elevado de dipolos que nos permita hacer esta definición macroscópica. La relación entre el campo eléctrico aplicado y el vector polarización que aparece puede ser complicada, aunque en la mayoría de los casos dicha expresión podrá ser simplificada. En principio, el momento

dipolar inducido sobre cada átomo \vec{p} va a depender del campo local que actúa sobre dicho átomo. Así, la expresión para \vec{p} podrá ser desarrollada en serie de potencias de \vec{E}_{local} [62]:

$$\vec{p} = \alpha (\vec{E}_{local}) + \beta (\vec{E}_{local})^2 + \gamma (\vec{E}_{local})^3 + \dots \quad (1.13)$$

donde

$$\alpha = \left(\frac{\partial \vec{p}}{\partial \vec{E}_{local}} \right)_{E=0}, \quad \beta = \left(\frac{\partial^2 \vec{p}}{\partial \vec{E}_{local}^2} \right)_{E=0}, \quad \dots$$

son los coeficientes del desarrollo. En la mayor parte de los casos podremos quedarnos en el término lineal y afirmar que el momento dipolar inducido en el átomo es proporcional al campo local que actúa sobre el mismo:

$$\vec{p} = \alpha (\vec{E}_{local}) \quad ; \quad \alpha = \text{polarizabilidad del átomo.} \quad (1.14)$$

El vector polarización representa un promedio de los momentos dipolares individuales de un número elevado de átomos contenidos en un cierto volumen. Si promediamos sobre la expresión (1.14) para calcular el vector polarización se obtiene que es proporcional al campo eléctrico macroscópico (C. Kittel, 1996):

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} \quad (1.15)$$

La constante de proporcionalidad es el producto entre la permitividad dieléctrica del vacío ε_0 y la susceptibilidad dieléctrica χ . Dado que el vector **desplazamiento eléctrico** viene definido como:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (1.16)$$

Si sustituimos (1.15) en esta definición podemos relacionar \vec{D} y \vec{E} según:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 (1 + \chi) \vec{E} = \varepsilon \vec{E} \quad (1.17)$$

Donde ε se conoce con el nombre de **permitividad dieléctrica** o **constante dieléctrica** del medio. En la práctica, es usual utilizar la constante dieléctrica relativa al vacío:

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \chi + 1 \quad (1.18)$$

1.9.5.2 Comportamiento bajo campos armónicos

Cuando se aplica sobre un medio dieléctrico un campo que varía con el tiempo, los dipolos que forman el material tratan de orientarse siguiendo las variaciones del campo, sin embargo,

su respuesta no es instantánea. Los dipolos asociados a cada uno de los mecanismos de polarización descritos con anterioridad tienen distinto tiempo de respuesta. El tiempo de respuesta para los procesos de orientación es largo. Los dipolos permanentes de los materiales necesitan un tiempo relativamente elevado para orientarse en la dirección que les marca el campo externo. Si el campo externo aplicado es armónico en el tiempo y su frecuencia demasiado elevada, los dipolos no podrán seguir al campo externo y la polarización orientacional no se producirá. Si la frecuencia del campo de excitación sigue aumentando, tampoco los dipolos debidos al desplazamiento relativo entre capas iónicas podrán inducirse al mismo ritmo al que oscila el campo. Llegado este punto la polarización iónica dejará de producirse. Por último, a frecuencias muy elevadas también los dipolos electrónicos serán incapaces de inducirse al ritmo que les marca el campo externo y ninguno de los tipos de polarización contribuirá. Supongamos que sobre un medio dieléctrico aplicamos un campo armónico en el tiempo de la forma:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (1.19)$$

de manera que, aparece un vector desplazamiento que viene dado por:

$$\vec{D} = \vec{D}_0 e^{-i(\omega t + \delta)} \quad (1.20)$$

Donde δ es el desfase que puede aparecer entre \vec{D} y \vec{E} debido a la fenomenología citada. Si se tiene en cuenta la expresión (1.17) y sustituimos en ella los valores armónicos de \vec{D} y \vec{E} se obtiene:

$$\vec{D}_0 e^{-i\delta} = \epsilon \vec{E}_0 \quad (1.21)$$

Donde ahora debemos tener en cuenta que ϵ es una magnitud compleja que la expresamos de la forma:

$$\epsilon = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (1.22)$$

La relación anterior puede separarse en dos ecuaciones igualando las componentes real e imaginaria:

$$\vec{D}_0 \cos \delta = \epsilon' \vec{E}_0 \quad (1.23)$$

$$\vec{D}_0 \sin \delta = \epsilon'' \vec{E}_0$$

De modo que, despejando de estas dos ecuaciones obtenemos la componente real e imaginaria de la permitividad ϵ del dieléctrico

$$\varepsilon' = \frac{D_0}{E_0} \cos \delta$$

(1.24)

$$\varepsilon'' = \frac{D_0}{E_0} \operatorname{sen} \delta$$

De las dos ecuaciones anteriores podemos interpretar ε' y ε'' como la proporción de vector desplazamiento eléctrico que varía en fase y en cuadratura de fase con el campo eléctrico respectivamente. Por otro lado, si ε'' es distinta de cero, la respuesta del medio se está frenando de alguna manera y por lo tanto representará la existencia de una pérdida de energía [62]. Así, estas dos magnitudes contienen información física del dieléctrico, pudiendo definirse también la tangente de pérdidas como:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$$

(1.25)

La tangente de pérdidas es una magnitud adimensional que refleja las pérdidas de energía en un dieléctrico. Esta interpretación es sencilla debido a que únicamente en el caso de que ε'' sea nula la tangente de pérdidas también se anula. La constante dieléctrica del medio va a depender fuertemente de la frecuencia del campo aplicado debido a la diferencia en el tiempo de respuesta de los distintos mecanismos de polarización.

1.9.5.3 Efecto de la frecuencia y de la temperatura. A frecuencias bajas la constante dieléctrica alcanza un valor máximo, porque el mecanismo sigue fácilmente al campo aplicado y las pérdidas son bajas. Al ir aumentando la frecuencia, el mecanismo no puede seguir tan fácilmente al campo aplicado, la constante dieléctrica decrece y las pérdidas aumentan. Cuando el período del campo aplicado se iguala al tiempo de relajación del proceso de polarización, las pérdidas alcanzarán un máximo. Al seguir aumentando la frecuencia todavía más, la constante dieléctrica sigue decreciendo hasta un valor mínimo y las pérdidas disminuyen de nuevo a un valor bajo. La temperatura tiene solamente un efecto pequeño sobre la constante dieléctrica, pero produce efectos apreciables a bajas frecuencias. La movilidad de los iones y de las imperfecciones y la conductividad en corriente continua aumentan con la temperatura y contribuyen a la polarización de carga espacial, que se produce a bajas frecuencias. El factor de pérdidas aumenta, generalmente, al aumentar la temperatura y al decrecer la frecuencia, debido principalmente al aumento de la actividad iónica [61].

Capítulo 2

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis del Sistema $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-xBiFeO}_3$ (BNT-xBFO) para $x= 0; 0.02; 0.05; 0.08; 0.10$ y 0.2 por el método reacción por combustión.

En la tabla 2.0 se puede observar la nomenclatura que se utilizara para las diferentes concentraciones

Para la obtención del sistema BNT-xBFO a través del método de síntesis de reacción por combustión se emplearon los siguientes precursores:

- Nitrato de bismuto ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$) RA- Chemicals, 98%)
- Nitrato de sodio $\text{Na}(\text{NO}_3)_3$ (Aldrich 98%)
- Tetrabutóxido de titanio (TBT Across , 99%)
- Nitrato de hierro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ Aldrich, 97%)

Se utilizaron como combustibles úrea (CON_2H_4 Merck 99,5%) y glicina ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ Merck 98%), en una relación 50:50 masa molar

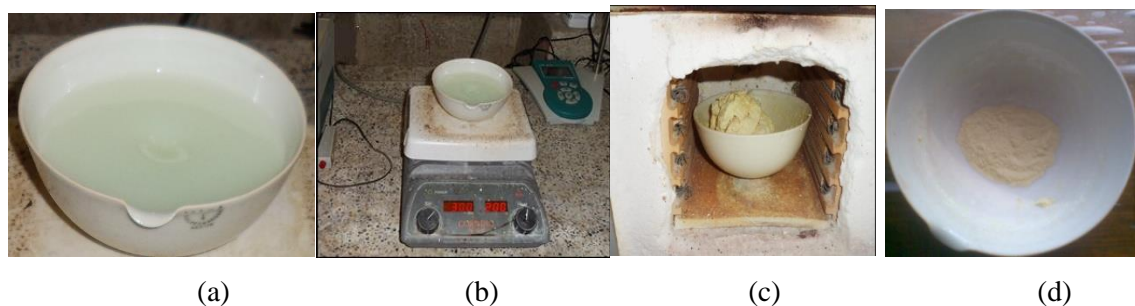


Figura 2.1. Fotografías del proceso de síntesis por el método reacción por combustión del sistema BNT-xBFO

Inicialmente se disolvió cada precursor en agua y/o ácido nítrico (HNO_3), hasta obtener una solución transparente que indica la no formación de precipitados. Los combustibles también son diluidos en agua hasta obtener una completa disolución (Figura 2.1a). Una vez obtenidas las soluciones transparentes se vierten en un crisol de sílica vítrea sobre una plancha calefactora a una temperatura de $\sim 200^\circ\text{C}$ en continua agitación a ~ 300 r.p.m, hasta eliminar la mayor parte del solvente. (Figura 2.1b). Posteriormente, el crisol se lleva a un horno precalentado a una temperatura de $\sim 600^\circ\text{C}$ por dos horas con el fin de llevar a cabo la reacción por combustión (Figura 2.1c) y obtener polvos de fácil molienda (Figura 2.1d). Como los polvos obtenidos contienen material orgánico fueron tratados térmicamente a una temperatura de $\sim 800^\circ\text{C}$ durante 4 horas para así garantizar la total eliminación de este material y favorecer la formación de las fases deseadas. En la figura 2.2 se presenta el diagrama de flujo que describe el método de síntesis de reacción por combustión utilizado en este trabajo.

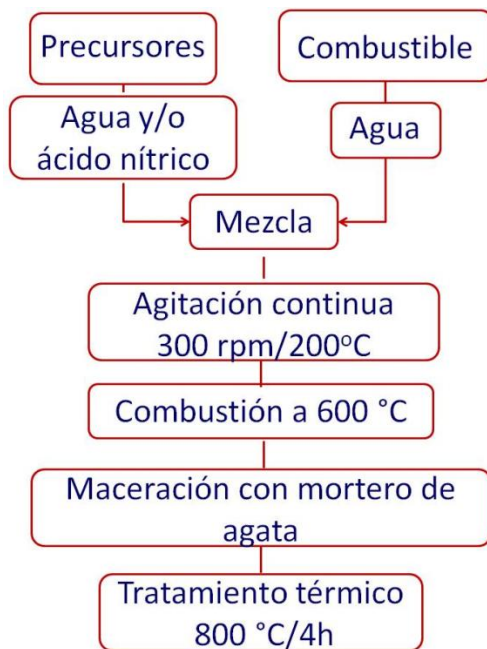


Figura 2.2 Esquema del método reacción por combustión utilizado en la obtención de los polvos cerámicos del sistema $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-xBiFeO}_3$

Tabla 2.1 Nomenclatura para las diferentes concentraciones.

Sistema	x	Nomenclatura	Porcentaje (%)
$\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$	0.0	BNT	0
$0.98 \text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.02 \text{BiFeO}_3$	0.02	BNT – 2 BFO	2
$0.95 \text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.05 \text{BiFeO}_3$	0.05	BNT – 5 BFO	5
$0.92 \text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.08 \text{BiFeO}_3$	0.08	BNT – 8 BFO	8
$0.90 \text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.10 \text{BiFeO}_3$	0.10	BNT – 10 BFO	10
$0.80 \text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.20 \text{BiFeO}_3$	0.20	BNT – 20 BFO	20
$0.70 \text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.30 \text{BiFeO}_3$	0.30	BNT – 30 BFO	30
$0.60 \text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.40 \text{BiFeO}_3$	0.40	BNT – 40 BFO	40

2.2 Técnicas de caracterización

2.2.1 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

Los espectros de infrarrojo presentados en este trabajo se obtuvieron usando el equipo SHIMADZU IR Affinity-FT infrared Spectrophotometer $4000\text{-}225\text{cm}^{-1}$ de la Universidad del Valle. Esta técnica requiere de la elaboración de pastillas, que se obtuvieron prensando una mezcla de polvos conformada por una pequeña cantidad del polvo cerámico con un mínimo porcentaje de bromuro de potasio (KBr), la pastilla obtenida se depositó en el espectrómetro, para encontrar los respectivos espectros de cada muestra. Para el análisis cualitativo y semicuantitativo se hizo la deconvolución de las bandas obtenidas experimentalmente. Este proceso consiste en “descomponer” las bandas del espectro IR obtenido, con el fin de determinar las bandas “fundamentales” que la componen, permitiendo conocer el valor de todas las posibles vibraciones presentes en la muestra. Este análisis se realizó tomando el espectro infrarrojo en modo absorbancia y seleccionando una región específica para su estudio. De las posibles funciones matemáticas, simétricas o asimétricas (Gaussiana, Voig, Pseudovoig, etc), se debe elegir una para que, considerando “la superposición” de varias de ellas se origine la reconstrucción del espectro original. La diferencia entre el espectro experimental y el obtenido “teóricamente” determina la confiabilidad de la deconvolución y por lo tanto las bandas que componen el espectro, la

deconvolución se realizó en la región 470 a 1100 cm^{-1} , del espectro IR, mediante funciones Voig (asimétrica).

2.2.2. Difracción de rayos X (DRX)

Los polvos cerámicos de BNT dopados con BFO obtenidos por el método de reacción por combustión fueron caracterizados mediante difracción de rayos-X utilizando para esto el difractómetro X'pert PRO marca PANalytical (figura 2.3) perteneciente al departamento de Física de la Universidad del Valle.



