

**EFFECTO DEL VANADIO SOBRE LAS PROPIEDADES DEL SISTEMA
MULTIFERROICO $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$**

JUAN CARLOS GALVIS PEREZ

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS EXÁCTAS, NATURALES Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA FÍSICA
GRUPO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MATERIALES CERÁMICOS
POPAYÁN
2011**

**EFFECTO DEL VANADIO SOBRE LAS PROPIEDADES DEL SISTEMA
MULTIFERROICO $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$**

JUAN CARLOS GALVIS PEREZ

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

Directora

Dra. Claudia Fernanda Villaquirán Raigoza

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS EXÁCTAS, NATURALES Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA FÍSICA
GRUPO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MATERIALES CERÁMICOS
POPAYÁN
2011**

Nota de Aceptación

Director _____
Dra. Claudia Fernanda Villaquiran R.

Jurado _____
Dra. Sonia Gaona Jurado

Jurado _____
Ing. Monica Andrea Vargas

Fecha de sustentación: Popayán, 25 de Octubre de 2011

NOTAS DE AGRADECIMIENTO	1
INDICE DE TABLAS	2
INDICE DE FIGURAS	3
RESUMEN	8
INTRODUCCIÓN	9
1.0 FUNDAMENTO TEÓRICO	12
1.1 MATERIALES CERÁMICOS	13
1.1.1 DEFINICIÓN, IMPORTANCIA HISTÓRICA Y TECNOLOGÍA	13
1.1.2 MATERIALES PIEZOELECTRICOS	14
1.1.3 MATERIALES CERÁMICOS FERROELÉCTRICOS	17
1.1.4 ESTRUCTURA PEROVSKITA	20
1.2 MATERIALES MAGNÉTICOS	22
1.2.1 SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA	22
1.2.2 PARAMAGNETISMO	25
1.2.3 FERROMAGNETISMO	26
1.2.4 ANTIFERROMAGNETISMO	27
1.3 MATERIALES MULTIFERROICOS	27
1.3.1 SIMETRÍA	28
1.4 GENERALIDADES DEL SISTEMA BiFeO_3	30
1.4.1 ESTRUCTURA CRISTALINA	31
1.5 MÉTODOS DE SINTESIS	34
1.5.1 GENERALIDADES	34
1.5.2 MÉTODO PRECURSOR POLIMÉRICO (PECHINI)	34
1.5.3 MÉTODO DE REACCIÓN POR COMBUSTIÓN	36
1.6 PROCESAMIENTO CERÁMICO	39
1.7 SINTERIZACIÓN	39
1.8 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	43
1.8.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER	43

	1.8.1.1 PRINCIPIOS FISICOS DE LA ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	44
	1.8.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X	45
	1.8.3 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISIÓN, DE BARRIDO Y ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)	47
	1.8.4 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA	51
	1.8.5 ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER	55
2.0	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	59
2.1	SINTESIS DE LOS POLVOS CERÁMICOS	60
	2.1.1 MÉTODO PRECURSOR POLIMERICO (PECHINI)	61
	2.1.2 MÉTODO REACCIÓN POR COMBUSTIÓN	63
2.2	CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MICROESTRUCTURAL DE POLVOS CERÁMICOS DEL SISTEMA $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$	65
	2.2.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS CERÁMICOS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	65
	2.2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X	67
	2.2.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN	68
	2.2.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	69
2.3	PROCESAMIENTO DE LOS POLVOS CERÁMICOS	70
	2.3.1 ELABORACIÓN Y DENSIFICACIÓN DE LAS PASTILLAS	70
	2.3.2 MEDIDAS DE DENSIDAD	72
2.4	CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA	73
2.5	CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA	74
3.0	MÉTODO PECHINI: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN	75
3.1	CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS OBTENIDOS POR EL MÉTODO PECHINI	76
	3.1.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	76

	3.1.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X	81
	3.1.3 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISIÓN (MET)	83
	3.1.4 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (MEB)	83
4.0	MÉTODO DE REACCION POR COMBUSTIÓN: SÍNTESIS, PROCESAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN	86
4.1	CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS OBTENIDOS POR EL MÉTODO DE REACCIÓN POR COMBUSTIÓN	87
	4.1.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	87
	4.1.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X	93
	4.1.3 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISIÓN (MET)	97
	4.1.4 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (MEB)	98
4.2	PROCESAMIENTO DE POLVOS CERÁMICOS	100
4.3	CARACTERIZACIÓN ELECTRICA	101
4.4	CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA	106
	CONCLUSIONES	109
	REFERENCIAS	111
	ANEXO I TRABAJOS FUTUROS	117
	ANEXO II PRESENTACIÓN EN EVENTOS	118

NOTAS DE AGRADECIMIENTO

Doy gracias a Dios por permitirme ser parte de este mundo lleno de maravillas y experiencias por vivir, a la Dra. Claudia Fernanda Villaquirán por su entrega gestión y dedicación en la orientación de este trabajo, a mis padres por los esfuerzos que han podido hacer para sacarnos adelante a mí y a mis hermanos, a mis hermanos por el apoyo incondicional y colaboración, juntos hemos podido salir adelante. A mi hermosa novia Leidy por su cariño, ternura, comprensión y compañía en este proceso, al cuerpo de profesores del departamento de ingeniería física de la Universidad del Cauca por transmitirme sus conocimientos y experiencias a lo largo de mi formación profesional.

Agradecimientos especiales a:

- ❖ *INSTITUTO INTERDISCIPLINARIO DE LAS CIENCIAS
UNIVERSIDAD DEL ZULU
Dra. Lilibana Tirado.*
- ❖ *UNIDAD DE MICROSCOPIA UNIVERSIDAD DEL CAUCA
Bióloga Patricia Mosquera.*
- ❖ *UNIVERSIDADE FEDERAL DE SAO CARLOS (Brasil)
Programa em ciencia e engenharia de materiais.*
- ❖ *UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
Departament de física aplicada*
- ❖ *UNIVERSIDAD DEL TOLIMA
Dr. Modesto Fajardo Ruiz*

*"Para el logro del triunfo siempre
ha sido indispensable pasar por
la senda de los sacrificios".
Simón Bolívar.*

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.1	Posiciones atómicas de los átomos correspondientes al compuesto BiFeO_3 con simetría $R3c$.	32
Tabla 2.1	Reactivos utilizados en la síntesis de polvos cerámicos del sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ utilizando el método Pechini.	60
Tabla 2.2	Reactivos utilizados en la síntesis de polvos cerámicos del sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ utilizando el método reacción por combustión.	60
Tabla 4.1	Parámetros de red de la fase BiFeO_3 y volumen de celda unidad a diferentes concentraciones.	97
Tabla 4.2	Valores de densidad medidos experimentalmente por medio del principio de Arquímedes.	100
Tabla 4.3	Parámetros Hiperfinos de la muestra $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($x=0$)	106
Tabla 4.4	Parámetros Hiperfinos de la muestra $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($x=0.02$)	107

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Relación entre los grupos de simetría y la piezoelectricidad.	15
Figura 1.2	Efecto piezoeléctrico en cerámicas ferroeléctricas.	16
Figura 1.3	Curva de histéresis P vs E , típica para materiales ferroeléctricos. E_c es el campo coercitivo, P_s la polarización de saturación y P_r la polarización remanente.	19
Figura 1.4	Estructura cristalina tipo perovskita	20
Figura 1.5	Variación de la susceptibilidad magnética para los diferentes comportamientos magnéticos.	24
Figura 1.6	Simetría de inversión espacial e inversión temporal en materiales ferróicos. (a) en los ferromagnéticos, el momento magnético local m puede ser representado clásicamente por una carga que describe dinámicamente una órbita, como es indicado por la flecha. Una inversión espacial no produce cambio, pero la inversión temporal conmuta la órbita y así m . (b) en los ferroeléctricos, el momento dipolar local p puede ser representado por una carga puntual positiva que yace asimétricamente dentro de una celda unitaria que no tiene carga neta. Allí no hay dependencia neta del tiempo, pero la inversión espacial invierte p . (c) en los materiales multiferróicos que son simultáneamente ferromagnéticos y ferroeléctricos no poseen simetría.	29
Figura 1.7	Relación entre materiales multiferróicos y magnetoeléctricos. Ferromagnetos (ferroeléctricos) forman un subconjunto de materiales magnéticamente (eléctricamente) polarizables. La intersección (región roja) representa materiales que son multiferróicos. Acoplamiento magnetoeléctrico (región azul) es un fenómeno independiente que puede, pero no necesariamente, surgir	30

	en cualquiera de los materiales que son tanto magnéticamente y eléctricamente polarizables.	
Figura 1.8	(a) Estructura cristalina del compuesto BiFeO_3 . (b) Octaedro FeO_6 de la estructura BiFeO_3 .	33
Figura 1.9	Patrón de difracción de ratos-X del compuesto BiFeO_3 (pdf No. 86-1518).	47
Figura 1.10	Corrimiento de las pérdidas ($\text{tg}\delta$) con respecto a la permitividad real en un ferroeléctrico relaxor (PLZT).	54
Figura 1.11	Corrimiento del máximo debido al aumento de la frecuencia de medición en a) Permitividad real b) Las pérdidas ($\text{tg}\delta$) para un ferroeléctrico relaxor (PLZT) obtenido por el método de reacción en estado sólido.	55
Figura 1.12	a) Espectro Mössbauer típico del BiFeO_3 la muestra usada contenía 30% de Fe^{57} para compensar el hecho de que los átomos de bismuto absorben fuertemente la radiación gamma de 14.4keV b) espectro NMR con campo cero para el BFO c) esquema del ordenamiento cicloidal de los <i>spins</i> en el compuesto BFO.	58
Figura 2.1	Diagrama de flujo para la síntesis de polvos cerámicos del sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ dopado con vanadio por el método Pechini.	61
Figura 2.2	Horno <i>Max-thermo</i> utilizado para el tratamiento térmico de los polvos cerámicos.	63
Figura 2.3	Diagrama de flujo para la síntesis por el método de Reacción por combustión de polvos cerámicos del sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ dopado con vanadio.	64
Figura 2.4	Horno empleado para la reacción de combustión.	65
Figura 2.5	Espectrómetro de Infrarrojo (FTIR), marca Termo Nicolet IR200, utilizado en este trabajo.	66
Figura 2.6	Difractómetro marca <i>Bruker D8 Advance</i> , utilizado.	68

Figura 2.7	Microscopio electrónico de transmisión (MET), marca JEOL JEM-1200 (Unidad de Microscopia Electrónica – Unicauca), utilizado en este trabajo.	68
Figura 2.8	Microscopio electrónico de barrido, marca Phillips modelo XL30-FEG (Universidade Federal de Sao Carlos, Brasil)	70
Figura 2.9	Horno utilizado para la sinterización de las pastillas conformadas con polvos cerámicos del sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$	71
Figura 2.10	Montaje diseñado para el cálculo de la densidad de las pastillas de polvos cerámicos mediante el Principio de Arquímedes.	73
Figura 2.11	Mecanismo espectrómetro Mössbauer	74
Figura 3.1	Espectros infrarrojo de los polvos cerámicos del sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$, para diferentes concentraciones de vanadio, sintetizados por el método Pechini.	76
Figura 3.2	Espectros infrarrojo de polvos del sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$, en la región entre 1000 cm^{-1} - 450 cm^{-1} .	77
Figura 3.3	Deconvolución de los espectros FTIR del sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ obtenidos por el método PECHINI para diferentes concentraciones de vanadio (a) $x=0.0$, (b) $x=0.02$, (c) $x=0.04$, (d) $x=0.06$, (e) $x=0.08$ y (f) $x=0.10$	79
Figura 3.4	Evolución del área integrada (A_B/A_T) de los modos vibracionales correspondientes a las bandas 764, 771, 771, 779 y 771 cm^{-1} .	80
Figura 3.5	Difractogramas de polvos cerámicos del sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$, para diferentes concentraciones de vanadio, sintetizados por el método Pechini.	82
Figura 3.6	Micrografías de transmisión de polvos cerámicos del sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ para (a) $x = 0.00$ y (b) $x= 0,02$	83
Figura 3.7	Micrografías de barrido de polvos cerámicos de BiFe_{1-x}	84

	xV_xO_3 ($X = 0.0$) diferentes aumentos (a) X50000 y (b) X100000.	
Figura 3.8	Espectroscopia de energía dispersiva obtenida para polvos cerámicos de BFO sin dopaje ($x=0.0$).	84
Figura 3.9	Micrografías de barrido de polvos cerámicos del sistema $BiFe_{1-x}V_xO_3$ ($X = 0.04$) (a) X50000 y (b) X100000.	85
Figura 4.1	Espectros infrarrojo de los polvos cerámicos del sistema $BiFe_{1-x}V_xO_3$, para diferentes concentraciones de vanadio, sintetizados por el método de reacción por combustión.	87
Figura 4.2	Espectros infrarrojo de polvos del sistema $BiFe_{1-x}V_xO_3$ obtenidos por el método de reacción por combustión, en la región entre 1000 cm^{-1} - 450 cm^{-1} .	89
Figura 4.3	Deconvolución de los espectros FTIR del sistema $BiFe_{1-x}V_xO_3$ obtenidos por el método de reacción por combustión.	90
Figura 4.4	Evolución del área integrada (A_B/A_T) de los modos vibracionales correspondientes a las bandas 771, 787, 764, 771 y 764 cm^{-1} correspondientes a los espectros IR.	93
Figura 4.5	Difractogramas de los polvos cerámicos del sistema $BiFe_{1-x}V_xO_3$, para diferentes concentraciones de vanadio, sintetizados por el método de reacción por combustión.	94
Figura 4.6	Espectro de rayos-x del compuesto $BiFe_{1-x}V_xO_3$ ($x=0.0$) sintetizado por a) Método de reacción por combustión b) Método Pechini.	95
Figura 4.7	Interfaz grafica de usuario programa <i>CHEKCELL</i> ..	96
Figura 4.8	Microscopia electrónica de transmisión del sistema $BiFe_{1-x}V_xO_3$ para: (a) $x=0.00$, (b) $x=0.02$, (c) $x=0.04$ (X65000) y (d) $x=0.04$ (X120000).	97
Figura 4.9	Microscopia electrónica de barrido del sistema $BiFeO_3$ sin dopaje con dos aumentos diferentes (a) X50000 y	99

	(b) X100000	
Figura 4.10	Microscopia electrónica de barrido del sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ para $x=0.04$ con aumentos de (a) X50000 y (b) X100000.	99
Figura 4.11	Espectroscopia de energía dispersiva obtenida para polvos cerámicos de BFO sin dopaje ($x=0.0$).	100
Figura 4.12	Pastillas fabricadas para la caracterización eléctrica.	101
Figura 4.13	Constante dieléctrica vs temperatura (a, c, e) y pérdidas dieléctricas (b, d, f) para el $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.02, 0.04$)	103
Figura 4.14	Constante dieléctrica vs temperatura en un ciclo de calentamiento-enfriamiento para el $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.02$)	105
Figura 4.15	Espectro Mössbauer obtenido del sistema el $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($x=0.0$)	106
Figura 4.16	Espectro Mössbauer obtenido del sistema el $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($x=0.02$)	107

RESUMEN

Ya que las propiedades del material cerámico dependen fuertemente de las características del polvo de partida, en este trabajo se analizó la influencia de los métodos de síntesis Pechini y reacción por combustión en las características estructurales y microestructurales del sistema multiferróico $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$.

Existen muy pocos materiales multiferróicos en forma natural como sintetizados en un laboratorio. Un material representativo de los materiales multiferróicos es la ferrita de bismuto, BiFeO_3 (BFO); el problema principal de este sistema es la dificultad de su obtención en forma monofásica por métodos convencionales. Una de las opciones para eliminar la presencia de fases secundarias es su dopaje con cationes que sustituyan los sitios A y B de la estructura y a su vez, favorezca sus propiedades físicas.

La espectroscopia infrarroja y la difracción de rayos-X permitieron concluir sobre qué método de síntesis favorece la obtención del $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ con menor cantidad de fases secundarias y sobre la influencia de la inclusión de vanadio en la estructura cristalina del polvo cerámico sintetizado. La microscopia electrónica de barrido y transmisión permitieron determinar la morfología y el tamaño de partícula. La medida de constante dieléctrica permitió observar las anomalías presentes y el efecto que produce el vanadio en el comportamiento eléctrico del material y por último la espectroscopia Mössbauer permitió concluir sobre las características magnéticas del material.

INTRODUCCIÓN

La naciente ciencia de la nanotecnología tiene sus pilares en la investigación básica multidisciplinaria. Para lograr compuestos con propiedades novedosas, es necesario conjugar algunas que no existen de forma natural; éste es el caso de los materiales multiferróicos magnetoeléctricos. Recientemente ha habido un gran interés por desarrollar materiales multifuncionales, en los cuales una o más propiedades se combinan en un mismo compuesto; este es el caso de los compuestos multiferróicos, los cuales presentan simultáneamente en una sola fase ordenamiento ferromagnético, ferroeléctrico y/o ferroelástico. El acoplamiento entre las características ferroeléctrica y magnética en un mismo material puede dar lugar al efecto magnetoeléctrico, en el cual la dirección de la magnetización puede ser cambiada por un campo eléctrico aplicado y viceversa. Un problema importante reside en el hecho de que se conocen muy pocos materiales magnetoeléctricos, entre ellos el BiFeO_3 (BFO).