Figura 2.3. Difractómetro X'pertPRO marca PANalytical de la Universidad del valle

Para el análisis se usó la radiación $K\alpha$ del Cu ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) y 1,5 kW. Para la identificación de fases sintetizadas se midieron e interpretaron patrones obtenidos con paso $2\theta=0.02^\circ$ y un intervalo angular $20^\circ < 2\theta < 60^\circ$. Para analizar las fases presentes en el difractograma y hacer el ajuste necesario para conocer las características cristalográficas de las mismas se utilizó el programa GSAS [63].

2.2.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Los polvos cerámicos del sistema BNT-BFO, obtenidos por los métodos de reacción por combustión, fueron caracterizados por microscopia electrónica de barrido (MEB) en un equipo Philips modelo XL30-FEG (figura 2.4) del programa en Ciencia e Engenharia de Materiais de la Universidade Federal de Sao Carlos, Brasil.



Figura 2.4 Microscopio electrónico de Barrido, marca Philips modelo XL30-FEG.

Los polvos fueron dispersos en alcohol isopropílico de pureza analítica, con ayuda del ultrasonido. Las dispersiones fueron goteadas en la superficie de un porta-muestras metálico pulido y posteriormente recubiertas por una fina capa de oro (recubrimiento conductivo).

2.2.4 Caracterización magnética

Para las medidas de magnetización en función del campo, se empleó un magnetómetro de muestra vibrante Versalab (VSM) marca QuantumDesign, perteneciente al grupo Física de Materiales la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, que consta de un motor transportador lineal para hacer vibrar la muestra a una frecuencia de 40Hz y una amplitud de 2 mm; una bobina para la detección y la electrónica necesaria para manejar el motor, transportar y detectar la respuesta de la bobina de recolección. Además, la interfaz gráfica que provee el software para la automatización y control del sistema. Respecto al montaje de la muestra, el polvo cerámico es encapsulado en un porta-muestras plástico que no ofrece ninguna respuesta magnética y éste a su vez se ajusta de tal forma que quede centrado en el interior de un soporte recubierto de latón. Hecho esto, se adhiere el soporte a una varilla plástica y se introduce la muestra al interior de la bobina del VSM.

2.2.5 Caracterización eléctrica

Para poder realizar la caracterización eléctrica a las pastillas fue necesario electrodar las muestras sinterizadas, es decir formar una especie de capacitor de placas paralelas (electrodo-pastilla-electrodo), para ello fue necesario recubrir una parte de las caras de la pastilla con

oro, para la deposición del oro se utilizó un método conocido como evaporación catódica o Sputtering. Finalmente la muestra está lista para la caracterización eléctrica, para ello se utilizó un impedancímetro perteneciente al laboratorio de Caracterización eléctrica de materiales y dispositivos (CEMAD) de la Universitat Politècnica de Catalunya-Barcelona/España, para determinar el efecto en la respuesta eléctrica al variar la concentración de BFO incorporada a la matriz de BNT.

2.3 Procesamiento de los polvos cerámicos

Los polvos cerámicos obtenidos por el método de reacción por combustión fueron procesados por el método de slip casting con el fin de obtener piezas cerámicas en verde que posteriormente fueron sinterizadas para su posterior caracterización eléctrica.

2.3.1 Slip Casting

Para conformar las piezas cerámicas del sistema BNT-xBFO necesarias para la caracterización eléctrica de los polvos cerámicos sintetizados se utilizó el método de colado por barbotina o slip casting, método versátil que permite obtener formas complejas de pequeño espesor, garantizando una superficie de calidad, densidad óptima y uniformidad. El procesamiento cerámico puede ser separado en tres etapas: obtención de la barbotina, obtención de las pastillas y por último tratamiento térmico.

2.3.1.1 Obtención de la barbotina

De la serie de cálculos presentado en la sección 1.8 se obtienen cantidades tanto de sólidos como de líquidos y por lo tanto se procede a mezclar los polvos cerámicos de BNT-xBFO con una pequeña cantidad de agua destilada, buscando que sus partículas sean estabilizadas en la suspensión debido a la presencia de un defloculante, aditivo que evita que las partículas se aglomeren, manteniéndolas en suspensión y modificando el comportamiento reológico del sistema, buscando que la barbotina adquiriera una viscosidad adecuada con la menor cantidad de agua (figura 2.5). En el proceso cambia la carga eléctrica de la superficie de las partículas, ocasionando un incremento en las fuerzas repulsivas evitando la atracción entre ellas



Figura 2.5. Conformación de la barbotina de los polvos de BNT-BFO

2.3.1.2 Obtención de las Pastillas

Para la formación de las pastillas se requiere de un molde de aluminio (figura 2.6), donde se deposita una cantidad apropiada de barbotina teniendo en cuenta que esta no reboce los bordes del molde, se deja en reposo por 3 horas tiempo en el que adquiere la resistencia mecánica requerida para retirarlas del molde, posteriormente las pastillas se colocan en el desecador donde se terminan de secar.



Figura 2.6. Conformación para la formación de las pastillas de BNT-BFO

2.3.1.3 Tratamiento térmico

Para garantizar la densidad apropiada de las piezas cerámicas para la caracterización eléctrica se optimizaron parámetros tales como tiempo y temperatura de calcinación buscando un valor de densidad cercano al teórico (5.99 g/cm^3). Para llevar a cabo la optimización se realizaron tratamientos térmicos entre 890°C y 1120°C utilizando una velocidad de calentamiento de 3°C/min con un tiempo entre una y dos horas

El valor experimental de densidad más cercano a la densidad teórica del BNT se obtuvo al sinterizar las muestras cerámicas de BNT-xBFO a una temperatura de 1120°C por un tiempo de 2 horas, encontrando una densidad de 5.81 g/cm³ (96% de la densidad teórica).



Figura 2.7. Conformación para la formación de las pastillas de BNT-BFO.

ANÁLISIS Y RESULTADOS

3.1 Caracterización estructural

3.1.1 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier.

Los espectros FTIR de los polvos cerámicos tratados térmicamente a 800°C por 4 horas para obtener el sistema BNT-BFO obtenidos para las diferentes concentraciones se muestran en la figura 3.1. Se decidió caracterizar nuevas muestras con porcentaje de 30% y 40 % de BFO para concluir, si el aumento de porcentaje de hierro y de bismuto produce cambios significativos en los espectros. De los espectros IR correspondientes a los polvos cerámicos sintetizados (figura 3.1(a)), se pueden diferenciar tres regiones, que pueden ser identificadas como:

- Una banda ubicada en torno a 3500 cm^{-1} (R_1), asociada al modo de flexión de la molécula de agua presente en el ambiente [64].
- Entre 1300 cm^{-1} y 1700 cm^{-1} (R_2) se identifican bandas asociadas a modos vibracionales del C-O adsorbido, del CO_2 del aire [64].
- Entre 1100 cm^{-1} y 470 cm^{-1} (R_3) se encuentran bandas correspondientes a grupos funcionales que están asociados a enlaces metal-oxígeno y pueden ser evidencia de la formación del sistema BNT-BFO, esta será nuestra región de interés (figura 3.1(b)).

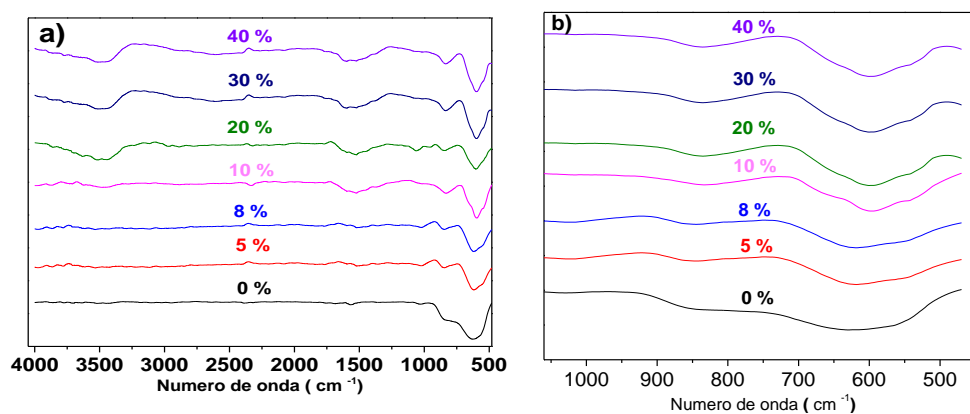


Figura 3.1 (a) Espectros infrarrojos de los polvos cerámicos del sistema BNT-BFO para las diferentes concentraciones obtenidas, (b) Región R_3 de interés del espectro IR de la figura (a).

La región de interés (R_3), presentada en la figura 3.1(b), fue analizada mediante el proceso de deconvolución que permite hacer un análisis más detallado a cada uno de los espectros obtenidos, para cada estequiometría. La región R_3 , a simple vista presenta alteraciones significativas con la inclusión y aumento del porcentaje de hierro y el aumento del porcentaje de bismuto excepto para los porcentajes de 20 %, 30 % y 40 % donde se puede observar que no hay cambios significativos; debido a esto, y para hacer un análisis detallado del efecto producido, se realizó el proceso de deconvolución para las concentraciones con porcentaje de 0 %, 5 %, 8 % y 10 %. En la figura 3.2, se puede observar la deconvolución del espectro correspondiente a la muestra del BNT, donde se pueden apreciar las vibraciones Ti-O en el octaedro $[TiO_6]$ correspondientes a las bandas ubicadas alrededor de 560 cm^{-1} , 585 cm^{-1} y 637 cm^{-1} que se pueden asociar a la fase perovskita, la cual presenta este tipo de octaedro [65, 66]. También se evidencia una banda alrededor de $\sim 862\text{ cm}^{-1}$ que pertenece al enlace Bi-O [70] y una banda alrededor de $\sim 769\text{ cm}^{-1}$ que se podría asociar al modo de tensión del enlace Bi-O en $[BiO_3]$ [67]. Los modos vibracionales de Na_2O están por debajo de 400 cm^{-1} , por lo que se requiere de caracterización por espectroscopia Raman para identificar este grupo funcional [64].

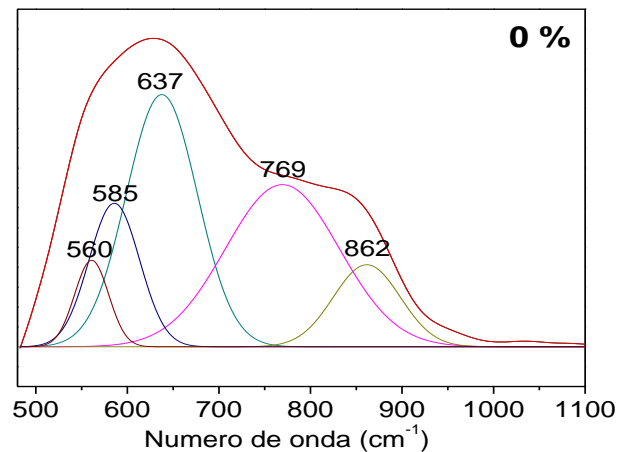


Figura 3.2 Deconvolución de la zona de interés del espectro IR de la muestra de BNT sin dopar.

Mediante el proceso de deconvolución se evidenció que la incorporación del BFO afectó las bandas asociadas al BNT. En las figuras 3.3(a-c) se presenta la deconvolución realizada a los espectros del BNT dopado con BFO donde se puede observar que el dopaje produce nuevas bandas y además un corrimiento de las bandas distintivas del sistema BNT (figura 3.2). Para la concentración $x=5\%$ (figura 3.3(a)), se evidencia el desplazamiento a mayor número de onda de las bandas pertenecientes al enlace Ti-O en el octaedro $[TiO_6]$; las bandas

pertenecientes al enlace Bi-O sufren un desplazamiento a $\sim 785 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 852 \text{ cm}^{-1}$; además aparecen tres nuevas bandas, una alrededor de $\sim 526 \text{ cm}^{-1}$ asociada al enlace Bi-O en la estructura octaédrica BiO_6 [68], la segunda a $\sim 546 \text{ cm}^{-1}$ que pertenece al modo de tensión del enlace Fe-O en el octaedro FeO_6 [68] lo cual indica la formación de la fase perovskita, presente en este tipo de octaedros y la tercera alrededor de $\sim 727 \text{ cm}^{-1}$ que corresponde al modo de tensión del enlace Bi-O en $[\text{BiO}_3]$ [67]. Para la concentración $x=8\%$ (Figura 3.3(b)) las bandas asociadas a las vibraciones del octaedro TiO_6 sufren un corrimiento hacia $\sim 561 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 618 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 684 \text{ cm}^{-1}$, las bandas de los enlaces Bi-O pertenecientes al octaedro BiO_6 y al modo de tensión, también experimentan un desplazamiento hacia $\sim 778 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 857 \text{ cm}^{-1}$ y además aparece dos bandas nuevas, una alrededor de $\sim 506 \text{ cm}^{-1}$ que se puede asociar a modos vibracionales de flexión del enlace Bi-O en el grupo bismutato (BiO_3) [69] y la otra a $\sim 949 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la tensión del enlace Bi-O [70]. Cuando x toma el valor de 10 % (figura 3(c)) se observa que no hay un cambio significativo con el espectro correspondiente a un dopaje del 8%.

Cuando se incorpora BFO en la estructura del BNT, el hierro ocupará los sitios del titanio ya que el radio iónico del Fe ($r_{\text{Fe}^{+3}}=0,65 \text{ \AA}$ en coordinación 6) [71] está mucho más cerca del radio iónico del Ti ($r_{\text{Ti}^{+4}}=0,61 \text{ \AA}$ en coordinación 6) [71] que del Bi ($r_{\text{Bi}^{+3}} \sim 1.38 \text{ \AA}$ en coordinación 12) [72] y el ion Na ($r_{\text{Na}^{+1}}=1.39 \text{ \AA}$ en coordinación 12) [73]. Además, la relación del radio catiónico a radio aniónico ($r_{\text{O}^{2-}} = 1,40 \text{ \AA}$) excluiría el ion Fe de habitar en el sitio de Bi o Na debido a la inestabilidad de la estructura [73].

El desplazamiento de las bandas, a medida que aumenta el porcentaje del dopante, puede ser debido a:

(i) La inclusión de iones de distinta naturaleza genera nuevos enlaces con una constante de fuerza diferente; como observamos en las figuras 3.3(a-f), las bandas del titanio sufren un corrimiento hacia números de ondas mayores, este comportamiento lo podemos explicar mediante la diferencia de electronegatividad, que es proporcional a la constante de fuerza y esta a su vez es un parámetro que mide la resistencia de una molécula a ser deformada [74]. Como los enlaces Ti-O tienen una diferencia de electronegatividad (E.N) de 2.0 que es mayor

a la de los enlaces Fe-O (E.N=1.7) las estructuras del octaedro TiO_6 tendrán una mayor frecuencia de vibración.

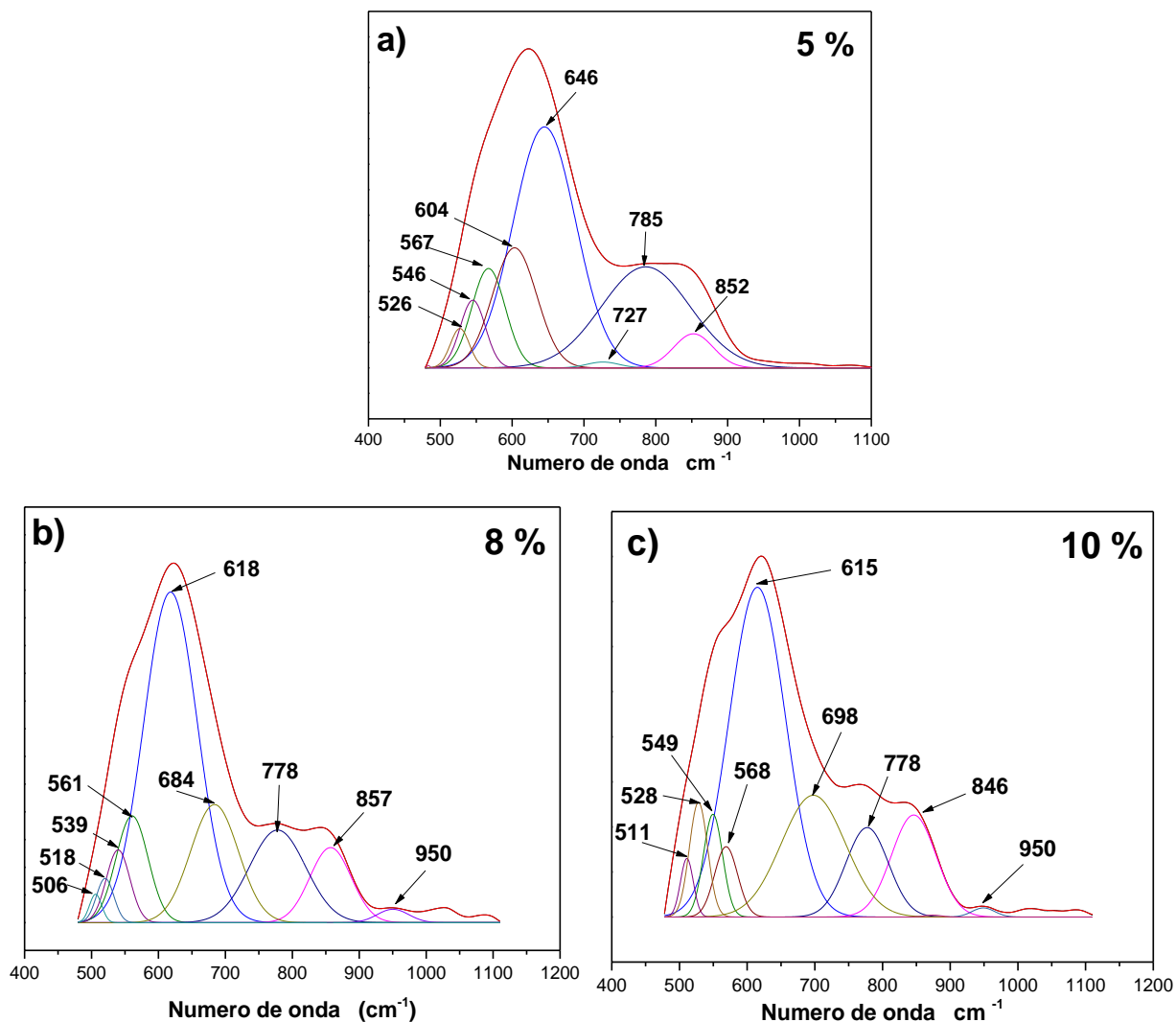


Figura 3.3 Deconvolución del espectro IR del polvo cerámico del sistema BNT-xBFO en la región entre 470 y 1100 cm^{-1} para las concentraciones con porcentaje de: (a) x=5 %, (b) x=8 % y (c) x=10 %.

(ii) La incorporación de BFO hace que el porcentaje de bismuto aumente y en los sitios del titanio se incorporen iones de hierro; la diferencia de las masas atómicas que existen entre el Bi (208.98 g/mol), Na (22.98 g/mol), Ti (47.90 g/mol) y Fe (55.84 g/mol) hacen que haya un desplazamiento, ya que la frecuencia está relacionada con la masa reducida del sistema mediante la relación $\nu = \sqrt{k/\mu}$, donde k es la constante de fuerza de los enlaces presentes y μ la masa reducida [72]. La aparición de nuevas bandas a medida que se incrementa la concentración de BFO se da por el ordenamiento catiónico en posiciones equivalente y/o a la distorsión de la celda unitaria. [75].

3.1.2 Caracterización por difracción de rayos-X

Las muestras que se caracterizaron utilizando DRX corresponden a polvos pre-calcinados a 600°C por 2 horas y tratados térmicamente por 4 horas a 800°C, utilizando una velocidad de calentamiento de 4°C/min; la figura 3.4 muestra los patrones de difracción de rayos X correspondientes a la muestra de BNT sin dopar, tratada térmicamente a 800°C durante 4 horas,

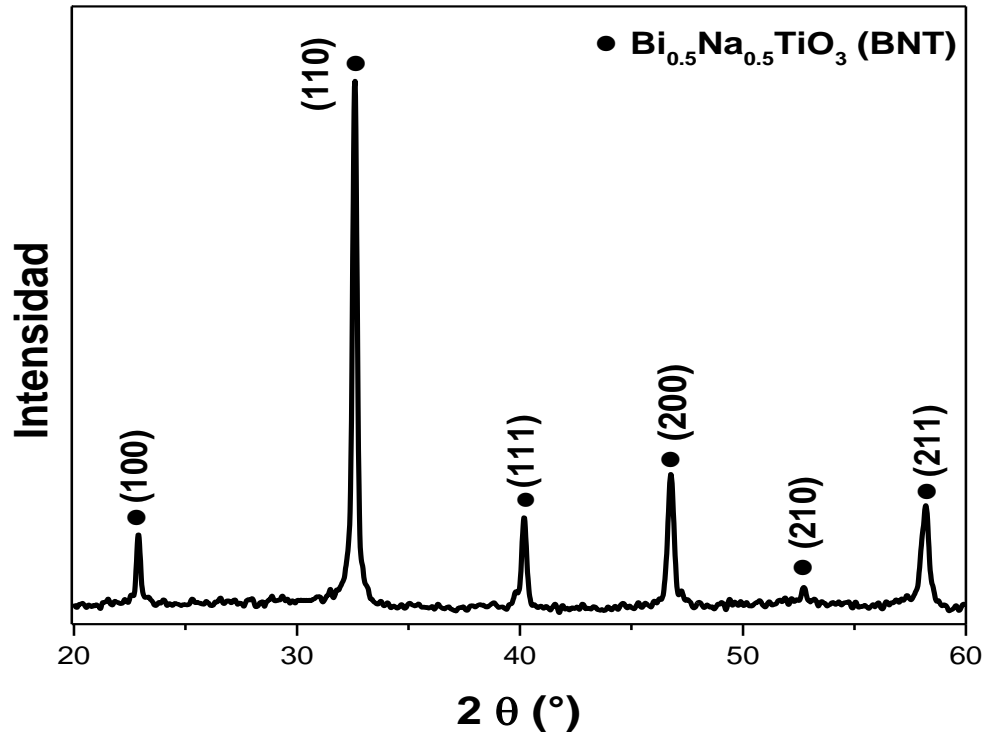


Figura 3.4 Difractograma del sistema BNT sin dopar.

En el patrón de difracción presentado en la figura 3.4 se observa que el sistema cristaliza en una fase mayoritaria asociada al sistema $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$, la cual presenta simetría romboédrica con grupo espacial R3c a temperatura ambiente con parámetros de red $a=b=5.4887 \text{ \AA}$ y $c=13.5048 \text{ \AA}$ según el CIF (Crystallographic Information File) número 2103295. [76]. La identificación del grupo espacial se realizó con la ayuda del programa Crystallographica Search-Match [77]

Los difractogramas de rayos X presentados en la figura 3.5 corresponden a polvos cerámicos de BNT-xBFO, con $x=0\%$, 2%, 8%, 10% y 20%, tratados térmicamente a 800°C durante 4

horas, en todos los difractogramas se observa que la fase cristalina mayoritaria corresponde a la estructura perovskita del sistema $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$. En general, la adición de BFO al sistema BNT no genera ninguna transición de fase estructural y mantiene la simetría romboédrica a diferencia de otras soluciones sólidas correspondientes al BFO reportados en la literatura [78].

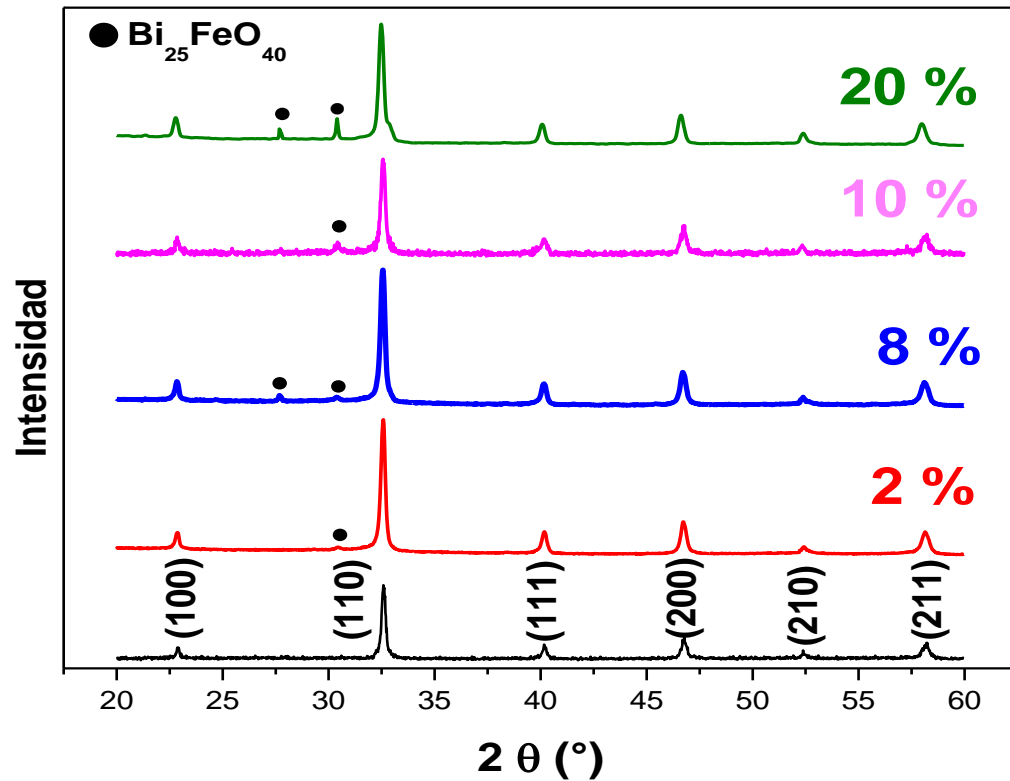


Figura 3.5 Difractogramas de rayos X de polvos cerámicos para las concentraciones obtenidas con porcentaje del 0 %, 2%, 8 %, 10 % y 20 % del sistema BNT-xBFO.

Al calcular el factor de tolerancia correspondiente al BNT, $t=0.97$, lo que indica que está dentro del rango aceptado para pertenecer al grupo de las perovskitas y posee simetría romboédrica [56]. El comportamiento de t para las distintas composiciones del sistema BNT-xBFO, se presenta en la figura 3.6, donde se observa que el ion ubicado en el sitio A es más pequeño para ocupar el volumen disponible, por tanto t disminuye. También se observa que el factor de tolerancia disminuye con el aumento de BFO, debido a una posible distorsión estructural. Para confirmar esta hipótesis es necesario hacer un análisis más detallado de los difractogramas correspondientes a cada una de las composiciones obtenidas, mediante el programa GSAS, para analizar el efecto de la adición de BFO sobre la estructura cristalina.