En los últimos años se ha enfocado gran atención en la ferrita de bismuto (BFO), por presentar la coexistencia de propiedades ferroeléctricas y antiferromagnéticas a temperatura ambiente. Sus temperaturas de transición de fase son altas ($T_N = 370^\circ\text{C}$ y $T_C = 810^\circ\text{C}$), lo que hace a este material muy atractivo desde el punto de vista de su aplicación [1].

Por lo general, las cerámicas de BFO presentan baja resistividad, altas corrientes de fuga y altos valores de campo coercitivo, lo que hace muy difícil alcanzar la saturación en las curvas de histéresis, problema causado principalmente por la presencia de Fe^{2+} y vacancias de oxígeno [2]. Cerámicas de BFO con fase pura son muy difíciles de sintetizar y en trabajos desarrollados por investigadores ha

sido reportada la presencia de fases como Bi_2O_3 , $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ y $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ debido a la cinética de la formación de fase [2].

Con el fin de favorecer las propiedades eléctricas, preservando el ordenamiento magnético, muchos investigadores adoptaron la estrategia de dopar el BFO con diferentes iones de valencia +3 en los sitios A, B o en ambos [3], lo que ha logrado reducir la densidad de corriente y mejorar las propiedades ferroeléctricas. Se espera que estas sustituciones también permitan obtener la temperatura de transición en el rango de la temperatura ambiente.

La síntesis de polvos es el corazón de los nuevos descubrimientos en la tecnología de polvos. Los nuevos e innovadores materiales para aplicaciones biomédicas, cerámicas compuestas de nano-granos, nano-compuestos, no aparecen en catálogos de productos químicos; ellos tienen que ser descubiertos. Existen métodos de síntesis de polvos muy versátiles que permiten un cierto grado de control sobre tamaño, forma, fase cristalina y composición química, como por ejemplo los métodos de síntesis Pechini y reacción por combustión, utilizados en este trabajo de investigación.

La síntesis por combustión es un método eficaz y de bajo costo para la producción de diversos materiales de utilidad industrial por lo que se ha convertido en un método muy popular para la preparación de nanomateriales. Recientemente se han realizado una serie de importantes avances en el campo de la nanotecnología, en particular, para el desarrollo de nuevos catalizadores y nano-transportadores con mejores propiedades que las obtenidas por los métodos tradicionales [4]. La extensa investigación llevada a cabo en los últimos cinco años ha hecho hincapié en las capacidades del método para la mejora de materiales, ahorro energético y protección del medio ambiente [4].

En el método Pechini se parte de una solución que presenta homogeneidad a nivel molecular, dando la posibilidad de lograr la síntesis en forma rápida y obteniendo tamaño de partícula nanométrico. La idea general del método es redistribuir uniformemente los cationes a nivel atómico a través de la estructura polimérica.

En este trabajo se analiza la influencia de estos dos métodos de síntesis sobre las características de los polvos cerámicos del sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ con $x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ y 0.10 . Estas características fueron determinadas por espectroscopia infrarroja, difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido y transmisión, impedancia compleja, espectroscopia Mössbauer y se analizó la influencia de la sustitución del hierro por vanadio sobre las características estructurales, microestructurales y eléctricas.

Para una mejor comprensión del desarrollo de la investigación, en el capítulo 1, Marco Teórico, se abordan conceptos de materiales ferroeléctricos, magnéticos, magnetoeléctricos y se hace una revisión de la estructura perovskita que es la que presenta el sistema en estudio. Adicionalmente, son presentados los métodos de síntesis, procesamiento y caracterización utilizados en este trabajo. En el capítulo 2, se listan los materiales usados como precursores, se discute la metodología seguida en los procesos de síntesis y procesamiento de los polvos cerámicos, se analizan también los parámetros tenidos en cuenta en la densificación de las muestras cerámicas; también se describen los procesos seguidos para la caracterización de los polvos y las muestras cerámicas. En los capítulos 3 y 4, se presentan los resultados de la síntesis de polvos cerámicos, por los dos métodos empleados, caracterización, procesamiento y densificación de las muestras que presentaron la fase de interés. Al final del contenido se presentan las conclusiones, en el anexo I los trabajos futuros y en el anexo II los eventos en los que ha sido socializado el trabajo realizado y finalmente las referencias.



Capítulo 1

FUNDAMENTO TEÓRICO

1.1 MATERIALES CERÁMICOS

1.1.1 Definición, importancia histórica y tecnológica

En general, todos los materiales en estado sólido, considerando sus propiedades, pueden ser agrupados en diferentes categorías: metales, polímeros, semiconductores, biomateriales, materiales compuestos, vidrios y cerámicos; en este último grupo, predominan los enlaces entre elementos metálicos y no metálicos. Dependiendo de la disposición de las celdas unidad que conforman el material, los cerámicos se presentan en forma de monocristales o policristales. Los monocristales se caracterizan por presentar un ordenamiento estructural de largo alcance y bien orientado, pudiendo alcanzar los centímetros. Los materiales cerámicos policristalinos presentan granos (del orden de 0,1 a 100 μm) agregados de manera totalmente aleatoria. Debido a esa aleatoriedad, en general, las cerámicas presentan propiedades macroscópicas isotrópicas.

A pesar de toda su utilidad prestada al ser humano a lo largo de su historia, los materiales cerámicos comenzaron a tener importancia para la ciencia y la tecnología, apenas, a partir del último siglo. La razón del atraso en el estudio profundo de estos materiales puede ser acreditada al desconocimiento de la estructura atómica, disposición de los átomos en los materiales que conforman la estructura cristalina, enlaces presentes y cómo todo lo anterior influye en las propiedades macroscópicas que estos presentan; adicional a esto, el diseño de equipos de caracterización de materiales más sofisticados ha permitido profundizar en el conocimiento de los materiales en general.

De la misma forma que la demanda de nuevas y mejores propiedades ha conducido al desarrollo de nuevos materiales, la disponibilidad de esos nuevos

materiales ha conducido a nuevos usos basados en sus propiedades exclusivas. En particular, existe una clase de materiales cerámicos denominados ferroeléctricos que son ampliamente utilizados en la industria electro-electrónica por presentar innumerables aplicaciones prácticas, tales como sensores y actuadores, debido a sus excelentes propiedades físicas, las cuales despiertan el interés tecnológico [5]. Un sensor convierte un parámetro físico, como: temperatura, intensidad luminosa, distancia, aceleración, inclinación, desplazamiento, presión, fuerza, torsión, humedad, pH, etc. en una salida eléctrica y un actuador convierte energía eléctrica en una salida física de carácter mecánico, a su vez, el sensor está siempre en contacto con la variable a medir o a controlar. Los materiales mono y policristalinos que presentan comportamiento ferroeléctrico son usados en un gran número de aplicaciones, tanto en la industria electrónica como en la óptica [6,7].

1.1.2 Materiales piezoeléctricos

La piezoelectricidad fue descubierta en 1880 por Jacques y Pierre Curie durante un estudio sistemático del efecto de la presión en la generación de carga eléctrica sobre cristales como el cuarzo, blenda de zinc y turmalina. El sufijo “*piezo*”, se deriva del griego que significa “prensa (presión)”; por tanto, la piezoelectricidad es la generación de electricidad como resultado de una presión mecánica. Se define la piezoelectricidad como “la polarización eléctrica producida por la tensión mecánica en cristales que pertenecen a ciertas clases, la polarización es proporcional a la tensión y cambia de signo con ella” [8].

La comprensión del concepto de la piezoelectricidad en sólidos comienza con el conocimiento de la estructura interna de los materiales; considerando un único cristal, este cristalito tiene una composición química definida y está compuesto por iones (átomos con carga positiva o negativa) que ocupan posiciones determinadas

en una relación de repetición específica el uno al otro, formando una red cristalina. La unidad más pequeña de repetición de la red se llama celda unitaria y la simetría específica que posee esta celda es la que determina la existencia de piezoelectricidad en el cristal.

Los elementos de simetría tenidos en cuenta por los cristalógrafos para definir la simetría alrededor de un punto en el espacio, son: (1) un centro de simetría, (2) ejes de rotación, (3) plano espejo, y (4) combinaciones de estos. Todos los cristales se pueden dividir en 32 clases diferentes o grupos puntuales, que utilizan estos elementos de simetría, así como se muestra en la figura 1.1. Estos 32 grupos son subdivisiones de los siete sistemas cristalinos básicos, triclinico, monoclinico, ortorrómbico, tetragonal, romboédrico (trigonal), hexagonal y cúbico. De los 32 grupos, 21 de ellos son **no centro-simétricos** (condición necesaria para la existencia de piezoelectricidad) y 20 de ellos son piezoeléctricos.

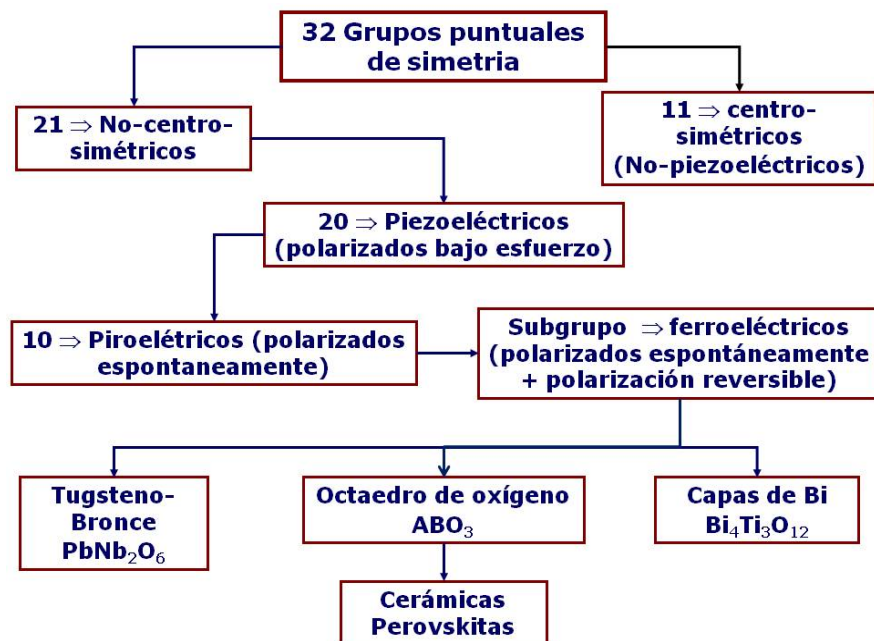


Figura 1.1 Relación entre los grupos de simetría y la piezoelectricidad.

Todos los materiales ferroeléctricos son piezoelectricos, pero lo inverso no se cumple. Generalmente en los cristales piezoelectricos y en las cerámicas ferroeléctricas en particular, operan dos efectos. El efecto directo (generador) se identifica como el fenómeno por el cual la carga eléctrica (polarización) se genera a partir de una deformación mecánica, mientras que el efecto contrario (motor) se asocia con el movimiento mecánico generado por la aplicación de un campo eléctrico, ambos efectos se ilustran en la figura 1.2.

Las ecuaciones básicas que describen estos dos efectos en lo que se refiere a las propiedades eléctricas y elásticas son [8]:

$$D = dE + \epsilon^T E \quad (\text{generador}) \quad (1)$$

$$S = dE + s^E T \quad (\text{motor}) \quad (2)$$

Donde D es el desplazamiento dieléctrico (considerado igual a la polarización), T la tensión, E el campo eléctrico, S la deformación, d un coeficiente piezoelectrico, s el inverso al módulo de elasticidad y ϵ la constante dieléctrica (permitividad).

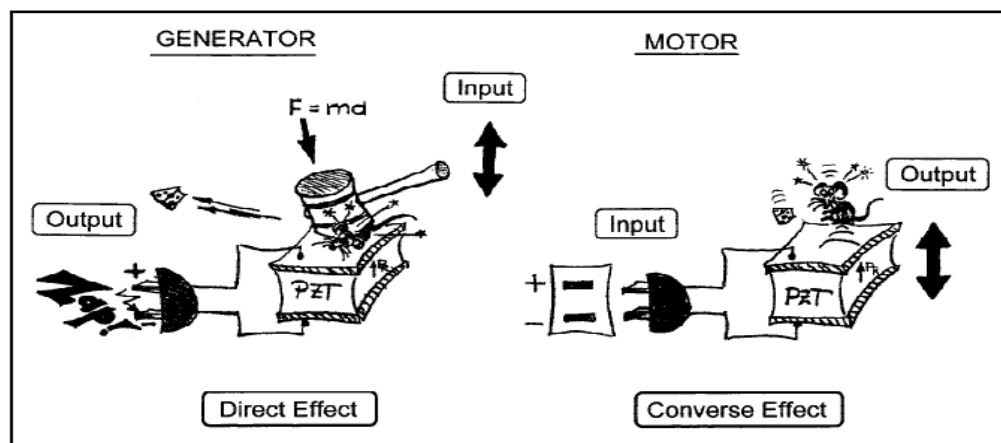


Figura 1.2 Efecto piezoelectrico en cerámicas ferroeléctricas.

Los superíndices indican la cantidad que permanece constante: en el caso de ϵ^T , la tensión se mantiene constante, lo cual significa que el elemento piezoeléctrico está mecánicamente sin contracción, y en el caso de s^E , el campo eléctrico se mantiene constante, lo que significa que los electrodos en el elemento están en cortocircuito. Las ecuaciones (1) y (2), en forma matricial, describen un conjunto de ecuaciones que relacionan estas propiedades a lo largo de las diferentes orientaciones del cristal [9,10,11]. Se debe tener en cuenta que las ecuaciones (1) y (2) hacen referencia a ciertas propiedades, como el desplazamiento eléctrico (polarización), la tensión eléctrica y mecánica del material. Materiales con altos valores de coeficiente d son usados para la fabricación de sensores de movimiento o vibración, tales como sonares y sirenas [8].

1.1.3 Materiales cerámicos ferroeléctricos

Se llama ferroelectricidad a la capacidad que tienen ciertos materiales de retener información de carácter eléctrico en su estructura cristalina sin necesidad de estar conectados a una fuente de energía. La ferroelectricidad consiste en la polarización eléctrica de estos materiales que se activa externamente por un voltaje y se mantiene cuando se le retira ese voltaje. La ferroelectricidad aparece debido a una distorsión en la red cristalina; este fenómeno fue observado por primera vez en la sal de *Rochelle* en 1921. Desde entonces se ha observado en otro tipo de materiales destacando el descubrimiento de ferroelectricidad en materiales con una estructura perovskita tipo titanato de bario.

Los materiales ferroeléctricos presentan un momento dipolar espontáneo, es decir, que incluso en ausencia de campo eléctrico aplicado, los centros de carga de los aniones y cationes no coinciden, y además su polarización es reversible por la aplicación de un campo eléctrico externo. Los fenómenos asociados a la

ferroelectricidad son, de hecho, completamente análogos a los fenómenos ferromagnéticos: el material está estructurado en dominios (*de Weiss*) con direcciones de polarización definidas, y existe una temperatura (temperatura de Curie) por encima de la cual el material deja de ser ferroeléctrico.

Una característica fundamental de estos materiales es su curva de histéresis ferroeléctrica representada en la figura 1.3. La curva de histéresis de la polarización, P , del material en función de un campo eléctrico externo oscilante (ac) puede caracterizar si el material es ferroeléctrico. La figura 1.3 presenta una curva de histéresis típica para un material ferroeléctrico a temperatura por debajo de la temperatura crítica ($T < T_c$) [12]. Como los dipolos eléctricos en ferroeléctricos se orientan en la misma dirección en regiones denominadas “dominios ferroeléctricos”, para la minimización de la energía libre del sistema, la aplicación del campo eléctrico externo induce a la orientación de los dominios ferroeléctricos hasta la saturación (puntos C y G de la figura 1.3). Cuando el campo eléctrico es removido, los dominios ferroeléctricos conservan una orientación dando al material una polarización macroscópica remanente, P_r , (puntos D y H). Para desordenar la orientación de los dominios ferroeléctricos, es necesaria la aplicación de un campo eléctrico de intensidad igual a E_c , denominado campo coercitivo, con sentido contrario al de polarización, volviéndola nula.

El ciclo de histéresis es una representación gráfica de los diferentes estados por los que pasa el material ferroeléctrico a lo largo del ciclo de trabajo. Cuando $E=0$, se observa que aún existe una cierta polarización $P=P_r$ que recibe el nombre de polarización remanente y constituye el estado de polarización permanente de la muestra. Cuando $E=E_c$ que se denomina campo coercitivo, la polarización $P=0$.

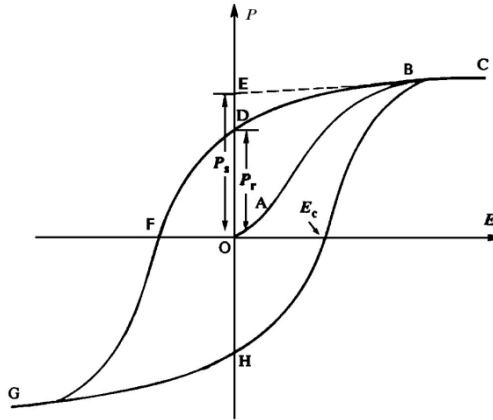


Figura 1.3 Curva de histéresis P vs E , típica para materiales ferroeléctricos. E_c es el campo coercitivo, P_s la polarización de saturación y P_r la polarización remanente [12].