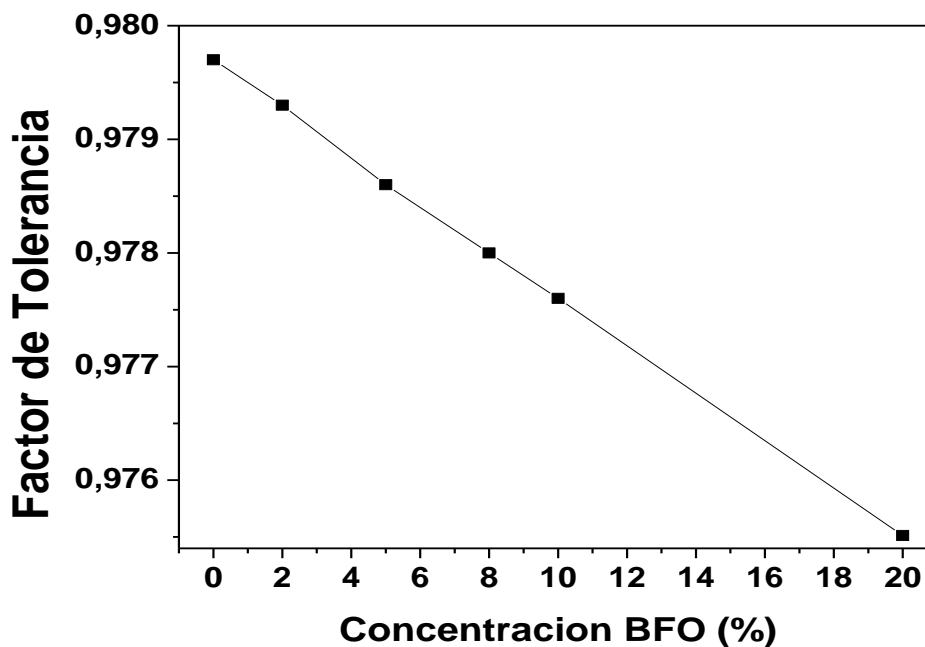


Figura 3.6 Factor de tolerancia del sistema BNT-xBFO para las concentraciones obtenidas con porcentaje del 0 %, 2%, 8 %, 10 % y 20 % del sistema BNT-xBFO.

En la figura 3.7 se presentan los valores experimentales (trazos negros), los calculados (línea roja), la diferencia de los patrones (línea azul) y la línea base (línea verde) para el ajuste correspondiente de todos los difractogramas. Como se puede observar los resultados obtenidos muestran una concordancia entre los patrones de difracción de rayos X observados y calculados, además la diferencia entre dichos perfiles es cercana a cero en la escala de intensidad, como se manifiesta al observar la línea azul. Los parámetros de red, ajuste del refinamiento, volumen, tamaño del cristalito y deformación por tensión obtenidas a partir del refinamiento de Rietveld se presentan en la tabla 3.1.

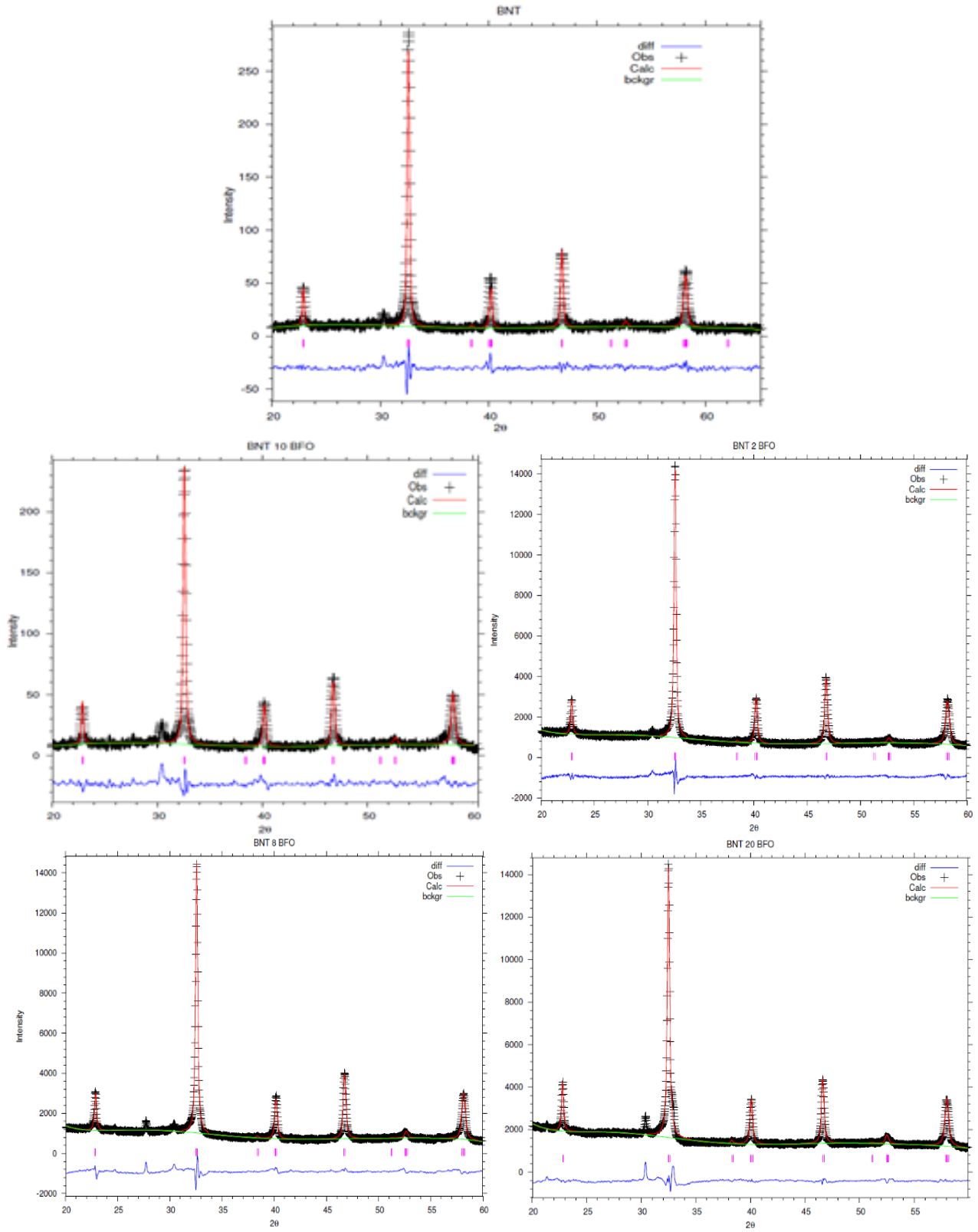


Figura 3.7 Refinamiento Rietveld de los difractogramas de BNT - xBFO mediante el programa GSAS, para las concentraciones con porcentaje de 0 %, 2%, 8 %, 10 % y 20 %.

En la tabla 3.1 podemos observar que el volumen de la celda aumenta, debido al incremento de los parámetros de red con el aumento en el contenido BFO, tal como se reporta en la literatura [79]. En la Figura 3.8 se presenta la dependencia de los parámetros de red en función del valor de BFO adicionado. Este aumento es debido a la diferencia de radio iónicos de los cationes en el sitio B de la estructura perovskita ($r_{\text{Fe}^{+3}}=0.65 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ti}^{+4}} 0.61 \text{ \AA}$), mientras que la diferencia de radios en el sitio A permanecen casi constante ($\text{Bi}^{+3}=1.38 \text{ \AA}$, $\text{Na}^{+1}= 1.39 \text{ \AA}$) [80].

También podemos ver que en la mayoría de ajustes (menos para $x=0.08$) se observan bajos valores de Y^2 (<2) lo cual es un indicativo de una buena precisión de los resultados obtenidos por medio del refinamiento [81]. Sin embargo, también es considerada la diferencia entre los patrones medidos y calculados para verificar el éxito de la refinación estructural. En este trabajo, los parámetros optimizados fueron: Shft, Lx, Gv, Gu, Gw, Trns, S/L, H/L, Ptec, Sfec, Eta, s400 y los parámetros de red [82]

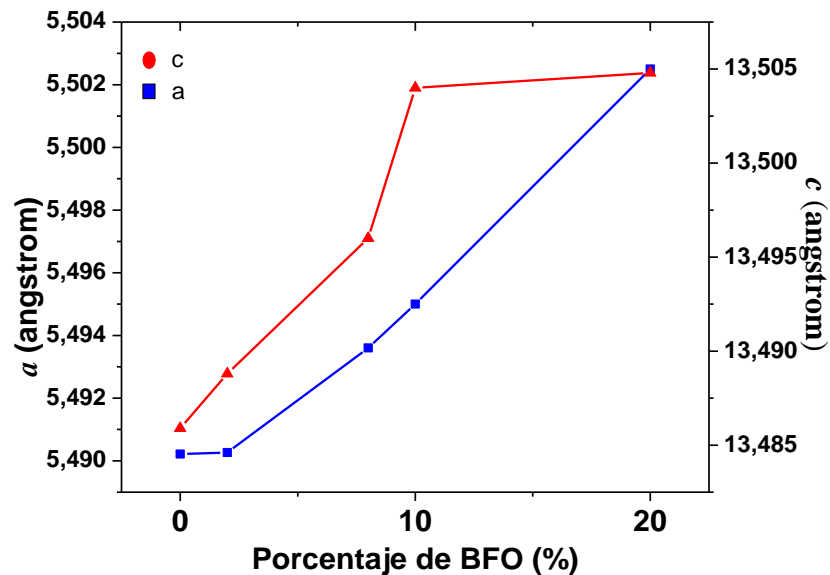


Figura 3.8 Variación de los parámetros a y c del sistema BNT-xBFO, para las concentraciones obtenidas con porcentaje del 0 %, 2%, 8 %, 10 % y 20 %.

Para evaluar la posible deformación que experimenta el sistema y el tamaño del cristalito de cada una de las muestras, se realizaron gráficas del tipo Williamson-Hall (W-H).

En la tabla 3.2 se encuentran los datos de ϵ y D para cada una de las concentraciones, donde se puede ver que a medida que se aumenta la concentración de BFO el tamaño de cristalito

aumenta de 43.08 nm (x=0) a 139.19 nm (x=0.20), la deformación de la red, ϵ , también aumenta con la incorporación de BFO, de 0.01 para x=0 a 0.09 para x=0.20, esto es debido a la diferencia de radios iónicos, lo que se explicó anteriormente.

Por lo tanto de acuerdo al análisis detallado de los difractogramas el dopaje con BFO mantiene la simetría romboédrica generando un incremento de los parámetros “a” y “c” y una variación del tamaño de cristalito en las diferentes concentraciones; sin presentar transición de fase en las composiciones estudiadas.

Tabla 3.1 Valores de los parámetros de red, volumen y bondad del ajuste obtenidos mediante el programa GSAS

<i>Sistema</i> <i>BNT-xBFO</i>	<i>Parámetros de red</i>		<i>Volumen</i> \AA^3	χ^2	<i>W-H</i>		r^2
	<i>a=b</i> \AA	<i>c</i> \AA			ϵ %	<i>D</i> <i>nm</i>	
<i>0</i>	5.4902	13.4859	352.039	0.26	0,080	42.20	0.76
<i>0.02</i>	5.4902	13.4888	352.121	2.00	0.016	44.00	0.59
<i>0.08</i>	5.4936	13.4960	352.745	3.81	0,045	62.66	0.81
<i>0.10</i>	5.4950	13.5040	353.113	0.27	0.080	134.03	0.74
<i>0.20</i>	5.5025	13.5048	354.174	3.74	0.009	139.19	0.67

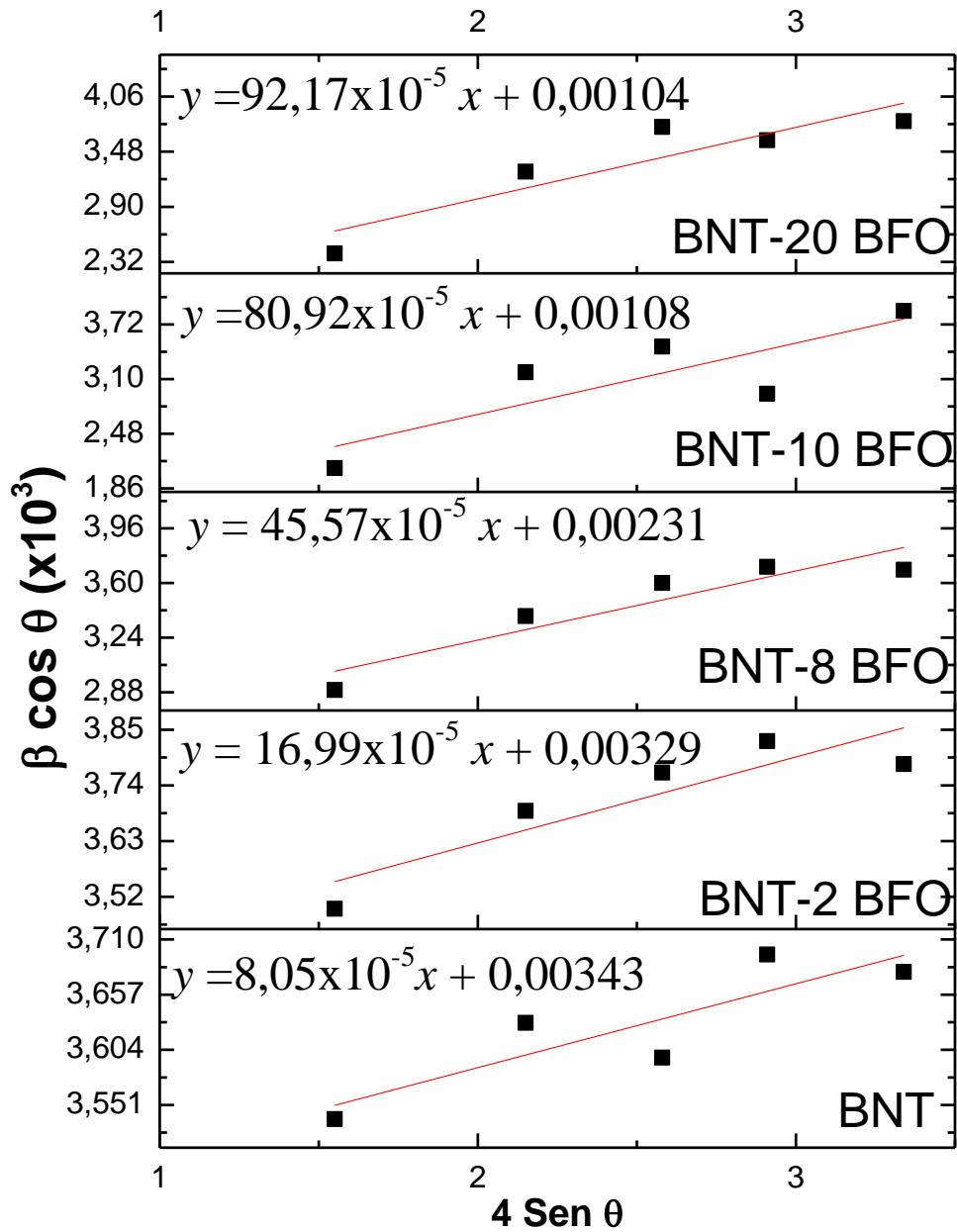


Figura 3.9 Variación de $\beta \cos \theta$ vs $4 \text{sen} \theta$ del sistema BNT-xBFO, para porcentajes del 0 %, 2 %, 8 %, 10 % y 20 %.