Si la intensidad del campo E varía, el material ferroeléctrico describe dentro del plano P - E una gráfica tal que los valores que se obtienen aumentando E no coinciden con los obtenidos al hacer disminuir E . Si se parte de un punto situado en la curva de histéresis, y se vuelve a dicho punto recorriendo un ciclo, nos encontraremos en la situación inicial, pero se ha disipado una energía que es proporcional al área encerrada bajo la curva P - E . Esta energía perdida se denomina “pérdida por histéresis”.

Por lo anterior, los materiales ferroeléctricos, generalmente cerámicos, se usan masivamente en la fabricación de memorias portátiles USB o *pendrives*, condensadores, detectores de infrarrojo, generación y detección de ultrasonidos, etc. De este grupo, se destaca las memorias ferroeléctricas, dispositivos en los cuales el material ferroeléctrico se puede polarizar mediante pulsos eléctricos y puede guardar información de carácter eléctrica, puesto que la polarización persiste en ausencia de campo eléctrico.

1.1.4 Estructura Perovskita

Muchos compuestos ternarios de fórmula ABO_3 para los cuales los cationes A y B difieren considerablemente en tamaño, cristalizan en la estructura perovskita tal como se observa en la figura 1.4. Esta estructura puede ser considerada derivada de la FCC, en la cual el catión de mayor tamaño (A) y el oxígeno forman juntos la red FCC. El catión menor, B, ocupa los sitios octaédricos en este arreglo FCC y sólo tiene oxígenos como primeros vecinos. Si el cristal presenta una estructura perovskita cúbica, será centro-simétrico y no presentará polarización permanente. En la fase ferroeléctrica, la estructura cúbica experimenta una distorsión en su red generada por el desplazamiento de los iones respecto de las posiciones que ocupan en la estructura cúbica y esto implica que exista una polarización neta en el material.

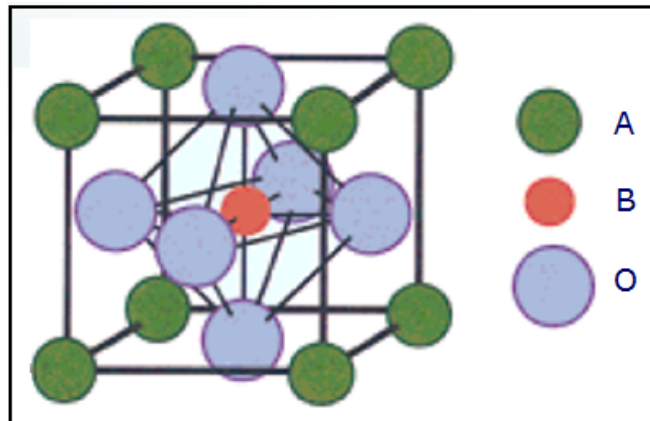


Figura 1.4 Estructura cristalina tipo perovskita

La familia de las perovskitas incluye muchos titanatos usados en aplicaciones como electrocerámicos, tales como el $BaTiO_3$, el $CaTiO_3$ (mineral perovskita), el $SrTiO_3$ y el $PbTiO_3$; zirconatos tales como el $PbZrO_3$, el $BaZrO_3$ y un número de otros compuestos incluidos el $LaGaO_3$, el $LaAlO_3$ y el $KNbO_3$. También es una

unidad estructural parcial en algunas estructuras más complejas, tales como los cupratos superconductores [13].

En casi todos los casos, la propiedad de interés es derivada de la polarización espontánea o de la polarización creada por un campo eléctrico, de las formas no cúbicas. La existencia de un dipolo eléctrico permanente permite el acoplamiento entre el campo eléctrico aplicado y las propiedades dieléctricas, mecánicas, ópticas del cristal. Durante la transformación cúbica-tetragonal, la inestabilidad del ion titanio central, hace que por la aplicación de un campo eléctrico externo, este se desplace fácilmente en una de las seis direcciones [001], consiguiéndose así la "polarización" del material. En algunas aplicaciones de las perovskitas, como capacitores, la orientación de una inminente polarización, conduce a una constante dieléctrica efectiva, inusualmente alta. Esta transformación también está acompañada por un cambio en las dimensiones del cristal. El acoplamiento entre las dimensiones del cristal y el campo aplicado es el origen del efecto piezoeléctrico, útil en aplicaciones electromecánicas, donde la energía eléctrica se convierte en energía mecánica, y viceversa [13].

El empaquetamiento de la estructura perovskita viene caracterizado por **el factor de tolerancia t** , el cual está definido por la siguiente ecuación [14]:

$$t = \left(\frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \right) \quad (3)$$

Donde R_A , R_B y R_O son los radios iónicos de los iones A, B y O respectivamente. Cuando $t = 1$, se dice que el empaquetamiento es "ideal". Cuando $t > 1$ existe un largo espaciado para los iones B, por consiguiente este ion puede "moverse" dentro de su octaedro. En general, la estabilidad de la estructura perovskita requiere que t se encuentre entre 0.9 y 1.1 esto es $0.9 < t < 1.1$; además del radio

iónico, existen otros factores como la polarizabilidad y el carácter de enlace que deben ser tenidos en cuenta.

1.2 Materiales magnéticos

En todas las sustancias sin importar su estado de agregación, ocurren efectos magnéticos débiles, pero la mayor proximidad de los átomos en los sólidos puede dar lugar a efectos cooperativos más fuertes. Si la interacción es tal que el magnetismo de los átomos está alineado, se produce un efecto magnético muy fuerte conocido como ferromagnetismo. También hay otros efectos que conducen a la anulación total (antiferromagnetismo) o parcial (ferrimagnetismo) del magnetismo de diferentes átomos. El ferro y ferrimagnetismo tienen muchas aplicaciones comerciales, desde agujas de brújula e imanes para reloj hasta cintas de audio y vídeo y dispositivos de memoria para computadores. Los principales efectos magnéticos débiles son el diamagnetismo y el paramagnetismo. Éstos se distinguen por el signo de la susceptibilidad magnética; las sustancias diamagnéticas tienen susceptibilidad negativa y son repelidas por un campo magnético aplicado, mientras que las sustancias paramagnéticas tienen susceptibilidades positivas y son atraídas por un campo aplicado.

1.2.1 Susceptibilidad magnética

Un campo magnético produce líneas de fuerza que penetran el medio al cual se aplica el campo. La densidad de estas líneas de fuerza se denomina densidad de flujo magnético, \vec{B} , En el vacío, el campo magnético, \vec{H} , y la densidad de flujo magnético se relacionan a través de la permeabilidad del vacío, μ_0 [15].

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \quad (4)$$

Sin embargo, si un material magnético se coloca en un campo, puede aumentar o disminuir la densidad del flujo. Los materiales diamagnéticos reducen la densidad de las líneas de fuerza y en los paramagnéticos aumentan la densidad del flujo. El campo generado en la muestra por el campo aplicado se llama magnetización (\vec{M}). La densidad de flujo magnético viene dada por la ecuación:

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (5)$$

La magnetización se analiza usualmente en términos de la susceptibilidad magnética, χ , donde $\chi = M/H$.

El diamagnetismo está presente en todas las sustancias, pero es tan débil que no se observa normalmente si están presentes otros efectos. Se produce por la circulación de los electrones en un átomo o una molécula. Los átomos o moléculas con capas completas de electrones son diamagnéticos. Por otro lado, los electrones no apareados dan lugar al paramagnetismo. La conducta paramagnética simple se encuentra en sustancias como el oxígeno líquido o complejos de metales de transición en los cuales los electrones no apareados de los diferentes centros están aislados entre sí. En presencia de un campo magnético, los momentos magnéticos de los diferentes centros tienden a alinearse con el campo y por tanto, entre sí, pero esto se opone al efecto aleatorio de la energía térmica y en ausencia de un campo, los electrones no apareados de los diferentes centros se alinearán aleatoriamente. La interacción del campo aplicado y la aleatoriedad térmica da lugar a la dependencia con respecto a la temperatura descrita por la ley de Curie [16].

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (6)$$

Donde χ es la susceptibilidad magnética, C es una constante conocida como constante de Curie y T es la temperatura absoluta.

Se observan diferentes dependencias de temperatura cuando hay conducta cooperativa. El cambio entre una conducta independiente y una cooperativa está asociado a una temperatura característica; en el caso del ferromagnetismo, la ley de Curie se convierte en la ley de Curie-Weiss.

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad (7)$$

Donde T_C es la temperatura de Curie. Para el antiferromagnetismo, la dependencia respecto a la temperatura tiene la forma

$$\chi = \frac{C}{T + T_N} \quad (8)$$

Donde T_N es la temperatura de Néel. Estas conductas se ilustran en la figura 1.5.

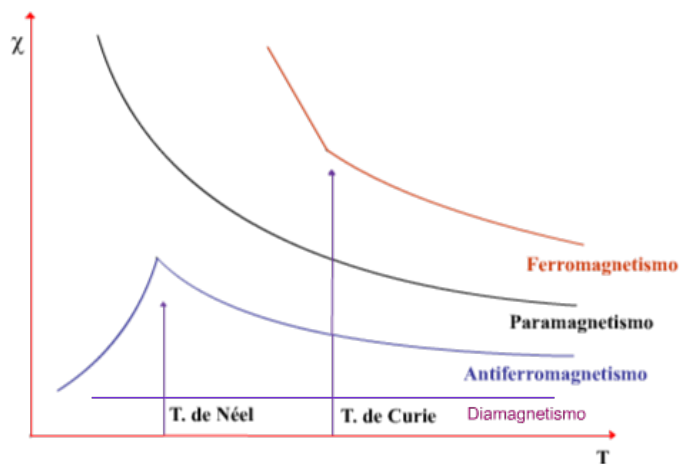


Figura 1.5. Variación de la susceptibilidad magnética para los diferentes comportamientos magnéticos.

El ferrimagnetismo tiene una forma más complicada de dependencia con la temperatura, pues los iones en diferentes sitios tienen diferentes temperaturas características.

1.2.2 Paramagnetismo

Para algunos materiales sólidos, cada átomo posee un dipolo permanente debido a la cancelación incompleta de los momentos causados por la rotación del electrón y su órbita. Cuando no existe un campo magnético externo las orientaciones de los momentos magnéticos de los átomos son aleatorias y el material no posee magnetismo macroscópico neto.

Los dipolos atómicos pueden rotar libremente, y el paramagnetismo resulta cuando los dipolos se alinean, por rotación, con un campo externo. Los materiales diamagnéticos y paramagnéticos se consideran materiales no magnéticos, porque sólo presentan magnetismo en presencia de un campo externo. Las características esenciales del paramagnetismo son:

- ✓ Los materiales paramagnéticos se magnetizan débilmente en el **mismo** sentido que el campo magnético aplicado.
- ✓ La susceptibilidad magnética es positiva y pequeña y la permeabilidad relativa es ligeramente mayor que 1.
- ✓ La intensidad de la respuesta es muy pequeña y los efectos son prácticamente imposibles de detectar excepto a temperaturas extremadamente bajas o campos aplicados muy intensos.

Distintas variantes del paramagnetismo en función de la estructura cristalina del material inducen interacciones magnéticas entre átomos vecinos.

1.2.3 Ferromagnetismo

En los materiales ferromagnéticos los momentos magnéticos individuales de grandes grupos de átomos o moléculas se mantienen alineados entre sí debido a un fuerte acoplamiento, aún en ausencia de campo exterior. Estos grupos se denominan **dominios**, y actúan como un pequeño imán permanente. Los dominios tienen tamaños entre 10^{-12} y 10^{-8} m³ y contienen entre 10^{21} y 10^{27} átomos; los dominios se forman para minimizar la energía magnética entre ellos. En ausencia de campo aplicado, los dominios tienen sus momentos magnéticos netos distribuidos al azar. Cuando se aplica un campo exterior, los dominios tienden a alinearse con el campo. Este alineamiento puede permanecer en casos de acoplamiento muy fuerte cuando se retira el campo, creando un **imán permanente**. Las características esenciales del ferromagnetismo son:

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

La agitación térmica tiende a desalinearse los dominios. A temperatura ambiente, la energía térmica no es en general suficiente para desmagnetizar un material magnetizado. Sin embargo, por encima de una cierta temperatura, llamada **temperatura de Curie**, el material se vuelve paramagnético debido a que los efectos térmicos de desorden son mayores que los efectos de alineamiento de la

interacción magnética entre dominios. Una forma de desmagnetizar un material ferromagnético es entonces calentarlo por encima de esta temperatura.

1.2.4 Antiferromagnetismo

El antiferromagnetismo es el ordenamiento magnético de todos los momentos magnéticos de una muestra en la misma dirección pero en sentido inverso (por pares, o de una subred frente a otra). La interacción antiferromagnética es la interacción magnética que hace que los momentos magnéticos tiendan a disponerse en la misma dirección y en sentido inverso, cancelándose si tienen el mismo valor absoluto.

Como el ferromagnetismo, la interacción antiferromagnética se destruye a alta temperatura por efecto de la entropía. La temperatura por encima de la cual no se aprecia el antiferromagnetismo se conoce como temperatura de Neel T_N , Por encima de T_N los compuestos son típicamente paramagnéticos.

Generalmente, los antiferromagnetos están divididos en dominios magnéticos. En cada uno de estos dominios, todos los momentos magnéticos están alineados. En las fronteras entre dominios hay cierta energía potencial, pero la formación de dominios está compensada por la ganancia en entropía. Al someter un material antiferromagnético a un campo magnético intenso, algunos de los momentos magnéticos se alinean paralelamente con él, aún a costa de alinearse también paralelo a sus vecinos (superando la interacción antiferromagnética). Generalmente, se requiere un campo magnético muy intenso para conseguir alinear todos los momentos magnéticos de la muestra.

1.3 Materiales Multiferróicos

El término multiferroico usualmente se usa para describir materiales que presentan dos de tres propiedades ferróicas (ferromagnetismo, ferroelectricidad y ferroelasticidad) que coexisten en una sola fase. Esto significa que la magnetización espontánea puede ser controlada por un campo magnético aplicado y la polarización espontánea, controlada por un campo eléctrico aplicado. Además, la capacidad de controlar cargas por la aplicación de campos magnéticos y espines por un voltaje aplicado, ofrece un grado extra de libertad. Sin embargo, esto resulta ser un grave problema, ya que estos parámetros de orden resultan ser mutuamente excluyentes [17]. Además, la presencia simultánea no es garantía de un fuerte acoplamiento, ya que los mecanismos microscópicos de la ferroelectricidad y el magnetismo son muy diferentes. Las propiedades físicas, estructurales y electrónicas en los multiferróicos se limitan a aquellos materiales donde coexisten propiedades ferromagnéticas y ferroeléctricas. Se analizarán una serie de propiedades y se discutirá la forma en que estas limitan la elección de posibles materiales.

1.3.1 Simetría

Desde el punto de vista de consideraciones de simetría, la ferroelectricidad necesita de la ruptura en su simetría espacial inversa, mientras que la simetría temporal puede ser invariante. Una distorsión estructural de la simetría es necesaria para la generación de la polarización espontánea. Por el contrario, el ferromagnetismo posee ruptura la simetría temporal e invariancia de la simetría espacial. La simetría de inversión temporal y la simetría de inversión espacial en materiales ferróicos se ilustra en la figura 1.6 [17].

Condiciones de simetría: Hasta el momento se han descubierto alrededor de 100 compuestos que muestran el efecto magnetoelectrico [18] y se cree que tienen propiedades favorables para la aplicación técnica. Sin embargo, la coexistencia de ferroelectricidad (orden en dipolos eléctricos) y el magnetismo (orden de espín) en una sola fase es extremadamente difícil.

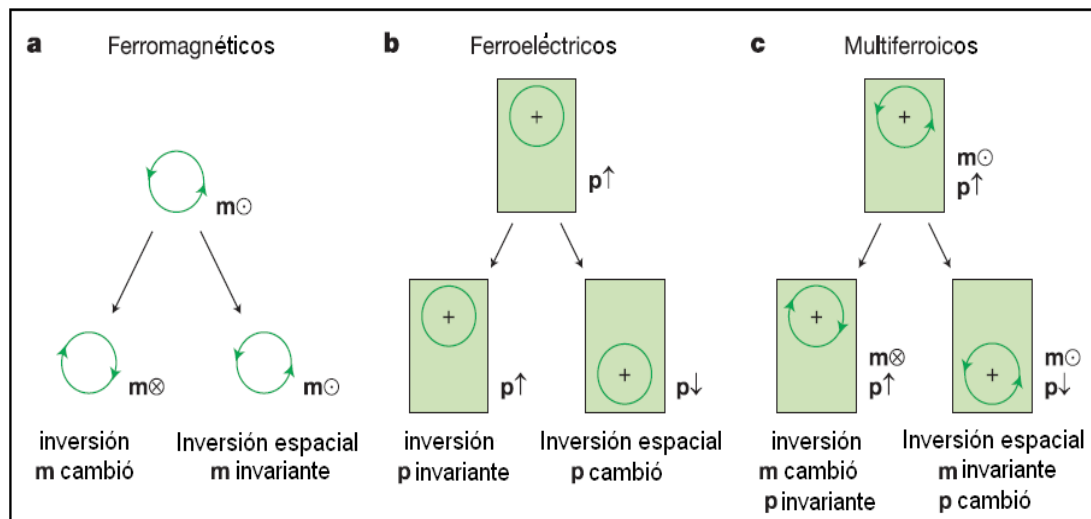


Figura 1.6 Simetría de inversión espacial e inversión temporal en materiales ferríticos. (a) en los ferromagnéticos, el momento magnético local m puede ser representado clásicamente por una carga que describe dinámicamente una órbita, como es indicado por la flecha. Una inversión espacial no produce cambio, pero la inversión temporal conmuta la órbita y así a m . (b) en los ferroeléctricos, el momento dipolar local p puede ser representado por una carga puntual positiva que yace asimétricamente dentro de una celda unitaria que no tiene carga neta. Allí no hay dependencia neta del tiempo, pero la inversión espacial invierte P (c) los materiales multiferríticos que son simultáneamente ferromagnéticos y ferroeléctricos no poseen simetría [17].