3.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Los polvos cerámicos del sistema BNT-xBFO tratados térmicamente a 800°C/4h obtenidos mediante el método reacción por combustión, se caracterizaron por microscopia electrónica de barrido (MEB), para establecer la morfología y el tamaño de partícula. Las micrográficas del material para los valores de $x = 0, 0.05, 0.10, 0.20$ se observan en la figura 3.10, en ellas

se observa que tienen una forma irregular y que con la inclusión de BFO cambia el tamaño de partícula. En todas las micrografías se observa aglomeración de las partículas, característica propia de polvos cerámicos obtenidos por el método de reacción por combustión.

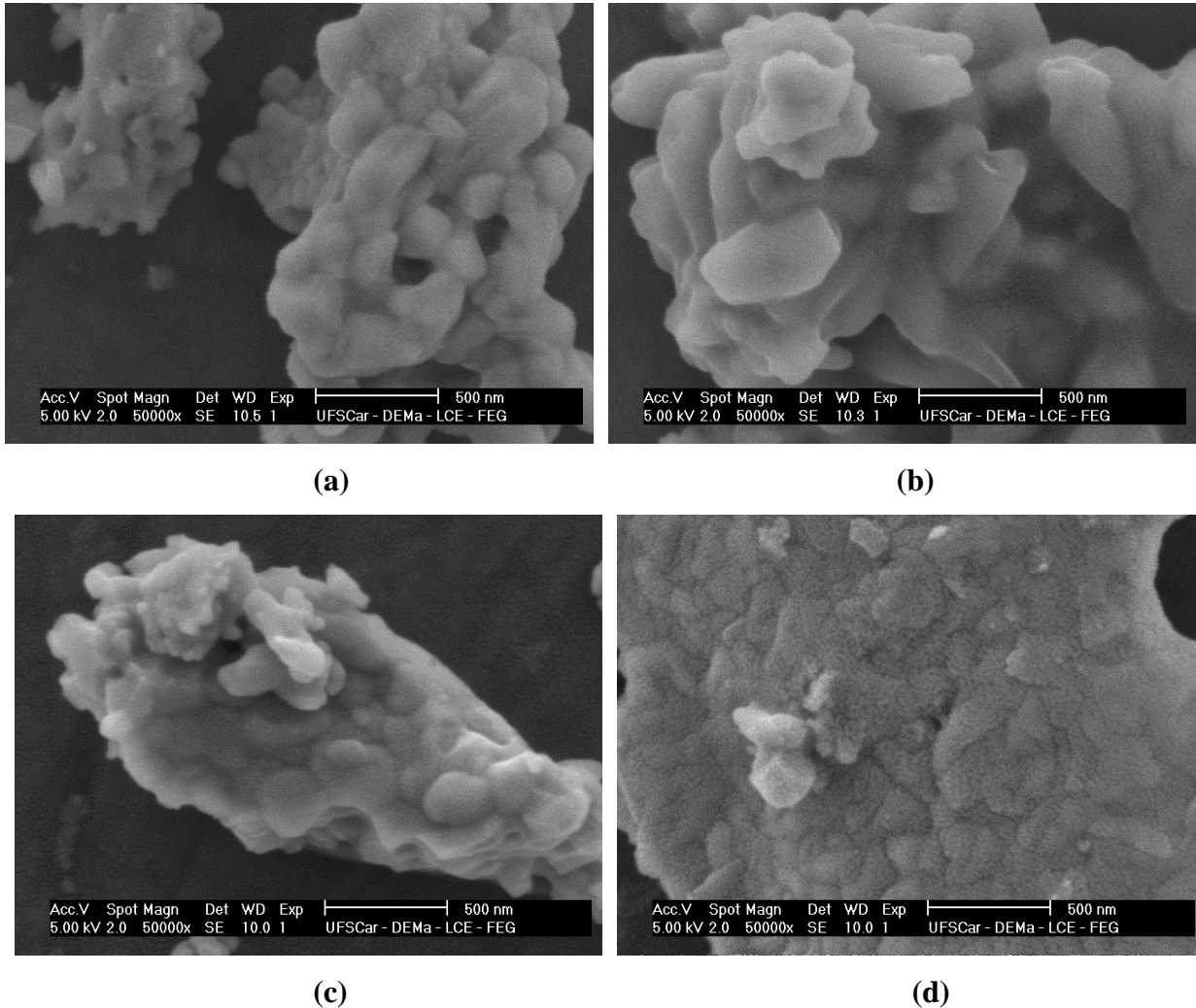


Figura 3.10 Micrografías MEB de las muestras obtenidas de BNT-xBFO con porcentajes de (a) 0 %, (b) 5 %, (c) 10%, (d) 20%

3.3. Caracterización magnética

Como ya fue mencionado en el capítulo I, el titanato de bismuto y sodio, BNT, es un material ferroeléctrico con $T_c = 593$ K, su respuesta magnética es de tipo paramagnética. Por su parte, la ferrita de bismuto, BFO, es un multiferroico con comportamiento antiferromagnético y ferroeléctrico. En esta investigación se obtiene el sistema BNT-xBFO, por lo que se espera

una combinación de ambos comportamientos magnéticos, tal respuesta condicionada a la cantidad de BFO en la matriz de BNT, así, si el sistema se obtuvo con pequeñas concentraciones de BFO, no es de esperar un cambio significativo en la respuesta magnética del sistema, es decir, deberá presentar un comportamiento paramagnético. A medida que se aumente el BFO su comportamiento antiferromagnético deberá influir aportando el orden magnético que, debido al comportamiento paramagnético del BNT, deberá traducirse en una respuesta ferrimagnética, es decir que a medida que se aumenta la cantidad de BFO, se esperara que el sistema responda con un ciclo de histéresis magnético. Tal como se reporta en la literatura [83], esta respuesta ferrimagnética será cada vez más pronunciada hasta un valor determinado de dopaje en el sistema, ya que para grandes concentraciones de BFO su comportamiento antiferromagnético predominará. Esta hipótesis es sustentada por resultados de la literatura que se condensan en la tabla 3.2 [83].

En la figura 3.11 se muestran las curvas de magnetización vs campo magnético (M-H) a temperatura ambiente (300 K) con un barrido entre -30 y 30 KOe, de las muestras de BNT dopadas con 5% (a), 10% (b) y 20% (c) de BFO.

Tabla 3.2. Propiedades magnéticas del $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - x\text{BiFeO}_3$ a 300 K [83]

Sistema BNT – xBFO	Hc (KOe)	Mr (emu/g)
0	----	----
0.64	1.06	0.01
0.73	2.8	0.10
0.82	6.2	0.12
0.91	5.25	0.08
1.00	0.17	---

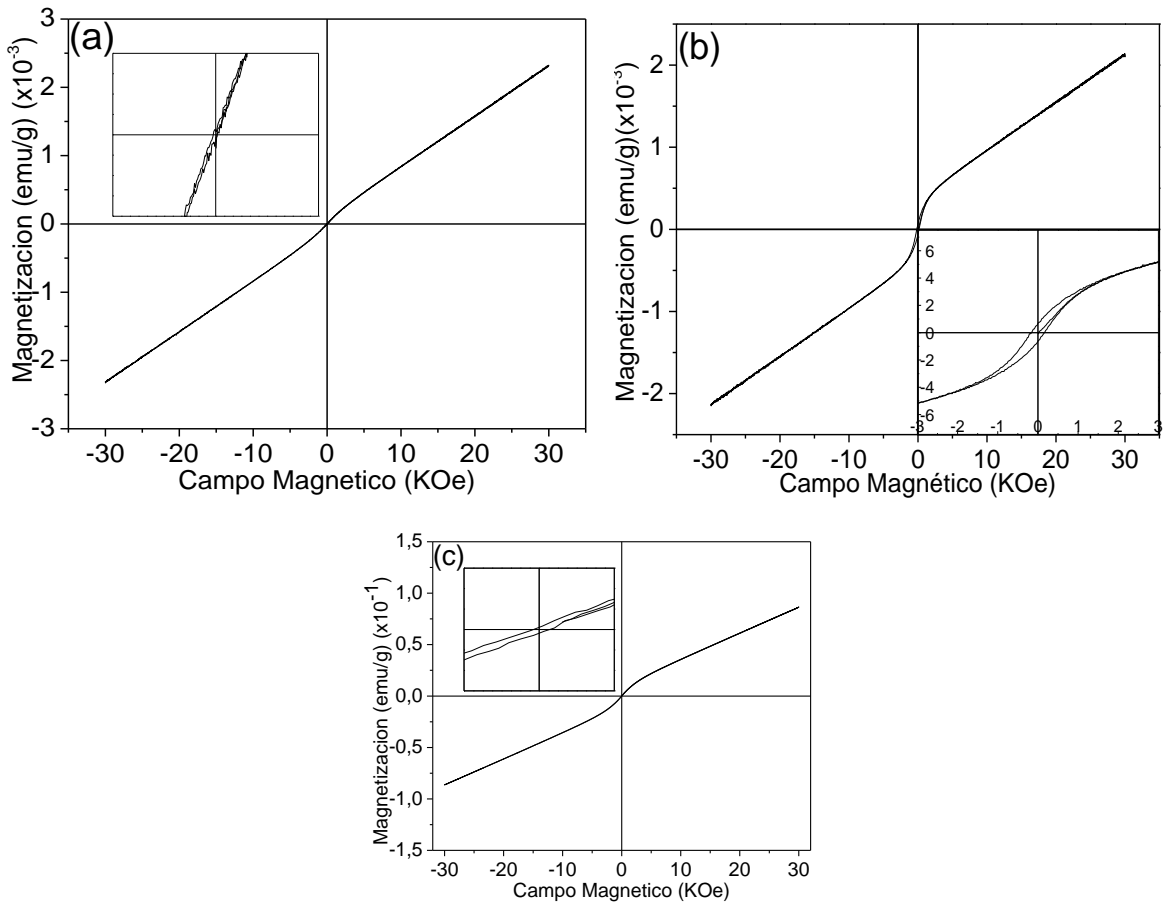


Figura 3.11. Curvas de magnetización vs campo magnético, para el sistema BNT-xBFO con porcentajes de (a) $x=0.05$, (b) $x=0.10$ y (c) $x=0.20$ a una temperatura de 300 K.

Tal como se esperaba, la relación M-H para el sistema BNT-BFO depende fuertemente de la composición. El BNT puro presenta respuesta paramagnética, lo que corresponde a la respuesta de la muestra dopada con 5% de BFO, dando indicios de que la introducción del BFO no es suficiente para alterar su respuesta magnética. No obstante, al aumentar el dopaje hasta 10% ya se observa la aparición de un pequeño ciclo de histéresis, característico de una respuesta ferrimagnética, correspondiente a un campo coercitivo de 152.5 Oe y a una magnetización remanente de 5.63×10^{-5} emu/g. En la figura 3.11c se observa la respuesta magnética del sistema para 20% de BFO. Este resultado coincide con lo reportado en la tabla 3.2: el incremento de BFO mejoró la respuesta magnética, aumentando los valores tanto de

la magnetización remanente como de la magnetización obtenida al campo máximo¹, evidenciando tanto un mayor orden magnético como una mayor “memoria magnética” en el sistema. No sucede lo mismo para el campo coercitivo que presentó una disminución. Esto puede ser explicado basados en el resultado arrojado por la difracción de rayos X para la muestra, presentada en la figura 3.5. De acuerdo con esa figura, la muestra correspondiente a BNT - 20 BFO presenta picos de fases no deseadas que dan una respuesta magnética adicional, alterando así la respuesta esperada del sistema BNT - 20 BFO.

De acuerdo con lo que se conoce de la naturaleza de las muestras, se esperaría que si presentan algún tipo de respuesta magnética “medible”, esta sea más detectable a bajas temperaturas, ya que se estaría minimizando el efecto de aleatoriedad térmica que tiende a romper el orden magnético. Para observar este comportamiento, las muestras fueron sometidas a medidas magnéticas a dos temperaturas más bajas: 200 K y 50 K. En la figura 3.12 se muestran las curvas de M vs H para la muestra dopada con el 5% de BFO a una temperatura de 300 K, 200 K y 50 K. Nuevamente, la muestra con 5% de BFO no presenta histéresis magnética aun a temperaturas de 50 K, evidenciándose su comportamiento paramagnético (mayor influencia del BNT).

En la figura 3.13 se muestran las curvas de M vs H para la muestra dopada con 10% de BFO a temperaturas de 300 K, 200 K y 50 K. Como se observa, tanto la magnetización remanente como la magnetización a campo máximo aumentan con la disminución de la temperatura, dando evidencia de un mayor ordenamiento magnético (magnetización a campo máximo) y una mayor memoria magnética (magnetización remanente) como respuesta a la disminución del efecto de aleatoriedad térmica. No obstante, el campo coercitivo disminuye, lo que puede ser explicado con base en la “competencia” entre los dos comportamientos magnéticos (paramagnetismo-antiferromagnetismo) que dan como resultado el débil ferrimagnetismo presentado: A más bajas temperaturas, el material en mayor concentración, (BNT, paramagnético), responderá magnéticamente de forma predominante sobre el material en

¹ Ya que ninguna de las respuestas magnéticas fue llevada hasta la saturación, con el objetivo de analizar el ordenamiento magnético obtenido por la muestra, en adelante se reportará el parámetro M_{Hmax} , que corresponde a la magnetización de la muestra como respuesta al mayor campo aplicado (30 KOe para todas las muestras).

menor concentración (BFO, antiferromagnético), lo que lleva a que para menores temperaturas la tendencia será a la desaparición del ciclo de histéresis, esto es, tenderá a una significativa disminución del campo coercitivo (de 152.5 Oe para 300 K a 94.2 Oe para 50 K). A su vez, ya que para un paramagnético la magnetización es inversa a la temperatura ($M \propto 1/T$), si el sistema BNT-20 BFO es un débil ferrimagnético como resultado de la suma de las respuestas paramagnética del BNT y antiferromagnética del BFO, a menor temperatura responderá con mayor M_r y M_{Hmax} .

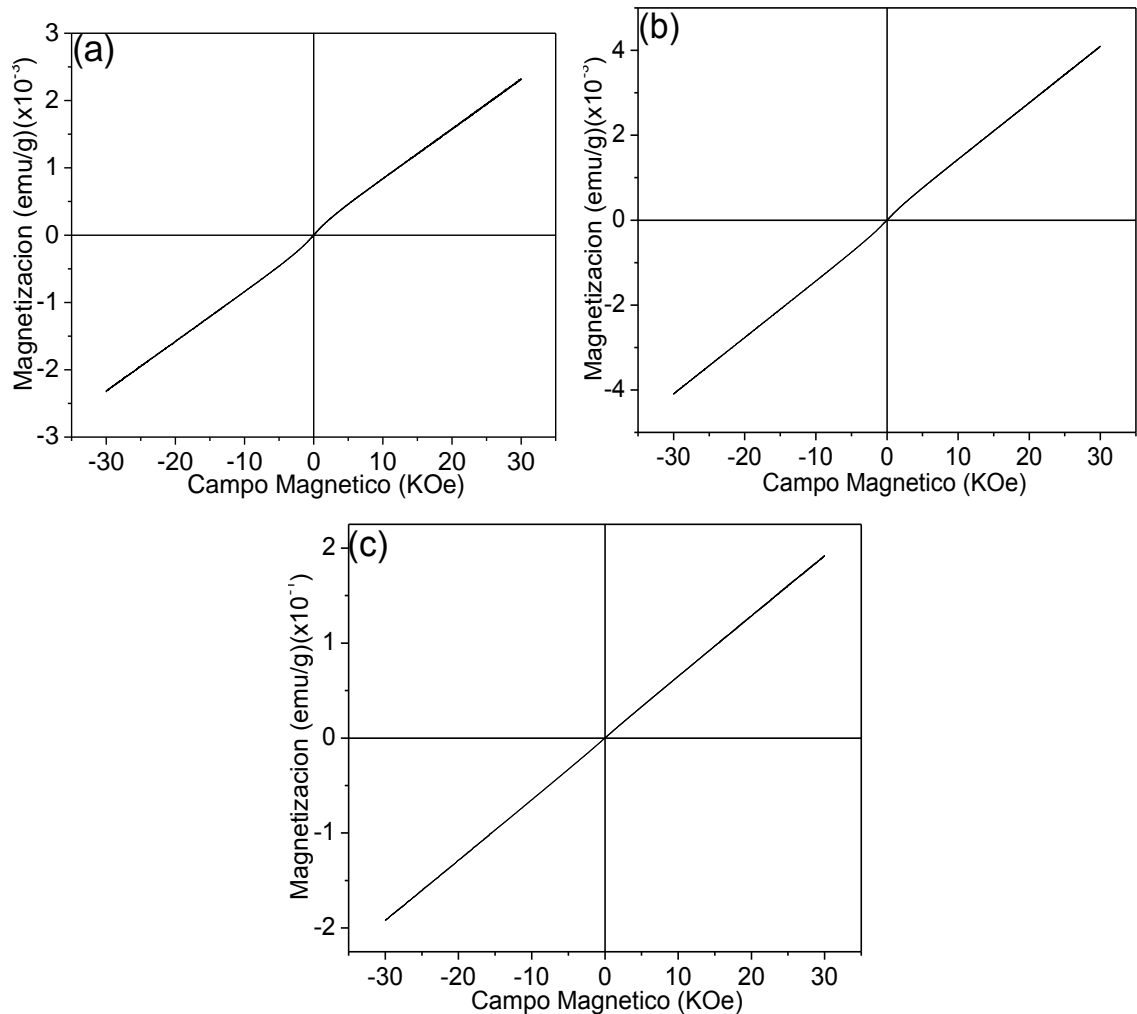


Figura 3.12. Curvas de magnetización vs campo magnético, para el sistema BNT-xBFO con $x=0.05$ a diferentes temperaturas (a) 300 K b) 200 K y (c) 50 K.

En la figura 3.14 se muestran las curvas de M vs H para la muestra dopada con el 20% de BFO a una temperatura de 300 K, 200 K y 50 K.

Como se observa, para $x=20\%$, tanto el campo coercitivo como la magnetización remanente disminuyen con la disminución de la temperatura, resultado que no sería de esperar si la muestra fuera una composición única de BNT – 20 BFO. No obstante y de acuerdo con los DRX, la muestra presenta alta presencia de $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$. Haciendo el análisis de las valencias de los iones que componen dicho compuesto, se tiene que: $\text{Bi}^{+3}_{25}\text{Fe}^{+3}\text{O}^{-2}_{40}$: $(25 \times 3) + (3) - (40 \times 2) = -2$, lo que indica que el Bi está entrando en el compuesto con sus dos valencias: +3 y +5: $\text{Bi}^{+3}_{24}\text{Bi}^{+5}\text{Fe}^{+3}\text{O}^{-2}_{40}$, el Bi es un elemento fuertemente diamagnético (dificultad para magnetizarse), la presencia del ion Bi^{+5} aporta el carácter diamagnético que dificulta una buena respuesta magnética².

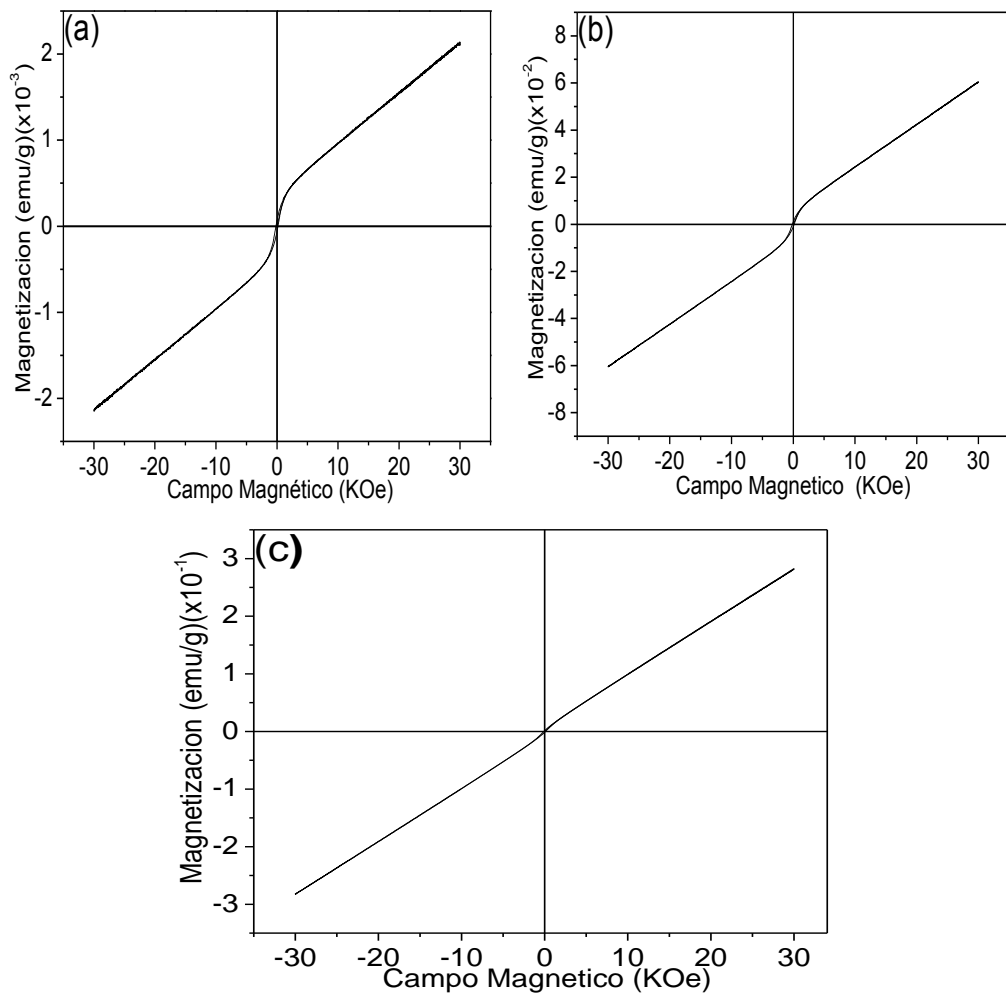


Figura 3.13 Curvas de magnetización vs campo magnético, para el sistema BNT-xBFO con $x=0.10$ a diferentes temperaturas (a) 300 K b) 200 K y (c) 50 K

² Tanto el paramagnetismo como las respuestas de tipo orden-desorden (ferro, antiferro, ferri) son dependientes de la temperatura. El diamagnetismo es independiente de la Temperatura.

En la tabla 3.3 se presentan los valores de los parámetros magnéticos de interés de las 3 muestras obtenidas, medidos a 50 K, 200 K y 300 K.

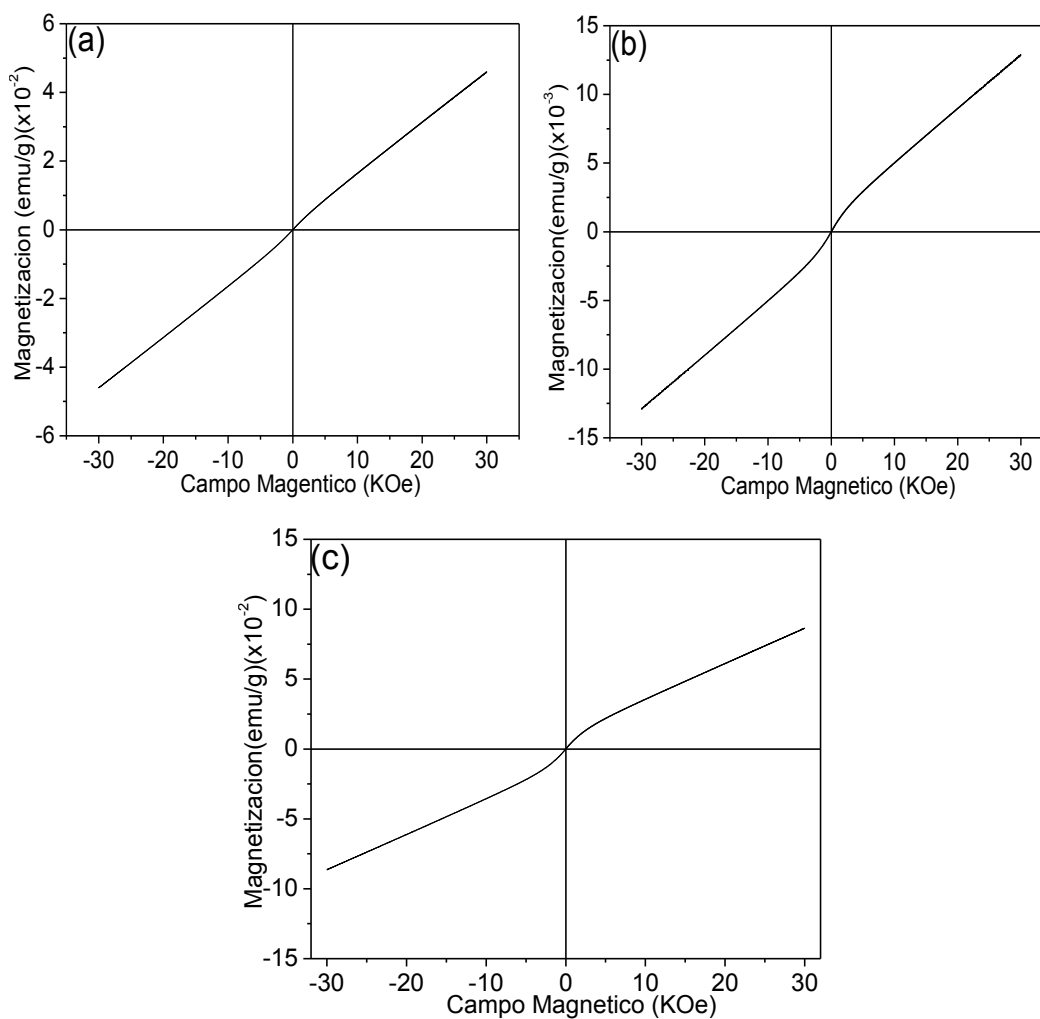


Figura 3.14 Curvas de magnetización vs campo magnético, para el sistema BNT-xBFO con $x=0.20$ a diferentes temperaturas (a) 50 K b) 200 K y (c) 300K

Tabla 3.3 Valores de los parámetros magnéticos del BNT-xBFO para x=0.05, 0.10 y 0.20 a 300 K, 200 K y 50 K.