La figura 1.7 muestra la relación entre los materiales multiferríticos y magnetoelectricos. La polarización eléctrica y el campo eléctrico cambian su signo en la inversión de las coordenadas espaciales $r \rightarrow -r$ pero es invariante en el tiempo bajo la inversión $t \rightarrow -t$. En contraste, la magnetización y el campo magnético cambian su signo en la inversión temporal y permanecen invariantes

bajo inversión espacial [17]. En consecuencia, un sistema multiferróico requiere romper simultáneamente ambas simetrías. Esto es posible en los sistemas de espín-frustrado en los que se presenta una magnetización espacialmente heterogénea. En segundo lugar, el acoplamiento eficiente entre dos órdenes en sistemas multiferróicos es a menudo débil. Un acoplamiento fuerte representa la base para el control de dos órdenes, pero esto es difícil de alcanzar. Por lo tanto, el objetivo de las investigaciones es el de lograr alcanzar un acoplamiento fuerte entre estos ordenamientos de carácter multiferroico.

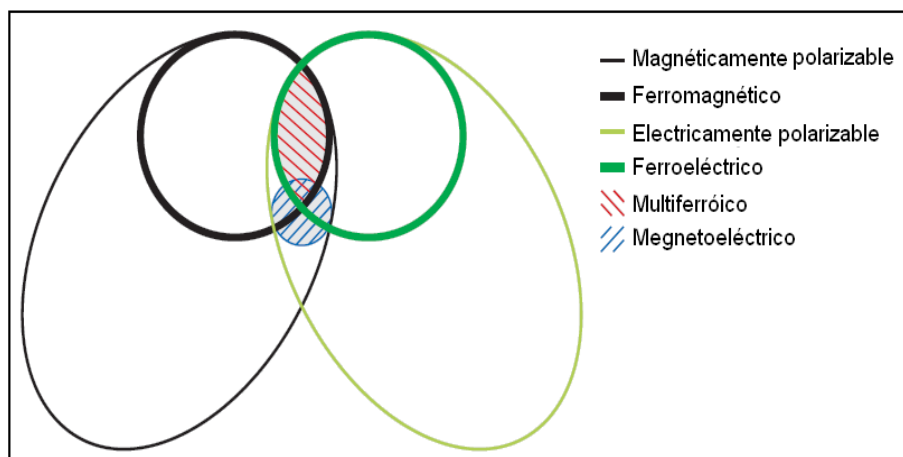


Figura 1.7. Relación entre materiales multiferróicos y magnetoeléctricos.

Ferromagnetos (ferroeléctricos) forman un subconjunto de materiales magnéticamente (eléctricamente) polarizables. La intersección (región roja) representa materiales que son multiferróicos. Acoplamiento magnetoeléctrico (región azul) es un fenómeno independiente que puede, pero no necesariamente, surgir en cualquiera de los materiales que son tanto magnéticamente y eléctricamente polarizables [17].

1.4 Generalidades del sistema BFO

El interés de estudiar el compuesto BiFeO_3 se origina en la dificultad de encontrar perovskitas magnéticas que desarrollen ferroelectricidad. Para que una estructura perovskita presente ferroelectricidad se requiere que el catión B tenga una configuración electrónica d^0 , lo que lleva a una distorsión y consecuentemente a la

aparición de un dipolo eléctrico. Para tener ordenamiento magnético se requiere una configuración electrónica d^n la cual genera momentos magnéticos localizados; por lo tanto, los fenómenos de ferroelectricidad y ferromagnetismo a través del catión B en las perovskitas son excluyentes [19]. En el BiFeO_3 y en compuestos que tengan como catión A, iones Bi^{+3} o Pb^{+2} , los electrones de la capa $6s^2$ son los responsables de la polarización observada. Además, este compuesto tiene la ventaja de presentar propiedades multiferróicas a temperatura ambiente, ya que su temperatura de transición magnética es $T_N \sim 650 \text{ K}$ y la de transición eléctrica es $T_C \sim 1100 \text{ K}$. Los valores de estas temperaturas hacen de este compuesto un candidato óptimo para desarrollar aplicaciones tecnológicas, como el almacenamiento de información, debido a la posibilidad de orientar campos magnéticos con campos eléctricos y viceversa, obteniéndose así memorias múltiples. También está la posibilidad de fabricación de transductores con piezoelectricidad modulada magnéticamente.

Sin embargo, el BFO tiene varios problemas que impiden su uso, pues presenta ordenamiento antiferromagnético y esto hace que el efecto magnetoeléctrico lineal no sea considerable. Los átomos de bismuto no son muy estables, lo que genera la formación de fases no deseadas. Algunas veces dependiendo del método de preparación, las muestras resultan conductoras lo que impide medir propiedades ferróicas.

1.4.1 Estructura cristalina

El compuesto BFO presenta una estructura perovskita cúbica distorsionada, cuyo grupo de simetría es $R3C$, con parámetros de red $a_{\text{hex}} = 5.5784 \text{ \AA}$, $c_{\text{hex}} = 13.8688 \text{ \AA}$, $\gamma = 120^\circ$ en la configuración hexagonal y $a_{\text{rh}} = 5.6343 \text{ \AA}$ y $\alpha = 59.348^\circ$ en la

configuración romboédrica [20]. Las posiciones atómicas determinadas por *Kubel* y *Schmid* [20] se presentan en la tabla 1.1.

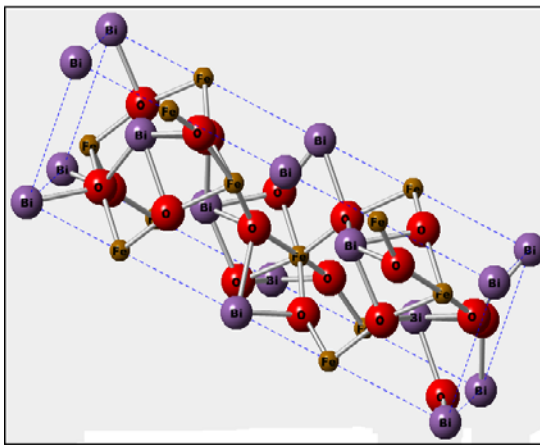
La perovskita BFO (figura 1.8) es diferente de la perovskita cúbica ideal, pues la celda unitaria romboédrica contiene dos unidades de perovskita-BFO conectadas a través de los octaedros e inclinadas un ángulo de 13.8° alrededor del eje $[111]_{rh}$ o $[001]_{hex}$. El octaedro FeO_6 está distorsionado y posee una distancia mínima entre átomos 2.71 Å y máxima de 3.015 Å, las otras distancias son intermedias. El ión de hierro está desplazado en torno a 0.134 Å, en la dirección de $[111]_{rh}$ o $[001]_{hex}$. Aparecen también dos tipos de enlace Fe-O, uno con una longitud de 1.958 Å y otro con 2.11 Å. Los átomos de bismuto están desplazados 0.54 Å, a lo largo del eje $[111]_{rh}$ o $[001]_{hex}$, generando diferencias en los desplazamientos de los enlaces Bi-O. La ferroelectricidad en este compuesto se explica debido a las diferencias en los desplazamientos de enlaces Bi-Fe a lo largo del eje $[111]_{rh}$ o $[001]_{hex}$; la interacción de súper-intercambio antiferromagnético ocurre a lo largo de las cadenas Fe-O [20]. Medidas realizadas con radiación sincrotrón [21] en este compuesto revela el mismo resultado.

Tabla 1.1. Posiciones atómicas de los átomos correspondientes al compuesto $BiFeO_3$ con simetría $R3c$ [20]

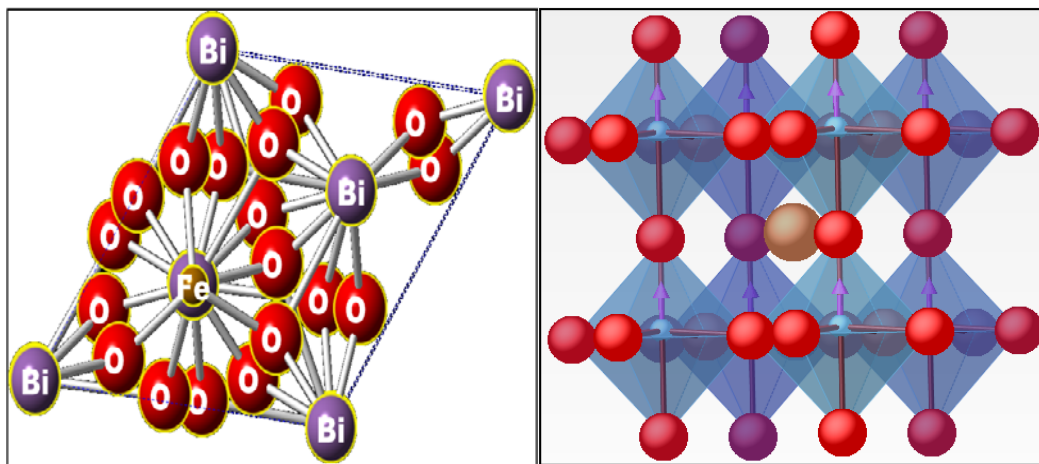
	x	y	z	Occ	Wickoff
Bi^{+3}	0	0	0	6	$6a$
Fe^{+3}	0	0	0.22077	6	$6a$
O^{-2}	0.4428	0.0187	0.952	18	$18b$

Estudios realizados por *Palewicz* y colaboradores [22], con difracción de neutrones (desde temperatura ambiente hasta 923 K) muestran que existe un valor mínimo

para el ángulo α_{rh} en torno a $T = 750\text{K}$, observaron también una rotación gradual del octaedro FeO_6 y un aumento en el ángulo de enlace Fe-O-Fe . El desplazamiento del ion Bi^{3+} , responsable de la polarización observada, disminuye con el aumento de la temperatura. Así, como una de las distancias Bi-Fe presentan un máximo en torno a $T = 550\text{K}$, los octaedros FeO_6 son desplazados con respecto al ión Bi^{3+} y son rotados de tal forma que el ángulo de enlace Fe-O-Fe aumenta [23].



(a)



(b)

Figura 1.8 (a) Estructura cristalina del compuesto BiFeO_3 . (b) Octaedro FeO_6 de la estructura BiFeO_3 [23].

Uno de los inconvenientes de este compuesto está ligado a su preparación. Como el óxido de bismuto tiene una temperatura de fusión relativamente baja (825°C), el bismuto tiene alta volatilidad, pudiendo dar origen a la formación de impurezas ricas en bismuto ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$) o deficientes en bismuto ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$) [23]. El contenido de estas fases en el compuesto generalmente no pasa del 10%, además la presencia de estas impurezas afecta de forma considerable las propiedades eléctricas y magnéticas del BFO.

Para la preparación de este compuesto se han utilizado varios métodos de síntesis [24], en este trabajo se utilizó los métodos de reacción por combustión y Pechini.

1.5 Métodos de síntesis

1.5.1 Generalidades

En la síntesis de materiales, parámetros tales como tamaño y morfología de partícula pueden determinar la aplicación tecnológica del material sintetizado. Existen diversos métodos de síntesis que favorecen una u otra característica exigida para una aplicación particular, entre ellos: Pechini, combustión, mezcla de óxidos, mecanoquímica, sol-gel, hidrotermal, precipitación controlada, etc. [25]. Algunos de los métodos son más complejos, presentando tanto ventajas como inconvenientes, haciendo necesario el estudio sistemático sobre la adecuación y ajuste de un método en particular, tanto desde el punto de vista económico, como de los resultados que ofrece.

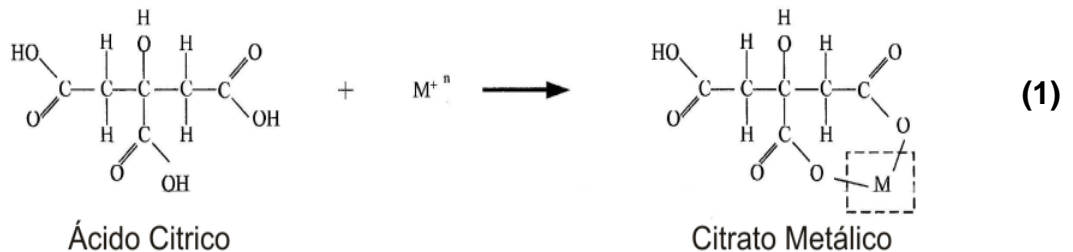
A continuación se describen dos métodos de síntesis, de los anteriormente mencionados, que serán utilizados en este trabajo para la síntesis de nuestro sistema magnetoeléctrico BFO con y sin dopaje.

1.5.2 Método precursor polimérico (Pechini)

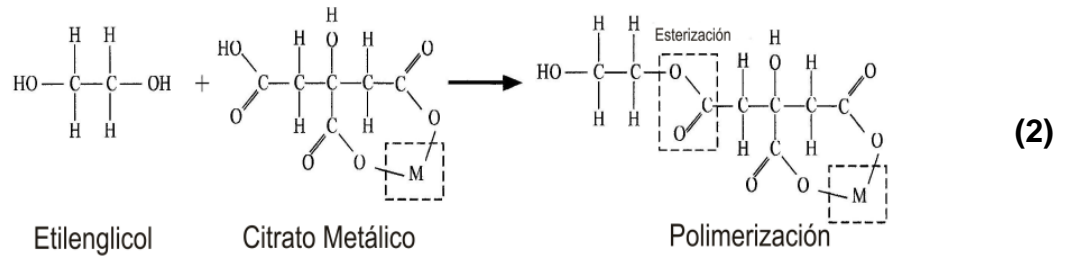
El método Pechini se realiza en un medio líquido conformado por un polialcohol y un ácido carboxílico, principalmente ácido cítrico, solución en la que son solubles un amplio rango de sales metálicas [26]. La presencia simultánea de un polialcohol y un ácido carboxílico, facilita el proceso de poliesterificación. Esta técnica está basada en la formación de complejos metálicos a partir de disoluciones concentradas de ácidos orgánicos polifuncionales, sales u óxidos de los cationes necesarios para la formación de óxidos mixtos [26].

En general, durante el método Pechini se adicionan las sales que contengan los cationes de interés, a una solución compuesta de ácido cítrico y etilenglicol en relación 4:1. Esta mezcla, en agitación continua, debe llevar a la conformación de una disolución líquida transparente. Como en el sistema se encuentran presentes cationes es posible que se conformen quelatos polibásicos, ácidos, que posteriormente, por calentamiento, experimenten polimerización dando origen a una resina viscosa [26,27].

Comúnmente, en el proceso Pechini, se utiliza una solución de ácido cítrico y etilenglicol de tal manera que la quelación del catión, que ocurre por la acción de la temperatura, se puede esquematizar de la siguiente manera [27]:



Por otro lado, la poliesterificación del citrato metálico con el etilenglicol, que también ocurre por acción de la temperatura, se puede representar así [27]:



En la práctica no se ha determinado si las reacciones (1) y (2) ocurren simultánea o secuencialmente. El calentamiento de la solución se debe realizar continuamente hasta que toda el agua y el ácido cítrico se destilen dando como resultado el polímero. Aparentemente, la presencia del grupo hidróxilo α del ácido carboxílico, en el ácido cítrico, es muy importante porque permite la reacción del ion metálico con el grupo ácido de manera completa. Si esta reacción no ocurre de manera completa se produciría la precipitación del ion metálico que no reaccionó, ocasionando segregación del metal en el sistema. La descomposición de esta resina, comúnmente amorfa, se realiza calcinándola a temperaturas inferiores a 450°C.

Con este método de síntesis se superan los problemas de segregación o precipitación preferencial en la solución, debido a la fijación de los cationes a la resina, permitiendo por lo tanto tener un mayor control de la estequiometría del compuesto que se desea sintetizar.

1.5.3 Método de reacción por combustión

En 1967, *Munir* y colaboradores [28] desarrollaron el proceso de combustión en estado sólido que comenzó a implementarse como método de síntesis alternativo a las vías tradicionales. La síntesis por combustión es un método rápido, fiable y eficaz para obtener polvos cerámicos, metálicos, vidrios y cementos. En este proceso se utiliza como fuente energética el calor liberado en la reacción a partir de los reactivos, dando lugar a un proceso autosostenido. En algunos casos es

necesario activar el proceso, ya que la entalpía de la reacción de síntesis no es suficiente para lograr que el proceso se autopropague.

La reacción por combustión se puede realizar de varias formas, una de las cuales es la adición de un combustible que pueda oxidarse con los reactivos usados en la síntesis. La elección del combustible es importante debido a que la exotermicidad de la combustión varía con el combustible, modificando con ello la energía liberada en la reacción y por tanto las características de los productos obtenidos [29]. Los combustibles más utilizados son tetraformato de triazina (TFTA, $C_4H_{16}N_6O_2$), hidrazida Maleica ($C_4H_4N_2O_2$), carbohidrazida ($CO(N_2H_3)_2$)₂, urea (CON_2H_4), glicina ($C_2H_5NO_2$) y ácido cítrico ($C_6H_8O_7H_2$) [30]. Todos estos compuestos difieren entre sí en su poder reductor y por la cantidad de gases que liberan durante la combustión, siendo estos dos factores determinantes tanto de las condiciones de reacción, como de la morfología y composición de los productos obtenidos. Otro factor importante a considerar es la naturaleza de los precursores de los cationes metálicos que intervienen en la reacción; Se suelen utilizar nitratos hidratados porque poseen un marcado carácter oxidante que ayuda a superar la barrera de energía de activación de la reacción y porque funden a bajas temperaturas garantizando con ello una mezcla homogénea a una temperatura inferior a la de la descomposición del combustible.

Los parámetros que pueden influenciar la síntesis por combustión son: la temperatura y el tiempo de reacción, forma y tipo de calentamiento, relación entre la concentración de nitratos y combustibles y los tipos de combustible usados. La forma y tipo de calentamiento utilizado en la síntesis por combustión influye significativamente en la temperatura y en el tiempo de reacción, siendo que cuando la mezcla de nitratos y combustibles es calentada de forma convencional, a través de una placa de calentamiento, existe un gradiente de calor en la mezcla formada por los nitratos y el combustible. Este gradiente hace que se genere el

inicio de la combustión en la región donde la temperatura es mayor, propagándose para los extremos donde la temperatura es menor. Cuando esta misma mezcla es sometida a calentamiento en un horno tipo mufla, el proceso es más homogéneo haciendo que la reacción se inicie casi instantáneamente en toda la mezcla. La forma del recipiente que contiene la mezcla también influirá en la reacción debido a una mayor o menor superficie de contacto con la fuente de calor.

La relación entre los nitratos y el combustible determina la temperatura inicial de ignición y autopropagación de la reacción de combustión, siendo que para mezclas estequiométricas (sumatoria de las valencias positivas igual a la sumatoria de las valencias negativas, provenientes de los nitratos y el combustible), la temperatura alcanza un máximo y el tiempo de reacción un mínimo.

Para mezclas muy ricas en combustible, no ocurre la combustión, pues el exceso de combustible hace que haya una disminución de la temperatura debido a la absorción de calor por los gases, impidiendo así la autoignición. Para mezclas muy pobres de combustible, no hay calor suficiente para que ocurra la autoignición.

Como se ha dicho anteriormente, existe una gran variedad de combustibles orgánicos que pueden ser utilizados en las reacciones de combustión. La diferencia entre los combustibles está en su poder de reducción y la cantidad de gas que generan. La sumatoria de las valencias de los diferentes combustibles son: TFTA = +28, urea = +6, hidrazina = +16 y carbohidrazina = +5 y la cantidad de gas producido por un mol de estos combustibles es: 4 moles, 15 moles, 7 moles y 6 moles respectivamente. Las diferencias entre el poder de reducción y la cantidad de gas formado para cada combustible, afectará directamente la temperatura y tiempo de combustión, el estado de aglomeración y la morfología del polvo.

1.6 Procesamiento cerámico

La compactación mecánica de polvos secos o semisecos en un molde, es uno de los métodos más ampliamente utilizados en el procesamiento cerámico. En general, la presión aplicada no es transmitida uniformemente debido a la fricción entre las partículas y entre las partículas y las paredes del molde. Las variaciones de tensión conducen a variaciones en la densidad del polvo compactado, limitando el grado de uniformidad en el empaquetamiento. Aunque las variaciones en la densidad pueden ser reducidas significativamente por el posterior prensado isostático, la compactación mecánica proporciona mucho menos control en la manipulación de la microestructura del cuerpo en verde que los métodos de colado [31].

Los aditivos poliméricos juegan un papel importante en la forma del consolidado; en muchos casos, la selección de los aditivos puede ser vital para el éxito del proceso de conformado. Los aditivos deben ser removidos del cuerpo en verde antes de la sinterización [31].

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 ocurre reducción de tamaño o remoción de poros entre partículas primarias, formación de cuellos entre partículas adyacentes, retracción del cuerpo y crecimiento de los granos [32].

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 las partículas es relativamente grande si es comparada con el 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 [32].

Si se suministra suficiente energía térmica al sistema, la tendencia será la disminución de la energía superficial. La etapa inicial comienza con el crecimiento de los cuellos; este proceso es iniciado con la formación de los contactos durante la compactación, seguido por la formación y crecimiento de los cuellos, hasta el punto en que estos comienzan a unirse disminuyendo los espacios entre las partículas, resultando en la retracción de la muestra compacta.

En la etapa intermedia son determinadas las propiedades del compacto. Se caracteriza por la forma redonda de los poros, la densificación y crecimiento del grano, lo que pasa simultáneamente; en esta etapa ocurre el mayor grado de retracción del cuerpo. La sinterización dependerá de parámetros tales como: difusividad de las vacancias, tamaño, forma, empaquetamiento de las partículas, y de la química de los dopantes que aumentan el flujo de vacancias de las especies de lenta difusividad. La densificación está acompañada por difusión del volumen y del contorno de grano; los poros comienzan a disminuir y se cierran, y aquellos que están localizados en los contornos de grano desaparecen más rápido que los aislados.

Existe un momento en que los poros se cierran, disminuyendo rápidamente de tamaño hasta la aniquilación. En esa etapa, ocurre poca retracción del cuerpo. Contornos de granos poseen estructuras amorfas, en cuanto los granos poseen estructuras cristalinas; por ese motivo, la difusión por los contornos de granos es

más rápida que en el interior de los granos. Es en esta etapa final de sinterización que ocurre el crecimiento de los granos [32].

Los granos crecen debido al movimiento de los contornos de grano. La diferencia de energía libre entre los dos lados del contorno de grano es la fuerza motriz que promueve el desplazamiento de ellos en la dirección de su centro de curvatura. El movimiento del contorno de grano apenas cesa definitivamente cuando su radio de curvatura es infinito, o sea, cuando la interface entre dos granos adyacentes sea una superficie plana. *Burke* y colaboradores [33] propusieron que la velocidad con que el contorno de grano avanza en la dirección de su centro de curvatura es dada por la ecuación:

$$v = M_{gb} \gamma_{gb} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (9)$$

Donde: M_{gb} es la movilidad del contorno de grano, γ_{gb} es la energía del contorno de grano, r_1 y r_2 son los radios de curvatura. Se observa, que cuanto mayores la movilidad del contorno de grano y cuanto más curvado esté su contorno, o sea, menor radio de curvatura, mayor será la velocidad. Y, si el radio de curvatura tiende a infinito, o sea, si el contorno de grano tiende a una superficie plana, la velocidad tenderá a cero.

Cuando ocurre la presencia de fase líquida, esta puede penetrar en los intersticios (poros abiertos) entre los granos. Estos pueden actuar como capilares en los cuales se desarrolla una presión. Esta presión, resultado de la tensión superficial del líquido, es la fuerza motriz para el proceso de acomodamiento de las partículas [32]. Cuando la fase líquida penetra entre las partículas, además de su acomodamiento, pueden ocurrir diversos fenómenos dependiendo de la solubilidad relativa de la fase líquida en relación a la fase sólida y viceversa. Si el sólido es poco soluble en el líquido y el líquido fuese poco soluble en el sólido, la

densificación del cuerpo quedará limitada por el reacomodamiento de las partículas. Si el sólido es soluble en el líquido, pero el líquido no fuese soluble en el sólido, ocurrirá una elevada densificación del cuerpo. Si el sólido no fuese soluble en el líquido, más el líquido fuese soluble en él, ocurrirá la expansión del cuerpo (*swelling*), y la fase líquida será trasciente, eliminándose del cuerpo después de la sinterización. Finalmente, si el sólido es soluble en el líquido y el líquido es soluble en el sólido, ocurrirá un fenómeno mixto de expansión (*swelling*) y de densificación después de la sinterización [32].

El medio ambiente en que los materiales son sinterizados puede ejercer influencia sobre sus propiedades. El uso de vacío u otra atmósfera durante el proceso de sinterización, puede afectar de diversa manera algunas de ellas [32]:

- ✓ A baja temperatura, un control adecuado de atmosfera puede acelerar la remoción de orgánicos utilizados en la compactación del polvo.
- ✓ Muchos materiales son inestables en la temperatura en que son sinterizados debido a sus elevadas presiones parciales de vapor. En esos casos, son necesarias atmósferas que inhiban la volatilización y la consecuente pérdida de masa de esas composiciones.
- ✓ Los materiales iónicos pueden tener sus tasas de sinterización modificadas por el aumento o disminución de vacancias iónicas generadas o aniquiladas por reacciones con la atmósfera.

Las atmósferas utilizadas en la sinterización varían, de aire a especies puras, que incluyen nitrógeno, argón, oxígeno e hidrógeno. En la industria, se acostumbra utilizar mezclas controladas de estas especies en el proceso de sinterización. El aire puede presentar variación en la cantidad de vapor de agua y de otros

constituyentes, siendo, por tanto, raramente utilizado en la sinterización de materiales de alto performance [32].

1.8 Técnicas de caracterización

1.8.1 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier.

La espectroscopia infrarroja es una técnica que emplea un interferómetro, dispositivo que posee dos espejos dispuestos en ángulo recto, uno respecto del otro, y un divisor de haz a 45° de los espejos. Un espejo está fijo en una posición estacionaria y el otro puede ser desplazado en una dirección perpendicular a su superficie frontal, a una velocidad constante, el elemento óptico que divide el rayo permite, de la luz proveniente de la fuente luminosa, que un 50% de ésta sea transmitida y el otro 50% sea reflejada [34].

La espectroscopia infrarroja ha sido desde hace mucho tiempo, la técnica más empleada en el análisis de materiales fabricados u obtenidos en un laboratorio. Un espectro infrarrojo representa la huella dactilar de una muestra, con bandas de absorción que corresponden a las frecuencias de vibración entre los enlaces de los átomos que componen el material, puesto que cada material presenta una única combinación de átomos; no siempre, dos compuestos producen exactamente el mismo espectro infrarrojo. Por consiguiente, la espectroscopia infrarroja permite desarrollar un análisis cualitativo de diferentes tipos de material; adicional a ello, el tamaño de las bandas en el espectro indica la cantidad presente del mismo. Con modernos mecanismos empleados para el tratamiento de señales (software, algoritmos) esta técnica espectroscópica se convierte en una herramienta importante para el análisis cuantitativo de los materiales. La información que suministra la espectroscopia infrarroja, basada en la transformada de Fourier (FTIR), nos permite a su vez identificar materiales desconocidos, modos de vibración presentes en una muestra y sus componentes.

1.8.1.1 Principios físicos de la espectroscopia infrarroja

En la espectroscopia infrarroja, la radiación IR pasa a través de la muestra, parte de la radiación es absorbida por el material y otra parte es transmitida; el espectro resultante representa la absorción y transmisión molecular. Los enlaces moleculares vibran a varias frecuencias, dependiendo de los elementos y tipos de enlace presentes en un material; para un enlace dado, existen varias frecuencias específicas en los cuales estos pueden vibrar.

De acuerdo a la mecánica cuántica, estas frecuencias corresponden al estado base (bajas frecuencias) y a varios estados excitados (altas frecuencias). La causa que origina un aumento en la frecuencia de vibración molecular radica en la excitación de los enlaces a medida que estos absorben la energía de la radiación emitida. Matemáticamente, la transición dada entre dos estados de energía (determinados por la longitud de onda) o más exactamente a la diferencia en la energía entre estos estados (usualmente estado base E_0 y primer estado excitado E_1) viene dada por la siguiente expresión [34]:

$$E_1 - E_0 = \frac{hc}{\lambda} \quad (10)$$

Donde:

h : constante de *Planck*

c : velocidad de la luz

λ : longitud de onda radiación emitida.

La energía correspondiente a las transiciones dadas entre los estados de vibración molecular está aproximadamente entre 1 a 10 kilocalorías/mol el cual corresponde a la región de infrarrojo del espectro electromagnético.

1.8.2 Difracción de rayos-X

Los rayos-X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda, del orden de los espaciamentos entre los planos atómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos-X incide en un sólido, parte de este se dispersa en todas las direcciones debido a que interacciona con los electrones asociados a los átomos o iones que se encuentran en el camino, el resto del haz puede originar el fenómeno de difracción de rayos-X, que se da si existe una disposición ordenada de átomos y se cumplen las condiciones dadas por la ley de *Bragg*, que relaciona la longitud de onda de los rayos-X y la distancia entre los planos atómicos, con el ángulo de incidencia del haz difractado. Si no se cumple la ley de *Bragg*, la interferencia es de naturaleza destructiva, y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad. Esta ley demuestra que, cuando se hace incidir un haz de rayos-X con un ángulo de incidencia θ en un cristal que posea una distancia interplanar d , una fracción de este haz es dispersada por los átomos superficiales, y el resto penetra en la segunda capa de átomos, donde nuevamente una fracción de la radiación es dispersada y, así, sucesivamente. Con la ocurrencia acumulativa de esta dispersión se produce la difracción, cuando la diferencia de camino óptico es un número entero de longitudes de onda λ de la radiación incidente, cuando esto ocurre, se cumple la relación de *Bragg* [35].

$$2d\text{sen}\theta = n\lambda \quad (11)$$

Donde:

n : número entero

λ : Longitud de onda de los rayos-X

θ : Ángulo entre el haz de rayos-X y el plano cristalino

d : Distancia interplanar.

El uso de la difracción de rayos-X permite determinar las fases presentes en el material y determinar los parámetros de red. Sin embargo, en el análisis cuantitativo de fases por DRX pueden ocurrir algunos problemas [35]:

- ✓ La poca penetración de estos en la muestra puede hacer que los análisis sean representativos solamente de la superficie del material.
- ✓ La molienda para la preparación de la muestra puede originar transformaciones de fase.
- ✓ La superposición de picos puede causar problemas en el análisis del difractograma.

En este trabajo, la difracción de rayos-X fue utilizada principalmente para cuantificar las fases presentes en los polvos sintetizados. Para esto, fue considerado que, si un difractograma de rayos-X presenta además de la fase perovskita, n número de otras fases, el porcentaje de fase perovskita puede ser calculado por medio de la relación entre las intensidades de los picos de máxima altura para cada fase, según la ecuación:

$$\% \text{ perovskita} = \frac{I_{110(\text{perovskita})}}{I_{110(\text{perovskita})} + \sum_n I_{\text{demas fases presentes}}} \quad (12)$$

Donde I_{110} es la intensidad del pico principal de la fase *perovskita*, y $\sum_n I$ es la suma de las intensidades de los picos principales de todas las fases presentes en el difractograma.

La figura 1.9 representa el espectro de rayos-X del compuesto objeto de estudio (BiFeO_3 Pdf No 86-1518).

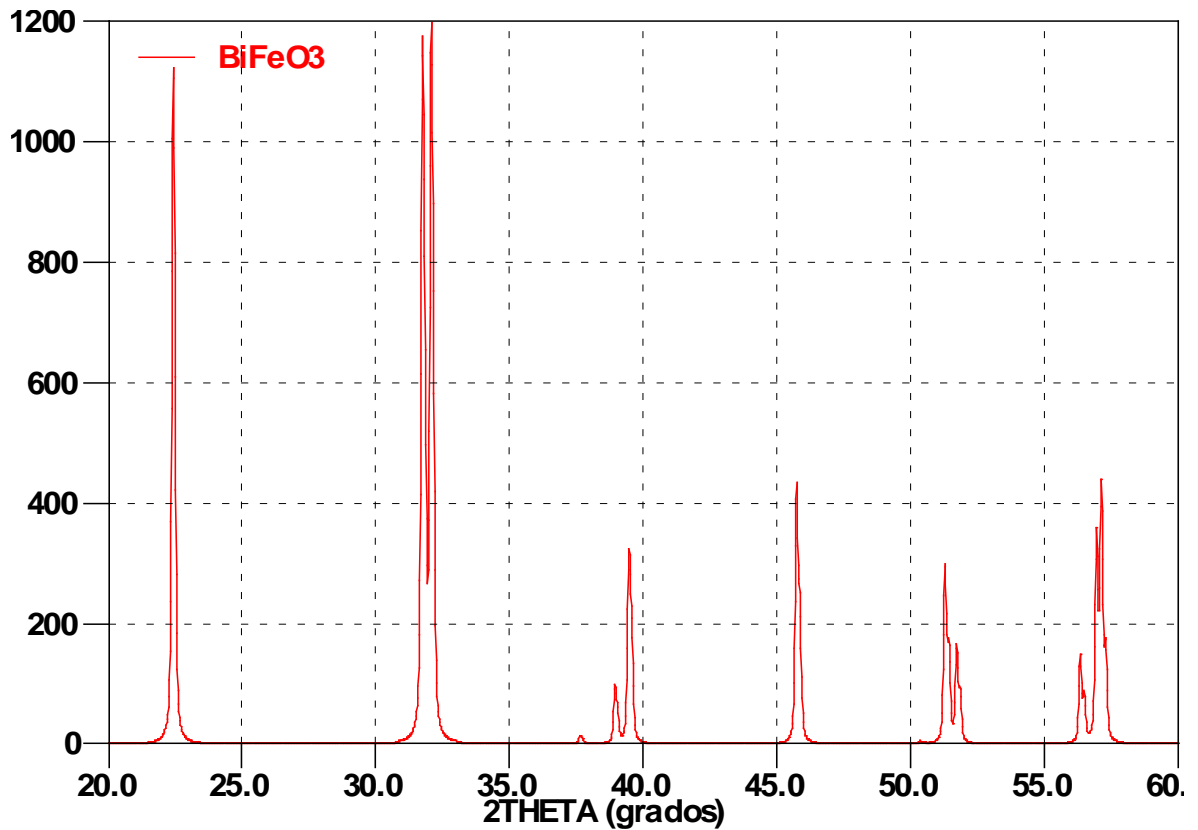


Figura 1.9 Patrón de difracción de rayos-X del compuesto BiFeO₃ (pdf No. 86-1518)

1.8.3 Microscopia electrónica de transmisión (MET), de barrido (MEB) y espectroscopia de energía dispersiva (EDS)

La microscopia electrónica de barrido (MEB) permite determinar de manera directa el tamaño de partícula o de grano y analizar la microestructura. Esta microscopia 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 [36].