Sistema	300K			200K			50K		
BNT-xBFO	Hc	Mr	M _{HMAX}	Hc	Mr	M _{HMAX}	Hc	Mr	M _{HMAX}
x	(Oe)	(emu/g)	(KOe)	(Oe)	(emu/g)	(Oe)	(Oe)	(emu/g)	(KOe)
		$\times 10^{-5}$	$\times 10^{-4}$		$\times 10^{-5}$	$\times 10^{-4}$		$\times 10^{-5}$	$\times 10^{-4}$
0.05	---	---	23.2	---	---	40.9	---	---	1920
0.10	152.5	5.63	21.4	139.9	88.0	600	94.201	128	2810
0.20	20	13.9	860	5.4	3.91	128	4.9	1.02	460

3.4 Caracterización eléctrica

La figura 3.15 corresponde a muestras cerámicas de BNT-xBFO, con 0%, 2%, 8%, 10% y 20% de BFO, sinterizadas a 800°C/4h. Para x=0 se observan dos anomalías en la constante dieléctrica: es decir, una joroba alrededor de 198°C donde la constante dieléctrica es dependiente de la frecuencia, y un pico difuso máximo en ~326°C casi independiente de la frecuencia, estos resultados fueron consistentes con estudios previos [44, 84]. La joroba puede estar relacionada con una transición de fase de una fase ferroeléctrica romboédrica a una fase antiferroeléctrica y el pico difuso podría estar relacionado con una transición de una fase ortorrómbica antiferroeléctrica a una fase tetragonal paraeléctrica [85]. Se ha reportado una anomalía dieléctrica adicional entre 520-540°C, que no fue medida en este trabajo y se asocia con la transición de la fase, de tetragonal a cúbica [76].

La dependencia de la constante dieléctrica con la frecuencia desapareció a ~262°C; se definió una temperatura T_{FD} en la que desaparece la dispersión de la constante dieléctrica con la frecuencia medida a 100 kHz y 1 MHz. La joroba a 198°C sólo aparece para el BNT puro y para el menor contenido de dopante (x=0,02). El aumento brusco de la permitividad a alta temperatura está relacionado con el aumento de la conductividad eléctrica. Sin embargo, se observa que este fenómeno aparece a temperaturas más bajas a medida que se aumenta el contenido BFO. Algunos autores sugieren que el aumento de la conductividad en la solución sólida se relaciona con un aumento de la concentración de vacancias de oxígeno inducida por

la reducción de Fe^{3+} en Fe^{2+} , la concentración de hierro aumenta a medida que x aumenta [44].

En el BNT, la anomalía de la permitividad se asocia al comportamiento ferroeléctrico relaxor [8, 86]; no obstante, este tipo de comportamiento debe desaparecer al aumentar el contenido de BFO. Sin embargo, la anomalía dependiente de la frecuencia, mejor observada en las curvas de pérdidas dieléctricas ($\tan \delta$), permanece para todas las composiciones.

Para $x=0$, la ubicación de un máximo a 200°C está asociada a una transición ferroeléctrica-antiferroeléctrica, mientras que el carácter polar cae bruscamente en la temperatura de transición de fase, siendo que la fase antiferroeléctrica no es polar, investigaciones realizadas en el sistema $(1-x)\text{BNT}-x\text{BFO}$, reportan que para $x < 0,5$, la temperatura en la que aparece la joroba, corresponde a la temperatura de despolarización [44]. Se ha reportado en la literatura que para composiciones ricas en BFO, la conductividad es debida a las vacancias de oxígeno y éstas pueden jugar un papel clave en el fenómeno de relajación [87]. De hecho, el mecanismo de relajación ligado a las vacancias de oxígeno está presente en todas las composiciones, pero su contribución aumenta cuando la cantidad de hierro incrementa.

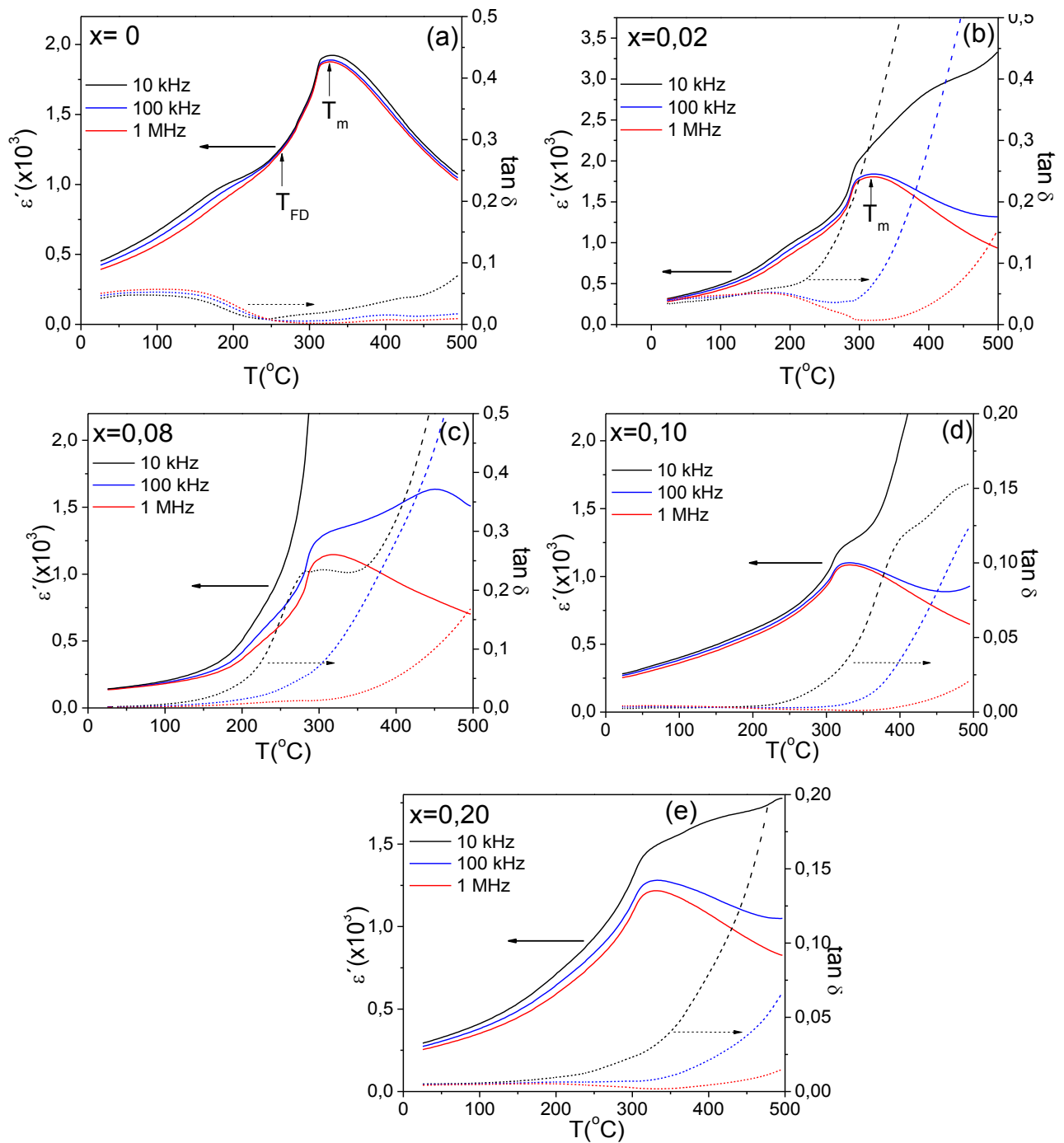


Figura 3.15. Dependencia de la temperatura de las propiedades dieléctricas del sistema BNT-xBFO para las concentraciones obtenidas con porcentaje del 0 %, 2 %, 8 %, 10 % y 20 %. Donde T_m es la temperatura en la cual la constante dieléctrica medida a 1 MHz es máxima

CAPITULO 4

CONCLUSIONES

- El método reacción por combustión permitió la obtención de la fase perovskita para el sistema BNT-xBFO, con $x=0\%$, 2% , 8% , 10% y 20% , dicha fase se obtuvo al pre-calcinar los polvos cerámicos a 600°C por 2 horas y fueron tratados térmicamente por 4 horas a 800°C , utilizando una velocidad de calentamiento de $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$; evidenciando que la homogeneidad a nivel molecular alcanzada en este método, favorece la formación de la fase deseada, obteniendo partículas irregulares, con aglomerados y de tamaño nanométrico.
- La inclusión de hierro y el aumento del porcentaje molar de bismuto en la matriz del BNT genera nuevos enlaces con una constante de fuerza diferente, ocasionando el desplazamiento de las bandas como se observa en el análisis realizado a los espectros de infrarrojo.
- Se obtuvo cerámicas densas para el BNT a una temperatura de 1120°C por un tiempo de dos horas, encontrando una densidad de $5.81 \text{ g}/\text{cm}^3$.
- La adición de BFO al sistema BNT mantiene la simetría romboédrica generando un incremento de los parámetros “ a ” y “ c ” y una variación del tamaño de cristalito en las diferentes concentraciones; sin embargo, no se presenta transición de fase en las composiciones estudiadas.
- El comportamiento antiferromagnético del BFO aporta un orden magnético al BNT (paramagnético) generando un ciclo de histéresis magnético con una respuesta ferrimagnética para el sistema BNT-10BFO reflejado en las curvas de histéresis magnética en las diferentes temperaturas estudiadas.
- En las curvas de permitividad en función de la temperatura se puede observar el aumento de la conducción generada por la incorporación de hierro en la estructura cristalina, no se observa la alteración de la temperatura de transición antiferroeléctrica-paraeléctrica, observándose para todas las composiciones un comportamiento relaxor.

REFERENCIAS

- [1] Uchino, K.; (2006): Piezoelectric actuators 2006-expansion from IT/robotics to ecological/energy applications, *Journal of Electroceramics*, 20(3): 301-311, doi: 10.1007/s10832-007-9196-1
- [2] Priya, S.; (2007): Advances in energy harvesting using low profile piezoelectric transducers, *Journal of Electroceramics*, 19(1): 167-184, doi: 10.1007/s10832-007-9043-4
- [3] Jaffe, B.; Cook, W. R.; Jaffe, H. L.; (1971): *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, New York.
- [4] Shrout, T. R.; Zhang, S. J.; (2007): Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT, *Journal of Electroceramics*, 19(1): 113-126, doi: 10.1007/s10832-007-9047-0
- [5] Tou, T.; Hamaguti, Y.; Maida, Y.; Yamamori, H.; Takahashi, K.; Terashima, Y.; (2009): Properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-}(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ lead-free piezoelectric ceramics and its application to ultrasonic cleaner, *Japanese Journal of Applied Physics*, 48(7): 07GM03(1-4), doi: 10.1143/JJAP.48.07GM03
- [6] Shibata, K.; Suenaga, K.; Watanabe, K.; Horikiri, F.; Nomoto, A.; Mishima, T.; (2011): Improvement of piezoelectric properties of $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ films deposited by sputtering, *Japanese Journal of Applied Physics*, 50(4): 041503, doi: 10.1143/JJAP.50.041503
- [7] Hiruma, Y.; Aoyagi, R.; Nagata, H.; Takenaka, T.; (2004): Piezoelectric properties of $\text{BaTiO}_3\text{-}(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ ferroelectric ceramics, *Japanese Journal of Applied Physics*, 43(11A): 7556-7559, doi: 10.1143/JJAP.43.7556
- [8] Dorcet, V.; Marchet, P.; Trolliard, G.; (2007): Structural and dielectric studies of the $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BiFeO}_3$ system, *Journal of the European Ceramic Society*, 27(13-15): 4371-4374, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.173.
- [9] An American National Standard IEEE Standard Definitions of terms associated with ferroelectric and related materials (2003): *IEEE Transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, 50(12): 1-32, doi:10.1109/TUFFC.2003.1256302.
- [10] Azaroff, L. V.; (1968): *Elements of x-ray crystallography*, New York: Mc Graw-Hill.
- [11] Nye, J. F.; (1990): *Physical properties of crystals*, Oxford: Clarendon Press.

-
- [12] Safari, A.; Panda, R. K.; Janas, V. F.; (2006): Ferroelectrics ceramics: processing, properties & applications, disponible en: <http://www.rci.rutgers.edu/~ecerg/projects/ferroelectric.html>.
- [13] Fatuzzo, E.; Merz, W.; (1967): Ferroelectricity, New York: Interscience.
- [14] Lines, M. E.; Glass, A. M.; (1977): Principles and applications of ferroelectric and related materials, Oxford: Clarendon Press.
- [15] Srivastava, J.; (2011): Ferromagnetism, Antiferromagnetism and Ferrimagnetism, Elements of Solid State Physics, 437-474, New Delhi: PHI Learning Pvt.
- [16] Spaldin N.; (2011): Antiferromagnetism, Magnetic Materials: Fundamentals and Applications, 96-112, United States: Universidad de Cambridge.
- [17] Aharoni, A.; (2000): Molecular field approximation, Introduction to the theory of ferromagnetism, 12-34, United States: Universidad de oxford.
- [18] Valenzuela, R.; (1994): Magnetic ceramics, United States: Cambridge University Press.
- [19] Wolf, W. P.; (1961): Ferrimagnetism, Reports on Progress in Physics, 24(1): 212-303, doi: 10.1088/0034-4885/24/1/306.
- [20] Hong, D.; (2011): Sm-Ti co-substituted BiFeO₃ thin films prepared by sol-gel technique, Current Applied Physics, 11(3): 1-5, doi: 10.1016/j.cap.2011.01.029.
- [21] Achary, S.; Jayakumar, O. D.; Tyagi, A. K.; (2012): Multiferroic Materials, Functional Materials: Preparation, Processing and Applications, 155-191: doi:10.1016/B978-0-12-385142-0.00004-0.
- [22] Khomskii, D. I.; (2006): Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 306(1): 1–8, doi: 10.1016/j.jmmm.2006.01.238.
- [23] Ederer, C., Spaldin, N.; (2005): Recent progress in first-principles studies of magnetoelectric multiferroics, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 9(3): 128-139, doi: 10.1016/j.cossms.2006.03.001.
- [24] Zehetbauer, M.; (2009): Bulk nanostructure materials, Materials Research Society, 4(1): 1-4, doi:10.1002/9783527626892 .
- [25] Jia, D.; Xu, J.; (2009): Structure and multiferroic properties of BiFeO₃ powders, Journal of the European Ceramic Society, 29(4): 3099-3103, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.04.023.