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. Las señales se pueden catalogar de acuerdo a si son influenciadas principalmente por dispersión elástica o inelástica [36].

Los electrones retrodispersados son generados debido a la dispersión elástica, y son electrones re-emergentes de la muestra. Estos electrones surgen de la dispersión elástica cuando la trayectoria de los electrones cambia más de 90° de la dirección inicial de movimiento; así ellos retroceden 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 los 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, pero 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, lográndose así, evaluar mejor los aspectos de porosidad superficial de los sistemas estudiados [37].

Una técnica de microanálisis realizada en conjunto con un microscopio electrónico de barrido (MEB) es la espectroscopia de energía dispersiva (EDS). La técnica utiliza rayos-X que son emitidos de la muestra durante el bombardeo por el haz de electrones para caracterizar, así, la composición elemental de la muestra, pudiéndose analizar fracciones o fases tan pequeñas como 1 μ m. Cuando la muestra es bombardeada con el haz de electrones del MEB, los electrones de los átomos que constituyen la superficie de la muestra son retirados, la vacancia resultante es llenada por un electrón de un nivel superior, y un rayo-X es emitido para equilibrar la diferencia de energías entre esos dos electrones. El detector de EDS mide el número de rayos-X emitidos versus su energía. La energía de los rayos-X es característica del elemento a partir del cual este fue emitido. Un

espectro de energía versus el conteo relativo de los rayos-X detectados permite determinar cualitativa y cuantitativamente los elementos presentes en la muestra. Los rayos-X detectados son convertidos en señales y procesados en forma de espectros, los cuales consisten en una serie de picos representativos del tipo y de la cantidad relativa de cada elemento en la muestra [36].

Para obtener una información más precisa sobre la morfología, tamaño y estado de aglomeración de las partículas se utiliza la Microscopia Electrónica de Transmisión (MET). En el microscopio electrónico de transmisión (MET), una muestra muy fina es irradiada con un haz de electrones de densidad de corriente uniforme, cuya energía está dentro del rango de 100 a 200 keV. Parte de los electrones es transmitido, otra parte es dispersada, y otra genera interacciones que producen diferentes fenómenos como emisión de luz, electrones secundarios y *Auger*, rayos-X, etc. Todas esas señales son usadas para obtener información sobre la naturaleza de la muestra (morfología, composición, estructura cristalina, estructura electrónica, etc.). El microscopio electrónico de transmisión usa la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina, y la emisión de los rayos-X característicos para conocer la composición de la muestra. Para que se produzca la transmisión de los electrones a través de la muestra, es necesario que esta sea fina, esto es, transparente a los electrones. Es recomendable no utilizar muestras de grosor mayor que 100 nm, ya que, cuanto menor sea el grosor de esta, mejor será la calidad de las imágenes obtenidas [37].

En la formación de la imagen, los electrones presentan características tanto de onda como de partícula. Cuando se enfoca su comportamiento ondulatorio, es posible observar variaciones tanto en la amplitud como en la fase de la onda al atravesar la muestra, y ambos tipos de radiación dan lugar al contraste de la imagen (el contraste es definido como la diferencia de intensidad entre zonas

adyacentes). Así, en el TEM se hace la distinción entre contraste de amplitud y contraste de fase; en la mayoría de las situaciones ambas contribuyen a la formación de la imagen, sin embargo uno de ellos tiende a dominar. En las imágenes de contraste de amplitud, se obtienen imágenes de campo claro o campo oscuro, seleccionando, mediante diafragmas o aperturas, el haz directo o el haz dispersado respectivamente.

1.8.4 Caracterización eléctrica

La determinación de la permitividad dieléctrica en función de la frecuencia y de la temperatura es una de las caracterizaciones más importantes en cerámicas ferroeléctricas para su aplicación en el campo tecnológico. Para medir la permitividad eléctrica de un material cerámico, las muestras son generalmente preparadas en forma de discos de superficies planas, con área S (caras del disco), separadas por una distancia d . En estas superficies son depositados electrodos, cuyos contactos puedan ser considerados óhmicos. Así, la muestra puede ser considerada como un capacitor de placas planas y paralelas, donde la capacitancia C , está dada por:

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon \frac{S}{d} \quad (13)$$

Donde ε_0 es la permitividad dieléctrica del vacío ($8,85 \times 10^{-12}$ F/m), ε es la permitividad del material. Aplicando en este capacitor un voltaje senoidal de la forma $V = V_0 e^{j\omega t}$ y suponiendo que el dieléctrico es perfectamente aislante y no polar, la intensidad de la corriente de carga, que pasa por el capacitor está dada por [38]:

$$I = \frac{dQ(t)}{dt} = j\omega CV \quad (14)$$

Si el dieléctrico es polar o ligeramente conductor, existe una corriente en fase con el voltaje aplicado debido al desplazamiento de cargas. Si las cargas son libres, la conductancia G es independiente de la frecuencia del campo aplicado [38]:

$$G = \sigma \frac{S}{d} \quad (15)$$

Donde σ es la conductividad.

Si las cargas son ligadas habrá cargas de signo opuesto y tenemos dipolos oscilantes, así, i es dependiente de la frecuencia. La densidad de corriente en fase total está dada por [38]:

$$i = (j\omega\varepsilon + \sigma)E \quad (16)$$

Donde el término $j\omega\varepsilon E$ corresponde a la densidad de corriente de desplazamiento y el término σE a la densidad de corriente de conducción. Introduciendo la permitividad compleja ε^* , se obtiene [38]:

$$i = j\varepsilon^* E \quad \text{con} \quad \varepsilon^* = \varepsilon - j\frac{\sigma}{\omega} \quad (17)$$

La conductividad σ generalmente es un término complejo que depende de la frecuencia. Así, la forma general para la expresión de la permitividad dieléctrica compleja es [38]:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (18)$$

El factor de disipación $tg\delta$ es definido como la razón $\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$. La parte real ε' y la parte imaginaria ε'' de la permitividad dieléctrica relativa pueden ser obtenidas considerando la muestra como un circuito RC en paralelo, en el cual, se mide la admitancia compleja [38].

$$Y = G + j B \quad (19)$$

Donde $B = \omega C$, tal que:

$$\varepsilon' = \frac{B d}{\omega S \varepsilon_0} \quad e \quad \varepsilon'' = \frac{G d}{\omega S \varepsilon_0} \quad (20)$$

Así la pérdida dieléctrica puede ser definida como:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{G}{B} \quad (21)$$

Los materiales ferroeléctricos se caracterizan por tener una dependencia de las propiedades dieléctricas con la temperatura a una frecuencia fija. El estudio de estas dependencias 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), característica de cada material. Esta transición puede ser de tipo normal o de tipo difusa (anomalías). Los ferroeléctricos normales se caracterizan por [39]:

- ✓ Pico bien definido de la permitividad dieléctrica real a la temperatura de transición, temperatura de Curie (T_c). El máximo de permitividad dieléctrica real y la temperatura a la cual ocurre este máximo, manifiestan una dependencia muy débil con la frecuencia.
- ✓ Las pérdidas dieléctricas evidencian características análogas, destacándose la coincidencia de las temperaturas de los valores máximos en ambos parámetros
- ✓ Se cumple la Ley de Curie Weiss, dada por una dependencia lineal del inverso de permitividad dieléctrica real con la temperatura.

Por su parte, los ferroeléctricos relaxores se caracterizan por:

- ✓ La temperatura para la cual se obtiene el máximo de permitividad dieléctrica real no está bien definida al mostrarse picos anchos en este comportamiento.
- ✓ Las pérdidas dieléctricas muestran su máximo a temperaturas inferiores al máximo de permitividad dieléctrica real. (figura 1.10).
- ✓ Hay una notable dependencia con la frecuencia de medición tanto para el máximo de permitividad dieléctrica real, como para el de $\text{tg}\delta$. Para la permitividad dieléctrica el máximo disminuye su valor y la temperatura de aparición (T_m) aparece en valores mayores con el aumento de la frecuencia. En el caso de las pérdidas ($\text{tg}\delta$) el máximo aumenta y la temperatura en el que aparece esté se corre a temperaturas mayores. (figura 1.11).
- ✓ No se cumple la ley de Curie-Weiss, y en su defecto, una dependencia potencial del inverso de permitividad dieléctrica real con la temperatura es obtenida.

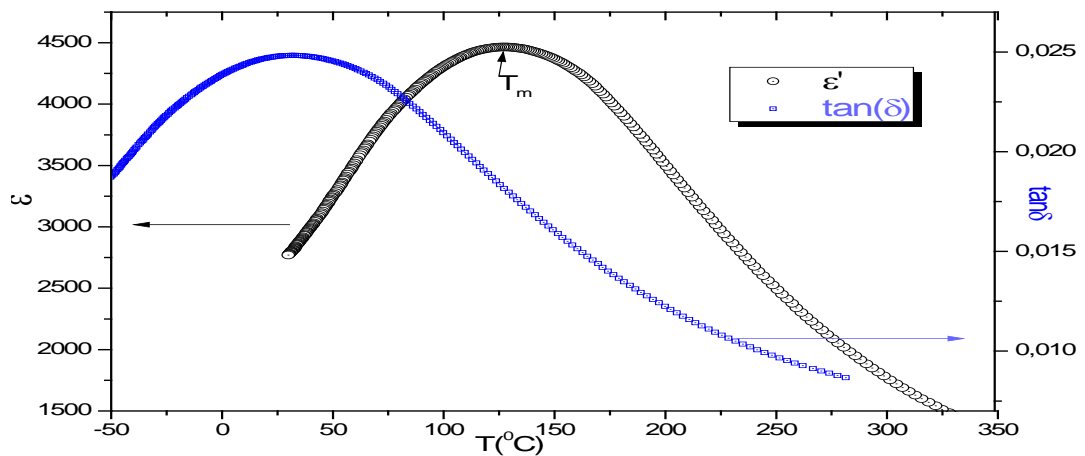


Figura 1.10 Corrimiento de las pérdidas ($\text{tg}\delta$) con respecto a la Permitividad real en un ferroeléctrico relaxor $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_{0.80}\text{Ti}_{0.20})_{1-x/4}\text{O}_3$ (PLZT) [40].

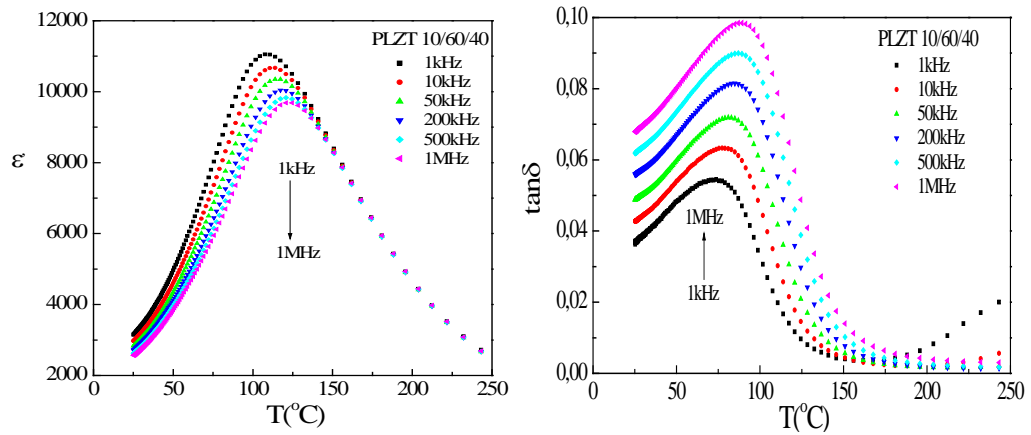


Figura 1.11 Corrimiento del máximo debido al aumento de la frecuencia de medición en a) la Permitividad real b) las pérdidas ($\text{tg}\delta$) para un ferroeléctrico relajador PLZT(10/40/60) obtenido por el método de reacción en estado sólido [40].

1.8.5 Espectroscopia Mössbauer

El efecto Mössbauer está fundamentado en la absorción nuclear resonante de rayos gamma sin retroceso, y fue descubierta en 1957 por *Rudolf L. Mössbauer*. Este fenómeno evolucionó rápidamente a una técnica espectroscópica llamada "Espectroscopia Mössbauer" por ser sensible a cambios de energía del orden de 10^{-8} eV, la cual, puede proporcionar información única sobre el comportamiento nuclear y electrónico de los átomos en la materia.

En física del estado sólido proporciona información muy precisa sobre las características magnéticas de los materiales, el paramagnetismo, la relajación, la difusión, y la implantación de iones [41]. El estaño y el hierro son elementos que tienen un isótopo conveniente para la espectroscopia Mössbauer.

Esta espectroscopia tiene una resolución de energía bastante fina y puede detectar incluso cambios sutiles en el ambiente nuclear de los átomos relevantes.

Cada material presenta tres características tipo Mössbauer, relacionadas con sus interacciones nucleares que pueden ser usados para identificar un compuesto particular.

- **Desplazamiento isomérico (δ):**

La primera característica es el desplazamiento isomérico y refleja el enlace químico de los átomos; está relacionado con la densidad electrónica cercana al núcleo. El desplazamiento isomérico es observado en los espectros como desplazamiento, tanto a la izquierda como a la derecha, de todos los picos correspondientes a un ambiente atómico particular.

- **Desdoblamiento cuadrupolar (Δ):**

La segunda característica no menos importante, es el desdoblamiento cuadrupolar y refleja la interacción entre el cuádruplo nuclear y el gradiente del campo eléctrico circundante (EFG). Como su nombre lo indica, esta interacción “divide” las señales “degeneradas” asociadas, transiciones nucleares de un solo pico a dos picos. La división del cuádruplo mide la separación entre estos dos picos y refleja el carácter del campo eléctrico en el núcleo.

- **División hiperfina (τ):**

La tercera característica está relacionada con el resultado de la interacción entre el núcleo y cualquier campo magnético circundante, típicamente esto divide el pico sencillo en seis picos no degenerados. La división hiperfina, usualmente, es la medida de la distancia entre la parte más externa de estos seis picos, es especialmente importante en la espectroscopia Mössbauer de los compuestos que contienen hierro, que con frecuencia son ferromagnéticos o antiferromagnéticos, resultando en fuertes campos magnéticos internos. En casos donde ocurre tanto la división del cuádruplo y la división hiperfina, el espectro presenta los seis picos,

aunque las posiciones de los picos estarán desplazadas dependiendo de los montos relativos de cada tipo de división. Además de la identificación, las intensidades relativas de los varios picos reflejan las concentraciones relativas de los compuestos en la muestra y pueden ser usadas para realizar un análisis semicuantitativo. Puesto que los fenómenos ferromagnéticos son dependientes del tamaño, en algunos casos, los espectros pueden proporcionar información adicional sobre el tamaño de la cristalito y la estructura granular de un material [42].

El compuesto BFO presenta ordenamiento antiferromagnético Tipo **G**, que consiste en un *spin* rodeado de seis *spins* antiparalelos situados en los ejes con una modulación cicloidal de los giros acordes con la red, longitud de onda de la modulación del eje [110] y el plano de rotación de giro (10-1). El magnetismo presente en el BFO se debe a los iones Fe^{+3} con orbitales parcialmente llenos. De esta forma, el ordenamiento tipo **G** es el único posible, porque el principio de exclusión de Pauli permite la transferencia de un electrón para un ion vecino acoplado antiparalelamente.

El interés en estudiar el compuesto BFO a través de técnicas hiperfinas, específicamente espectroscopia Mössbauer se debe a su estructura magnética. El primer trabajo en esta dirección fue realizado hace aproximadamente 25 años por *Blauww* y *Van der Woude* [43], obteniendo espectros Mössbauer del compuesto para diferentes temperaturas, desde 80K hasta 657K. La variación del campo magnético hiperfino presentó un comportamiento con una transición de fase de segundo orden y relaciona los desplazamientos de los cationes con el aumento de la temperatura, como lo mostró *Palewicz et al* [44]; mientras que el desplazamiento isomérico presenta un comportamiento lineal de acuerdo con la literatura [45]. El desdoblamiento cuadrupolar presenta una discontinuidad en la temperatura de transición magnética, por debajo de 650K aparece un desdoblamiento magnético

que no puede ser ajustado con sextetos regulares indicando una gran distribución de campo magnético hiperfino. En otro trabajo, *Sitter et al* [46], ajusta el espectro Mössbauer con dos sextetos y es el modelo usado hasta el momento.

El espectro Mössbauer obtenido recientemente por *Lebeugle et al* [47] se muestra en la figura 1.12 y presenta un alargamiento de línea causado por el ordenamiento cicloidal de los iones Fe^{+3} en el cristal. La asimetría observada ocurre a causa de una anisotropía intrínseca del campo hiperfino relacionado con la simetría trigonal.

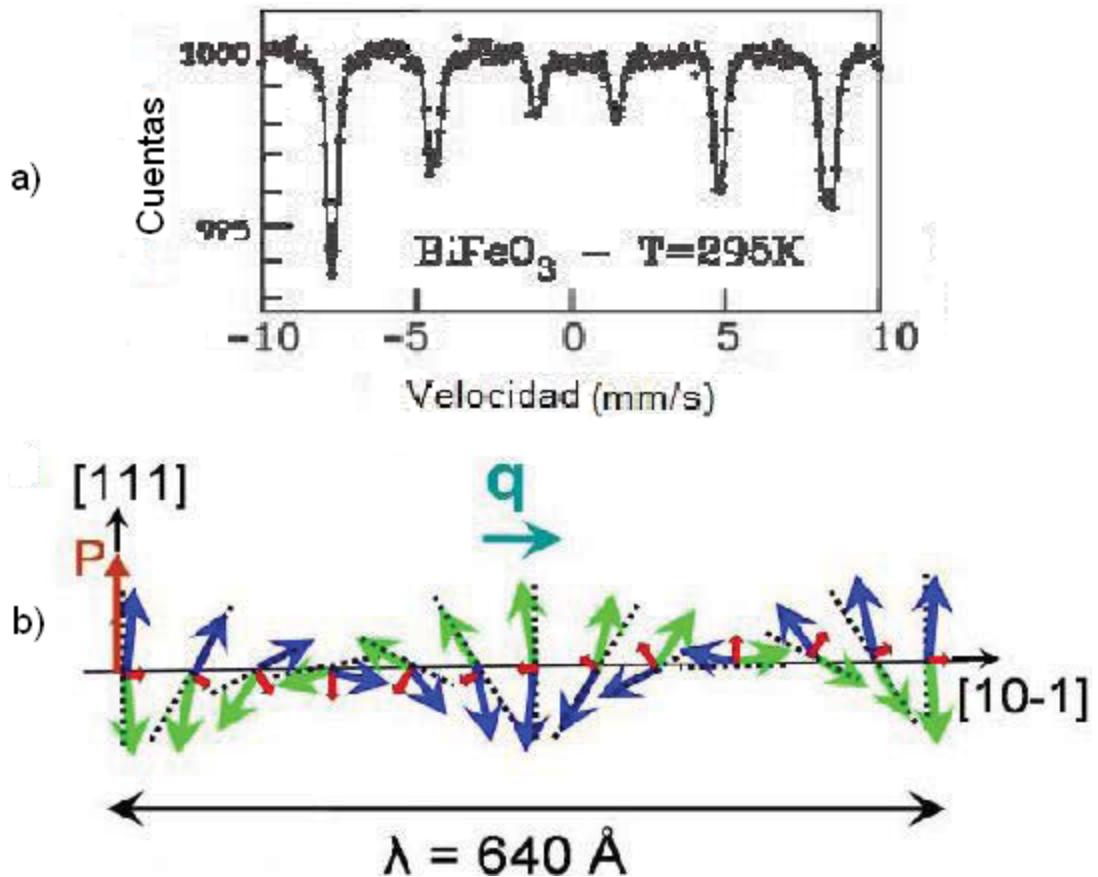


Figura 1.12 a) Espectro Mössbauer típico del BiFeO_3 [47]; la muestra usada contenía 30% de Fe^{57} para compensar el hecho de que los átomos de bismuto absorben fuertemente la radiación gamma de 14.4keV b) esquema del ordenamiento cicloidal de los *spins* en el compuesto BFO [47].



Capítulo 2

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de los polvos Cerámicos

En este trabajo se sintetizaron polvos del sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ con $x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$, por los métodos de reacción por combustión y Pechini.

Los reactivos usados en cada uno de estos métodos, su pureza y sus marcas son listados en las tablas 2.1 y 2.2 respectivamente.

Tabla 2.1. Reactivos utilizados en la síntesis de polvos cerámicos del sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ utilizando el método Pechini.

Ítem	REACTIVOS	MARCA
1	Nitrato de Bismuto pentahidratado ($(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$)-98%	Ra-Chemicals
2	Nitrato de Hierro nonahidratado ($(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$)-99%	Merck
3	Monovanadato de Amonio (CH_4VO_3)-99%	Merck
4	Ácido Nítrico - 65%	Carlo Erba
5	Hidróxido de amonio	Merck
6	Ácido cítrico - 99,5%	Carlo Erba
7	Etilenglicol - 99,8%	Mallinckrodt

Tabla 2.2. Reactivos utilizados en la síntesis de polvos cerámicos del sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ utilizando el método reacción por combustión.

Ítem	REACTIVOS	MARCA
1	Nitrato de Bismuto pentahidratado ($(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$)-98%	Ra-Chemicals
2	Nitrato de Hierro nonahidratado ($(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$)-99%	
3	Monovanadato de Amonio (CH_4VO_3)-99%	Merck
4	Urea- 99.5%	
5	Glicina - 98%	
6	Ácido Nítrico – 65%	Carlo Erba

2.1.1 Método precursor polimérico (PECHINI)

El procedimiento experimental utilizado en la obtención de polvos cerámicos del sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ por medio del método precursor polimérico (Pechini), es presentado en el diagrama de flujo de la figura 2.1.

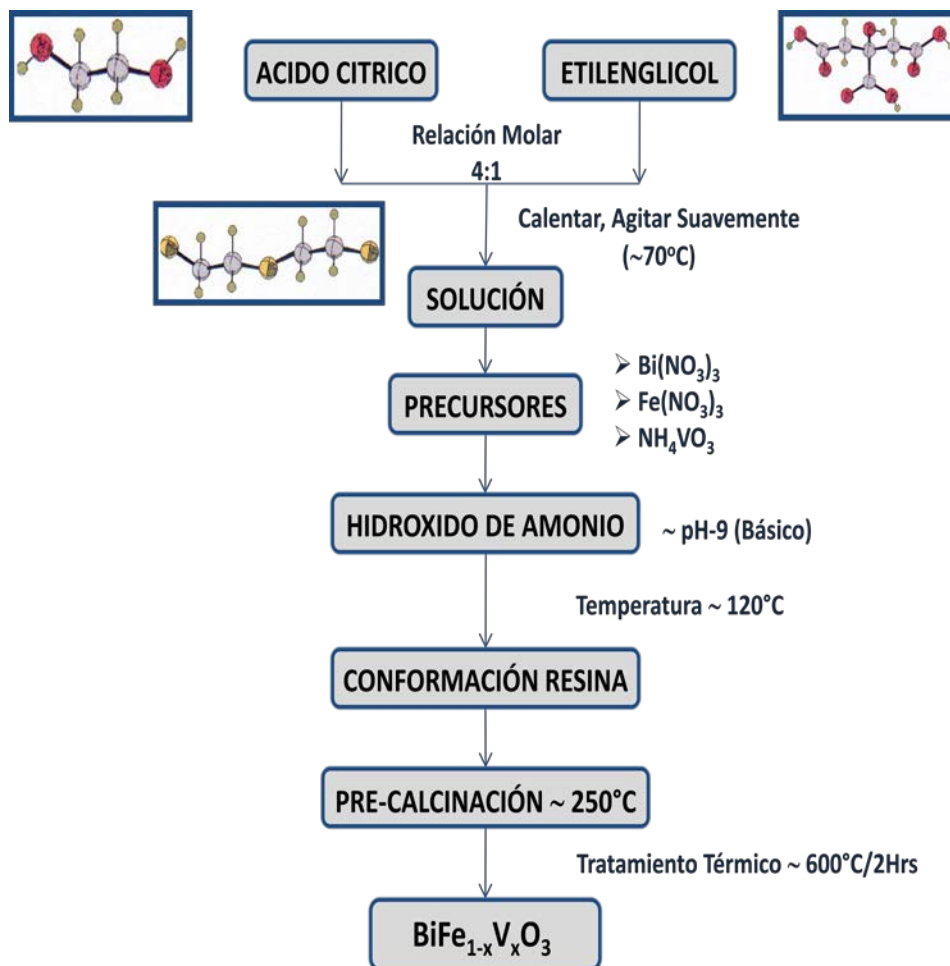


Figura 2.1 Diagrama de flujo para la síntesis de polvos cerámicos del sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ dopado con vanadio, por el método PECHINI.

A continuación se detalla el procedimiento seguido: inicialmente son mezclados en un *beaker*, etilenglicol ($C_2H_4(OH)_2$) y ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) en una relación 4:1 molar, la solución resultante se calentó a $\sim 70^\circ C$. Posteriormente, esta solución se dejó reposar y cuando alcanzó la temperatura ambiente, se adicionaron los precursores previamente diluidos en agua o una solución de agua/ácido nítrico (HNO_3), en cantidades adecuadas dependiendo de la concentración del sistema a estudiar.

En este método de síntesis, se debe garantizar que la solución que resulte del proceso anterior sea totalmente transparente, es decir que no se forme precipitado; condición que indica una solución uniforme de todos los precursores. Posteriormente se aumentó el pH del sistema (pH 9-10) adicionando lentamente hidróxido de amonio, la solución resultante fue tratada térmicamente a una temperatura entre $80^\circ C$ y $120^\circ C$ con el objetivo de favorecer las reacciones de poliesterificación y por lo tanto la conformación de la resina.

Después de obtener la resina, se realizó el precalcinado de la misma tratándola a una temperatura de $\sim 250^\circ C$, para que adquiriera una contextura que permita su fácil molienda; el material sólido obtenido, fue sometido a un tratamiento térmico de $600^\circ C$ durante 2 horas, con el fin de eliminar todo el material orgánico que pueda tener el polvo después de la respectiva síntesis; este proceso fue llevado a cabo en el horno *Max Thermo* mostrado en la figura 2.2. Los polvos cerámicos finalmente obtenidos fueron caracterizados por espectroscopia infrarroja, difracción de rayos-X y microscopia electrónica, resultados que se presentarán en el capítulo 3 de este trabajo.



Figura 2.2 Horno *Max-Thermo* utilizado para el tratamiento térmico de los polvos cerámicos.

2.1.2 Método de Reacción por Combustión

Éste método requiere de la utilización de uno o varios combustibles, en nuestro caso se utilizó una mezcla de úrea $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ y de glicina ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) en una relación 50/50. Los pasos realizados en la síntesis de los polvos cerámicos por este método son presentados en el diagrama de flujo de la figura 2.3.

Se procedió a adicionar en un crisol de sílica vítrea, los precursores previamente diluidos en agua y/o ácido nítrico (HNO_3) y los combustibles en cantidades adecuadas dependiendo de la concentración del sistema a estudiar. Este proceso se debe llevar a cabo en una plancha a una temperatura de $\sim 500^\circ\text{C}$ y en continua agitación.

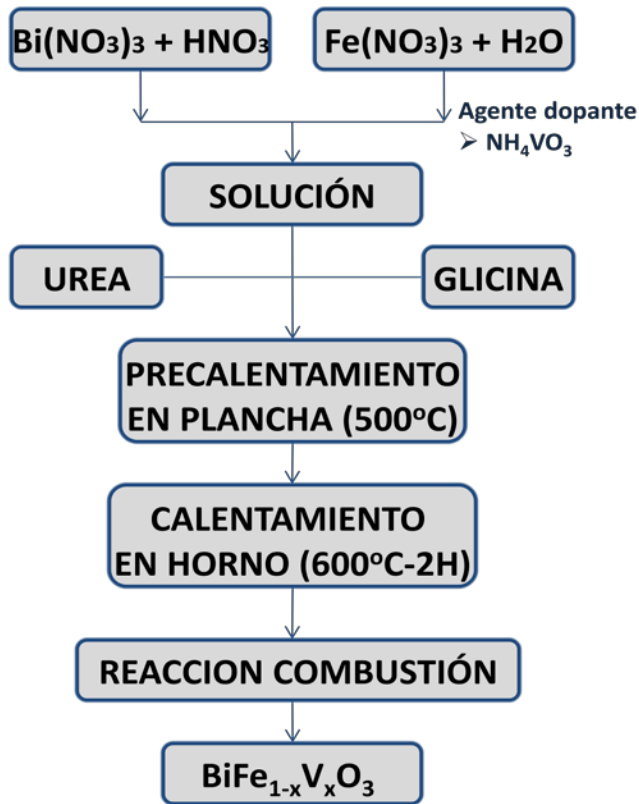


Figura 2.3 Diagrama de flujo para la síntesis por el método de reacción por combustión de polvos cerámicos del sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ dopado con vanadio.

Cuando la mezcla se evaporó de manera considerable, se trasladó el crisol a un horno precalentado a una temperatura de 600°C , donde se llevó a cabo la reacción de combustión; el horno empleado para este proceso es el mostrado en la figura 2.4. Luego se retiró el crisol del horno y se obtuvieron los polvos cerámicos del sistema de estudio.

Estos polvos fueron caracterizados por espectroscopia infrarroja, difracción de rayos-X y microscopia electrónica, resultados que se presentarán en el capítulo 4 de este trabajo.



Figura 2.4 Horno empleado para la reacción de combustión.

2.2 Caracterización estructural y microestructural de polvos cerámicos del sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$.

Los polvos cerámicos obtenidos después del proceso de síntesis y del tratamiento térmico al que se sometieron, se analizaron utilizando diferentes técnicas de caracterización estructural y microestructural, entre ellas: espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), técnica que se utilizó para determinar cualitativamente los grupos funcionales presentes, difracción de rayos-X (DRX), que permitió determinar las fases cristalinas presentes. Utilizando microscopia electrónica de barrido (MEB) y microscopia electrónica de transmisión (MET), se determinaron el tamaño y la morfología de las partículas y con la técnica de EDS se determinaron los elementos que constituyen algunas porciones de los polvos analizados.

2.2.1 Caracterización de los polvos por espectroscopia infrarroja

Los espectros de infrarrojo presentados en este trabajo, se obtuvieron utilizando el espectrofotómetro Termo Electrón Nicolet IR200 FT-IR (figura 2.5) perteneciente a los grupos de investigación Catálisis-CYTEMAC. Las muestras se prepararon

mezclando los sólidos en polvo, obtenidos en el trabajo, con bromuro de potasio (KBr, *Fischer* 99.9%), en una relación 1:99 de muestra: KBr, para formar la pastilla. Dicha pastilla se coloca en el interior del espectrofotómetro y sobre ella inciden los haces de luz infrarroja; mediante una interfaz que tiene un software denominado EZ-OMNIC se obtiene el espectro infrarrojo de la muestra.



Figura 2.5 Espectrómetro de Infrarrojo (FTIR), marca Thermo Nicolet IR200, utilizado en este trabajo.

Para un análisis más detallado de los espectros característicos de la región de interés se empleó la técnica de deconvolución, con el fin de poder identificar con mayor claridad las bandas fundamentales que hacen parte de una banda específica obtenida en el espectro; en nuestro caso, los espectros correspondientes al sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ sintetizado por el método PECHINI y el método de reacción por combustión.

La deconvolución de las bandas presentes en los espectros fue realizada utilizando el software FITYK 0.8.6 (*Marcin Wojdyr*). Para la adaptación de curvas no simétricas, se empleó la función *PseudoVoigt* que es la suma de la función *Gaussiana* y *Lorentziana*.

Cuando se toma un espectro puede generarse la superposición de bandas correspondientes a los modos de vibración de los enlaces presentes en la muestra analizada, el proceso de deconvolución permite encontrar estas bandas superpuestas que forman el espectro observado, optimizando así el análisis realizado.

Un análisis cualitativo adicional, que permite analizar el comportamiento de algunas bandas sobre el espectro infrarrojo obtenido, se realizó sobre la banda asociada a la incorporación de vanadio en la estructura; esto se hizo con el fin de describir el comportamiento de esta banda a medida que la concentración del agente dopante aumenta; lo que hicimos fue un estudio de área integrada. Esta consiste en determinar la razón presente entre el área de la banda de interés (A_{BI}) y el área de la región entre 400-1000 cm^{-1} (A_{RI}); el área integrada está definida por la expresión [48]:

$$AI = \frac{A_{BI}}{A_{RI}} \quad (22)$$

2.2.2 Difracción de rayos-X

Para la obtención de los difractogramas se utilizó un difractómetro marca *Bruker* D8 *advance* con radiación $K\alpha$ -Cu de longitud $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ el cual se muestra en la figura 2.6; el equipo para la toma de las muestras fue calibrado para un barrido en ángulo 2θ de $20^\circ - 60^\circ$ y paso de 0.02 grados/minuto. Este equipo pertenece al instituto interdisciplinario de las ciencias de la Universidad del Quindío.

La muestra en polvo es depositada sobre un porta-muestras en forma circular sobre el cual inciden los rayos X que son detectados por un detector de centelleo; el equipo dispone de 9 porta-muestras.



Figura 2.6 Difractómetro marca *BrukerD8 Advance*, utilizado en este trabajo.