-
- [26] Singh, H.; Kumar A.; (2011): Structural, dielectric, magnetic, magnetoelectric and impedance spectroscopy studies of multiferroic BiFeO₃-BaTiO₃ ceramics, *Materials Science and Engineering B*, 176(3): 540-547, doi:10.1016/j.mseb.2011.01.010.
- [27] Kumar, M.; Palkar, V.; (2000): Ferroelectricity in a pure BiFeO₃ ceramic, *Applied of Physics Letters*, 76(1): 2764-2766, doi:10.1063/1.126468.
- [28] Rao, T.; Karthik, T.; (2012): Study of structural, magnetic and electrical properties on Ho-substituted BiFeO₃, *Solid State Communications*, 152(2): 2071-2077, doi: 10.1016/j.ssc.2012.08.007.
- [29] Bernardo, M.; Jardiel, T.; (2010): Síntesis y evolución microestructural de cerámicas de BiFeO₃ modificadas con ZnO, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 49: 47-52.
- [30] Korchaginas, S. K; Ivanov, S.; (2009): Synthesis, structure and properties of solid solutions based on bismuth ferrite, *Inorganic Materials*, 45(1): 568-573, doi:10.1134/S0020168509050197.
- [31] Shetty, S., Palka, R V.; (2002): Size effect study in magnetoelectric BiFeO₃ system, *Pramana-Journal of Physics*, 58(3): 1027-1030, doi: 10.1007/s12043-002-0211-4.
- [32] Chen, F.; Zhang Q.; (2006): Sol-gel derived multiferroic BiFeO₃ ceramics with large polarization and weak ferromagnetism, *Applied of Physics Letters*, 89(3): 092910-092910-3, doi:10.1063/1.2345603.
- [33] Chen, C.; Cheng J., Yu R.; (2006): Hydrothermal synthesis of perovskite bismuth ferrite crystallites, *Journal of Crystal Growth*, 291(2): 135-139, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2006.02.048
- [34] Wang, Y.; Zhou L.; (2004): Room-temperature saturated ferroelectric polarization in BiFeO₃ ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering, *Applied Physics Letters*, 84(3): 1731-1733, doi:10.1063/1.1667612.
- [35] Lu, W.; Wang, D.; Peng, X.; (2009): Microwave synthesis and phase transitions in nanoscale BiFeO₃, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 51(2): 53-57, doi: 10.1007/s10971-009-1944-z.
- [36] Mazumder, R.; Chakravarty, D.; (2009): Spark plasma sintering of BiFeO₃, *Materials Research Bulletin*, 44(5): 555-559, doi:10.1016/j.materresbull.2008.07.017.
- [37] Caballero, A.; Fernández, J.; (1997): ZnO-Doped BaTiO₃: Microstructure and Electrical Properties, *Journal of the European Ceramic Society*, 17(9): 513-523, doi: 10.1016/S0955-2219(96)00096-9.

-
- [38] Palkar, V.; Kunkaliya, D.; (2004): Magnetolectricity at room temperature in the $\text{Bi}_{0.9-x}\text{Tb}_x\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ system, *Physical Review B*: 69(21), doi:10.1103/PhysRevB.69.212102.
- [39] Wang, D.; Goh, W.; Ning, M.; Ong, C. K. (2006): Effect of Ba doping on magnetic, ferroelectric and magnetolectric properties in multiferroic BiFeO_3 at room temperature, *Applied Physics Letters*, 88(21): 212907 (1–3), doi:10.1063/1.2208266.
- [40] Xu, Q.; Zai, H. ;(2009): The magnetic properties of $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ ceramics, *Applied Physics Letters*, 95(1): 112510 (1–3), doi:10.1063/1.3233944
- [41] Moharana, C.; (2009): Synthesis of low loss lead free piezoelectric BNT-BT ceramic, Tesis en ingeniería cerámica, National Institute of Technology, Rourkela.
- [42] Reichmann, K.; Feteira, A.; Li, M.; (2015): Bismuth Sodium Titanate Based Materials for Piezoelectric, *Actuators Materials*, 8(12): 8467-8495, doi: 10.3390/ma8125469.
- [43] Chengang, X.; Dunmin L., Kwok K. W.; (2008): Structure, electrical properties and depolarization temperature of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics, *Solid State Sciences*, 10(2): 934-940, doi:10.1016/j.solidstatesciences.2007.11.003.
- [44] Dorcet, V; Marchet P, Pena O, Trolliard G.; (2009): Properties of the solid solution $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-(x)BiFeO}_3$, *Journal Magnetism Magnetic Materials*; 321(6):1762–1766, doi:10.1016/j.jmmm.2009.02.014.
- [45] Moore, J.; Feng, H. J.; (1995): Combustion synthesis of advanced materials: Part I: reaction parameters. *Progress in Materials Science*, 39(5): 275-316, doi:10.1016/0079-6425(94)00011-5.
- [46] Patil, K. C.; Aruna, S. T.; Ekambaram, S.; (1997): Combustion synthesis. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2 (5): 158-165, doi:10.1016/S1359-0286(97)80060-5.
- [47] Kiminami, R. H.; (2001): Combustion and synthesis of nanopowder ceramic powders *kona Powder and Particle*, 19(3):156-165, doi:10.14356/kona.2001019.
- [48] Jain, S. R.; Adiga, K. C.; Verneker, V. R. A.; (1981): New approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures, *Combustion and Flame*, 40(1): 71-79, doi: 10.1016/0010-2180(81)90111-5.
- [49] German, R. M.; (1976): *Sintering theory and practice*. New York: John Wiley & Sons.
- [50] Xavier, E.; (2004): Ponencia Introducción al comportamiento de las pastas cerámicas, disponible en: <http://www.cnpml.org/html/archivos/Ponencias/Ponencias-ID57.pdf>

-
- [51] Moreno, R.; (2005): Reología de suspensiones cerámicas, Consejo superior de investigaciones científicas, Madrid.
- [52] Skoog, D. A.; Holler F. J.; Nieman T. A.; (2001): Principios de Análisis Instrumental, madrid: Mc Graw Hill.
- [53] Cullity, B. D.; (1978): Elements of x-ray diffraction, Massachusetts: Addison Wesley Publishing Company.
- [54] Bhalla, A. S.; Guo, R., Roy R.; (2000): The perovskite structure-a review of its role in ceramic science and technology, Material Research Innovations, 4(1): 3-26, doi:10.1007/s100190000062.
- [55] Cuervo, J. A.; (2011): Propiedades estructurales y espectroscopía de impedancia del estannato tipo perovskita (Ba,Sr)SnO₃, Tesis de Maestría, Facultad de Ciencias, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, disponible en: <http://www.bdigital.unal.edu.co/3878/1/835101.2011.pdf>.
- [56] Hernández, M.; (2011): Perovskitas y sus propiedades eléctricas, Universidad Tecnológica de la Mixteca, Oaxaca, México.
- [57] Taraka, Y.; Venkateswara, Rao, K.; Sai Kumar, V. S.; Siva Kumari, B.; (2014): X-Ray Analysis by Williamson-Hall and Size-Strain Plot Methods of ZnO Nanoparticles with Fuel Variation, World Journal of Nano Science and Engineering, 4(1): 21-28; doi: 10.4236/wjnse.2014.41004
- [58] Suryanarayana, C.; Norton, M.G.; (1998): X-ray Diffraction: A Practical Approach, New York: Plenum Press, Part II Experimental Modules 6, doi:10.1017/S143192769800049X.
- [59] Mannheimer, W. A.; (2002): Microscopia dos materiais. Rio de Janeiro: e-papers.
- [60] Goodhew, P. J.; Humphreys, F. J.;(2000): Electron Microscopy and analysis. London: Taylos & Fracis.
- [61] Felton, D. A.; (1965): Propiedades dieléctricas en cerámicas, College of Ceramics, Alfred University, State University of New York
- [62] Nebot del Busto, E.; (2004): Caracterización de dieléctricos a frecuencia de microondas, Tesis de pregrado, Departamento de Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza, España.
- [63] Larson, A. C.; Von Dreele, R. B.; (2004): General Structure Analysis System (GSAS), Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748.

-
- [64] Nakamoto, K.; (1997): Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part B, 5th edición, United states: Marquette University, doi: 10.1002/9780470405840.
- [65] Chen, Z.; He, X.; (2010): Low-temperature preparation of nanoplated bismuth titanate microspheres by a sol-gel-hydrothermal method, *Journal of Alloys and Compounds.*, 497(4):312–315, doi:10.1016/j.jallcom.2010.03.053
- [66] Li, J. B.; Wang, H.; Hou, Y. D.; Zhu, M. K.; Yan, H.; Yoshimura, M.; (2004): Low temperature preparation of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ nano whiskers by a sol-gel-hydrothermal method. *Journal Nanot.*, 15(4): 777-780, doi: 10.1088/0957-4484/15/7/010.
- [67] Yasnó, J.; Tirado, L.; Kiminami, R.; Gaona, S.; Raigoza, C.; (2008): Obtención de polvos cerámicos de BNKT-KNN por el método Pechini, *Boletín de la sociedad española cerámica y vidrio*, 52 (5), 231-236, , doi: 10.3989/cyv.282013.
- [68] Bhushan, B.; Basumallick, A. ; Bandopadhyay, S. K.; Vasanthacharya, N. Y; Das, D.; (2009): Effect of alkaline earth metal doping on thermal, optical, magnetic and dielectric properties of BiFeO_3 nanoparticles , *Journal of Physics : Applied Physics*, 42(6): 065004-065011, doi: 10.1088/0022-3727/42/6/065004
- [69] Ramadevudu, G.; (2011): FTIR and some physical properties of alkaline earth borate glasses containing heavy metal oxides, *International Journal of Engineering Science and Technology*, 3(9) 6998-7005, disponible en: <http://www.ijest.info/docs/IJEST11-03-09-106.pdf>.
- [70]. Gurmeet, L.; Verma, N.; (2014): Synthesis and characterization of BiFeO_3 nanowires and their Applications in dye-sensitized solar cells. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 21(4): 206–211, doi:10.1016/j.mssp.2013.11.029
- [71] Chiang, Y.M.; Birnie, D. P.; Kingery, W. D.; (1997) *Physical Ceramics-Principles for Ceramic Science and Engineering*, John Wiley & Sons, 15-16.
- [72] Karthik, T.; Durga, R. T.; Srinivas, A.; Asthana, S.;(2012): A-Site Cation disorder and Size variance effects on the physical properties of multiferroic $\text{Bi}_{0.9}\text{RE}_{0.1}\text{FeO}_3$ Ceramics (RE = Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+}), *materials sciencie*, disponible en: <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1206/1206.5606.pdf>.
- [73] Watcharapasorn, A.; Jiansirisomboon, S.; Tunkasiri, T.; (2007): Sintering of Fe-doped $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ at $< 1000^\circ\text{C}$, *Materials Letters*, 61(4):2986–2989, doi:10.1016/j.matlet.2006.10.059

-
- [74] Reddy, R.; Rao, R.; Viswanath; R.; (1989): The Correlation between Electronegativity Differences and Bond Energies, *Journal of the American Chemical Society*, 111(8): 2914-2915, doi: 10.1021/ja00190a028
- [75] Farmer, V. C.; (1977): *Infrared Spectra of Minerals*, Mineralogical Society of Great Britain & Ireland, 88-93.
- [76] Jones, G. O.; Thomas, P.A. (2002): Investigation of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted distorted perovskite compound $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, *Acta crystallographica, Section B, Structural science*, 58(2):168-178, doi: 10.1107/S0108768101020845.
- [77] *Crystallographica Search-Match, Version 2,1,1,1 Copyright 1996 – 2004 Oxford Cryosystems disponible en: <http://www.crystallographica.co.uk>*
- [78] Sai Kumar, M.; Srinivas, A.; Suryanarayana S.V.; (2000): Structure property relations in $\text{BiFeO}_3/\text{BaTiO}_3$ solid solutions, *Journal Applications. Physical*, 87(2):855-862, doi: 10.1063/1.371953.
- [79] Ramana, E. V.; Suryanarayana S V, Bhima S. T.; (2010): Synthesis and magnetoelectric studies on $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BiFeO}_3$ solid solution ceramics, *Solid State Sciences*, 12(9): 956–962, doi:10.1016/j.solidstatesciences.2010.02.009.
- [80] Shannon, R. D.; (1997): Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta crystallographica section A, Theoretical and General Crystallography*, 32(139): 751–767, doi: 10.1107/S0567739476001551
- [81] Simões, A. Z.; Cavalcante, L. S., F. Moura, E. Longo, J. A. Varela; (2011): *Journal. Alloys Compd.*, 509(17): 5326-5335, doi:10.1016/j.jallcom.2011.02.030.
- [82] Pérez, G. A.; Colorado, H. D.; (2011): *Difracción de Rayos X y el Método Rietveld, Teoría y software de refinamiento*, Departamento de Física, Universidad del Valle, Colombia.
- [83] Ramana, E.; Mahajan, A.; Grac, M.; Srinivas, A.; Valente, M. A.; (2014): Ferroelectric and magnetic properties of magnetoelectric $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BiFeO}_3$ synthesized by acetic acid assisted sol–gel method, *Journal European ceramic society*, 34(6): 4201-4211, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.06.027.
- [84] Yao, J. J.; Ge, W. W.; Luo, L.; Li, J. F.; Viehland, D.; Luo, H. S.; (2010): Hierarchical domains in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ single crystals: Ferroelectric phase transformations within the

geometrical restrictions of a ferroelastic inheritance. Applied Physics Letters, 96(22): 222905, doi: 10.1063/1.3443717

[85] Dorcet, V.; Trolliard, G.; Boullay, P.; (2008): Reinvestigation of phase transitions in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ by TEM. Part I: First order rhombohedral to orthorhombic phase transition. Chemistry of Materials, 20(15), 5061-5073, doi: 10.1021/cm8004634

[86] Sakata, K.; Masuda, Y. (1974): Ferroelectric and Antiferroelectric Properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$ Solid Solution Ceramics. Ferroelectrics, 7(1): 347-349, doi: 10.1080/00150197408238042

[87] Li, W.; Chen, K.; Yao, Y.; Zhu, J.; Wang, Y. (2004): Correlation among oxygen vacancies in bismuth titanate ferroelectric ceramics, Applied Physics Letters, 85(20): 4717-4719, doi: 10.1063/1.1823583