2.2.3 Microscopia Electrónica de Transmisión

Las micrografías de transmisión analizadas en este trabajo fueron obtenidas utilizando un microscopio electrónico de transmisión, marca JEOL- JEM 1200 EX con un filamento de tungsteno, como fuente de electrones, operando a 120kV (figura 2.7); este equipo pertenece a la unidad de microscopia de la Universidad del Cauca.



Figura 2.7. Microscopio electrónico de transmisión (MET), marca JEOL JEM-1200 (Unidad de Microscopia Electrónica – Unicauca), utilizado en este trabajo.

Para tomar las micrografías se requiere de una preparación previa de los polvos cerámicos: se utiliza un agente dispersante, en nuestro caso etanol, al que se añadió una cantidad mínima de muestra, esto se realizó en un equipo de ultrasonido para lograr una dispersión homogénea de las partículas que conforman el polvo y evitar la formación de aglomerados. Las muestras ya dispersadas en solución se depositan sobre una rejilla de cobre que contiene una malla muy delgada, posteriormente es llevada a una estufa con el fin de secar la muestra. La rejilla con la muestra se colocó sobre el porta-muestra del equipo con el fin de obtener así las micrografías respectivas.

2.2.4 Microscopia Electrónica de Barrido

La microscopia electrónica de barrido proporciona información morfológica y topográfica de la superficie de los sólidos a estudiar. La preparación de la muestra es similar a la descrita en el apartado anterior, con la diferencia que el agente dispersante fue acetona de alta pureza; luego se tomó en una pipeta una cantidad de líquido con el polvo dispersado, se depositó en un porta-muestra de aluminio y después que el líquido se evaporó totalmente, el polvo depositado en el porta-muestra se recubrió con una película de oro, utilizando para ello un *sputtering*, esto se hace para que el haz de electrones pueda fluir por el porta-muestra, evitando que la muestra se quemara.



Figura 2.8. Microscopio electrónico de Barrido, marca Philips modelo XL30-FEG (Universidade Federal de Sao Carlos, Brasil), utilizado en este trabajo.

En este trabajo fue usado un microscopio de barrido de alta resolución, marca Philips modelo XL30-FEG (figura 2.8), del programa en Ciencia e Engenharia de Materiais de la Universidade Federal de Sao Carlos, Brasil.

2.3 Procesamiento de los polvos cerámicos

Sintetizados los polvos cerámicos del sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$, se conformaron pastillas con el fin de poder llevar a cabo la posterior caracterización eléctrica del material de estudio; la elaboración de las pastillas, densificación y medidas de densidad se enuncia en los siguientes numerales:

2.3.1 Elaboración y densificación de las pastillas

Para la conformación de las pastillas, a partir de polvos cerámicos del sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ se llevó a cabo el siguiente procedimiento:

- En 3 ml de agua destilada a una temperatura de entre 40 y 45°C se agregaron 0.06 g (2% en peso del polvo cerámico a utilizar) de alcohol polivinil.

- Se agitó la solución por 1 min aproximadamente.
- A esta solución se le agregaron 0.3 g del polvo cerámico y se agitó hasta que la solución se mezclara totalmente.
- Finalmente se dejó precipitar y se llevó la solución a una estufa a 120°C hasta que el líquido se evaporó, obteniendo así los polvos cerámicos secos para conformar las pastillas.
- Se hizo el ajuste de prensado, el cual consistió en elaborar 5 pastillas de prueba para poder estimar la presión que permitía una mejor compactación; cada una de ellas fue prensada a diferente presión (1, 2, 3, 4 y 5 t respectivamente).

La rutina desarrollada anteriormente nos llevó a determinar que la presión que favoreció más la compactación de los polvos cerámicos fue de 5 t.

Una vez hechas las pastillas usando los polvos cerámicos del sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ a diferentes concentraciones se procedió a sinterizarlas en un horno marca *CARBOLITE* (figura 2.9) utilizando para ello temperaturas entre 800 y 900°C con diferentes intervalos de tiempo, esto con el fin de obtener los parámetros que permitieron obtener muestras cerámicas con gran densificación.



Figura 2.9 Horno utilizado para la sinterización de las pastillas conformadas con polvos cerámicos del sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$

2.3.2 Medidas de densidad

Teniendo en cuenta que las pastillas obtenidas después de la sinterización no fueron físicamente uniformes, el mejor método que permitió calcular su densidad fue el basado en el Principio de Arquímedes [49]; para la realización de las medidas se acondicionó el montaje experimental que se muestra en la figura 2.10.

El procedimiento consistió en sumergir cada pastilla previamente pesada (m_s) en un recipiente con agua destilada, el sistema empleado para la medición de 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 reemplazados en la ecuación (23) calculando de esta manera la densidad experimental de la pastilla.

$$\rho_s = \frac{m_s}{m_T - m_b} \rho_L \quad (23)$$

Donde:

ρ_s = densidad de la pastilla

m_s = masa de la pastilla en el aire

m_T = masa del recipiente + agua destilada + pastilla

m_b = masa del recipiente + agua destilada

ρ_L = densidad del agua destilada

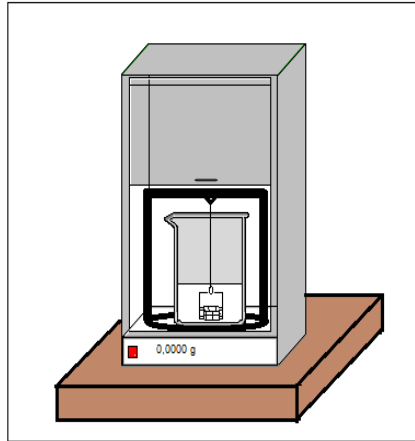


Figura 2.10 Montaje diseñado para el cálculo de la densidad de las pastillas de polvos cerámicos mediante el Principio de Arquímedes.

Los resultados de densidad obtenidos en este trabajo se presentan en los capítulos de resultados. Las pastillas que alcanzaron valores cercanos al de la densidad teórica del material de estudio (8.45gr/cm^{-3}) fueron caracterizadas eléctricamente.

2.4 Caracterización eléctrica

Las pastillas que obtuvieron los mayores valores de densidad fueron pulidas con carburo de silicio con varias granulometrías con el fin de que sus superficies quedaran paralelas. Posteriormente a las muestras se le colocaron electrodos de plata metalizados a 700°C , para medir la dependencia de la permitividad dieléctrica relativa y las pérdidas dieléctricas en función de la temperatura y la frecuencia. Los datos fueron tomados durante el calentamiento y enfriamiento en un amplio rango de temperaturas, a baja temperatura, se utilizó un criostato y a alta temperatura fue usado un horno programable. Se utilizó para esto un analizador de impedancia Hewlett Packard, modelo 4194A acoplado a un computador controlado por una interface que permite obtener los datos

mencionados. Las medidas fueron realizadas en el Departament de Física Aplicada de la Universitat Politècnica de Catalunya.

2.5 Caracterización Magnética

Con el fin de conocer la respuesta magnética de las muestras sintetizadas se realizó espectroscopia Mössbauer a los polvos cerámicos del sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ con concentraciones de $x=0.0$ y 0.02 respectivamente y sintetizadas por el método de reacción por combustión. Para esto, se utilizó un espectrómetro construido en los laboratorios de la Universidad del Valle y propiedad de la Universidad del Tolima. El procedimiento para la toma de los espectros Mössbauer consiste en depositar uniformemente una pequeña cantidad de muestra sobre una lámina adhesiva de papel; posteriormente se sella con otra lámina con el fin de compactar la muestra y poder ser llevada al espectrómetro el cual hace incidir rayos gamma sobre la misma. Un detector mide la intensidad de la radiación del rayo transmitido a través de la muestra; el isótopo empleado como sonda magnética fue el Fe^{57} . La figura 2.11 ilustra el mecanismo empleado para la obtención de los espectros.

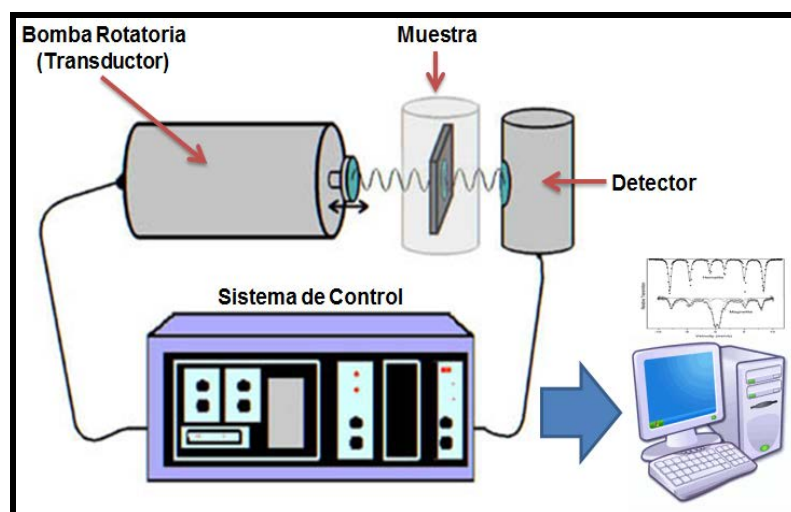


Figura 2.11 mecanismo espectrómetro Mössbauer.



Capítulo 3

MÉTODO PECHINI

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

3.1 Caracterización de los polvos obtenidos por el método Pechini

Los polvos cerámicos del sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ obtenidos durante el desarrollo del proceso Pechini se caracterizaron utilizando diferentes técnicas, los resultados se indican a continuación.

3.1.1 Espectroscopia infrarroja

En la figura 3.1 se observan los espectros infrarrojo de los polvos cerámicos del sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$, obtenidos para las diferentes concentraciones de vanadio estudiadas y sintetizadas por el método Pechini. En la figura, se puede observar que, a excepción de la banda presente a $\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a modos de vibración del agua [50], sólo se presentan bandas relevantes en el rango comprendido entre 1000 cm^{-1} - 450 cm^{-1} , correspondientes a la región donde existen modos de vibración de los cationes de interés.

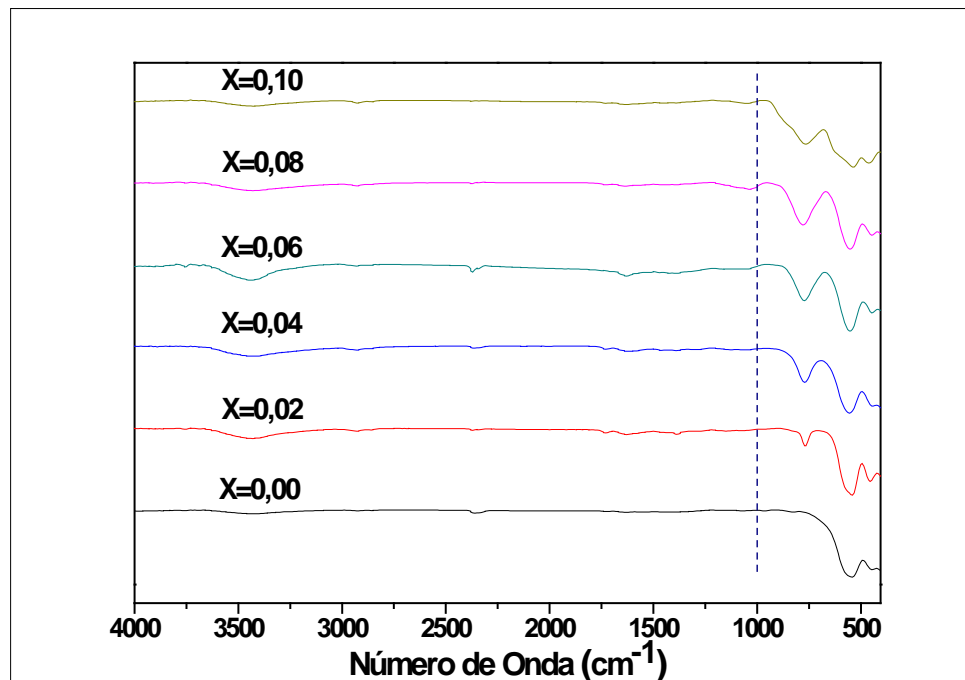


Figura 3.1 Espectros infrarrojo de los polvos cerámicos del sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$, para diferentes concentraciones de vanadio, sintetizados por el método Pechini.

En la figura 3.2 se muestran los espectros tomados a los polvos del sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$, obtenidos para todas las concentraciones de Vanadio en la región entre 1000 cm^{-1} - 450 cm^{-1} ; posteriormente cada una de las bandas presentes en la figura 3.2, será analizada con más detalle. En esta figura se observa que cuando el BFO se dopa con una cantidad de 0.02% molar aparece una banda a $\sim 770\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a modos vibracionales del catión dopante. A medida que la cantidad de vanadio aumenta esta banda se ensancha y se desplaza para la región de mayor número de onda siendo que para la mayor concentración de vanadio utilizada se observa que esta banda abarca el rango entre 700 cm^{-1} - 940 cm^{-1} .

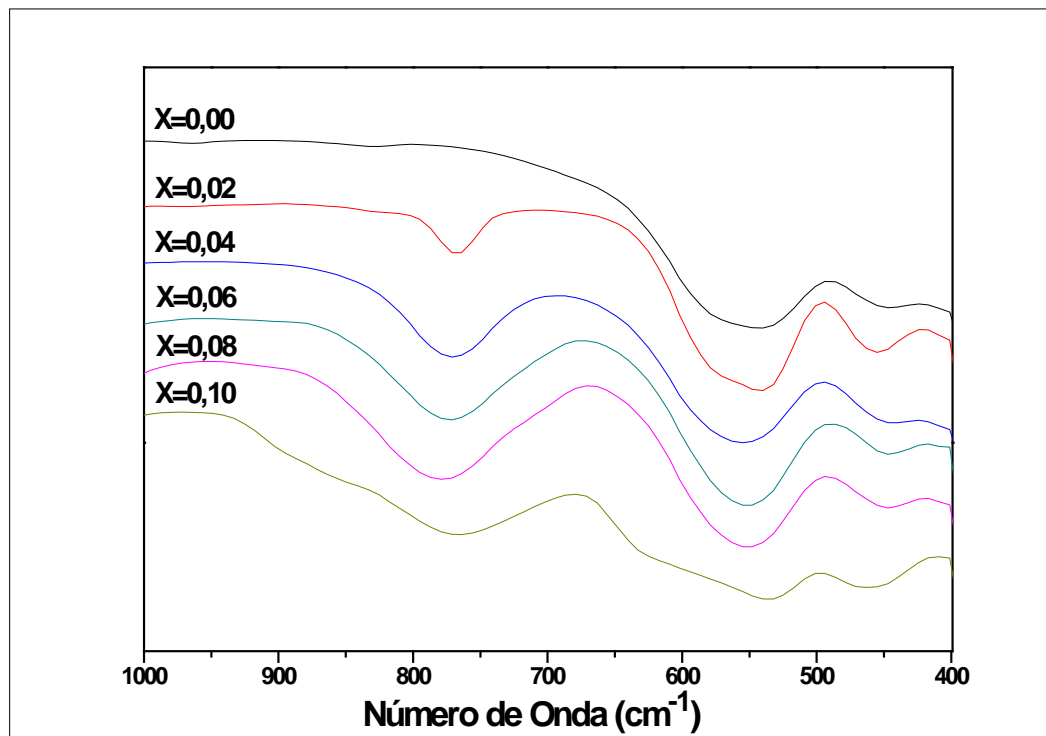


Figura 3.2 Espectros infrarrojo de polvos del sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$, en la región entre 1000 cm^{-1} - 450 cm^{-1} .

En la figura 3.3 se presenta la deconvolución realizada a las bandas presentadas en la figura 3.2. En la figura 3.3 (a) se observan bandas a 540 y 571 cm^{-1} , asociadas a los modos de vibración de los enlaces Fe-O (*stretching*) y una banda a 455 cm^{-1} asociada a modos vibracionales *bending* del enlace O-Fe-O [51]. Al dopar con vanadio e ir aumentando su concentración, se observa que las bandas presentes inicialmente (en el sistema sin dopaje) experimentan una modificación, esta modificación puede ser asociada a la incorporación del vanadio en la estructura cristalina, considerando que un porcentaje de enlaces Fe-O es reemplazado por enlaces V-O, siendo este porcentaje dependiente de la concentración de dopante; es así que para la mayor concentración de vanadio utilizada ($x=0,1$), las bandas observadas experimentan un corrimiento con respecto a las obtenidas para el material sin dopaje hacia los valores de 532 cm^{-1} y 584 cm^{-1} (figura 3.3(f)), adicional a este comportamiento se observa que para esta concentración aparece una nueva banda a 630 cm^{-1} , la cual se asocia a nuevos modos vibracionales relacionados con el vanadio [52].

A Partir del dopaje inicial (0.02 molar) se observa la aparición de bandas asociadas a modos vibracionales del enlace V-O-V [52], que se hacen más evidentes con el aumento de concentración de vanadio en la estructura. A medida que se incorpora vanadio en la estructura se observa que la región comprendida entre 800 cm^{-1} y 950 cm^{-1} experimenta alteraciones aumentando su intensidad. Para concentraciones de 0,06 y 0,08 molar, se aprecia la presencia de una sola banda alrededor de 771 cm^{-1} que nuevamente se desdobla aumentando intensidad y abarcando un rango mayor del espectro para la mayor concentración de vanadio utilizada.

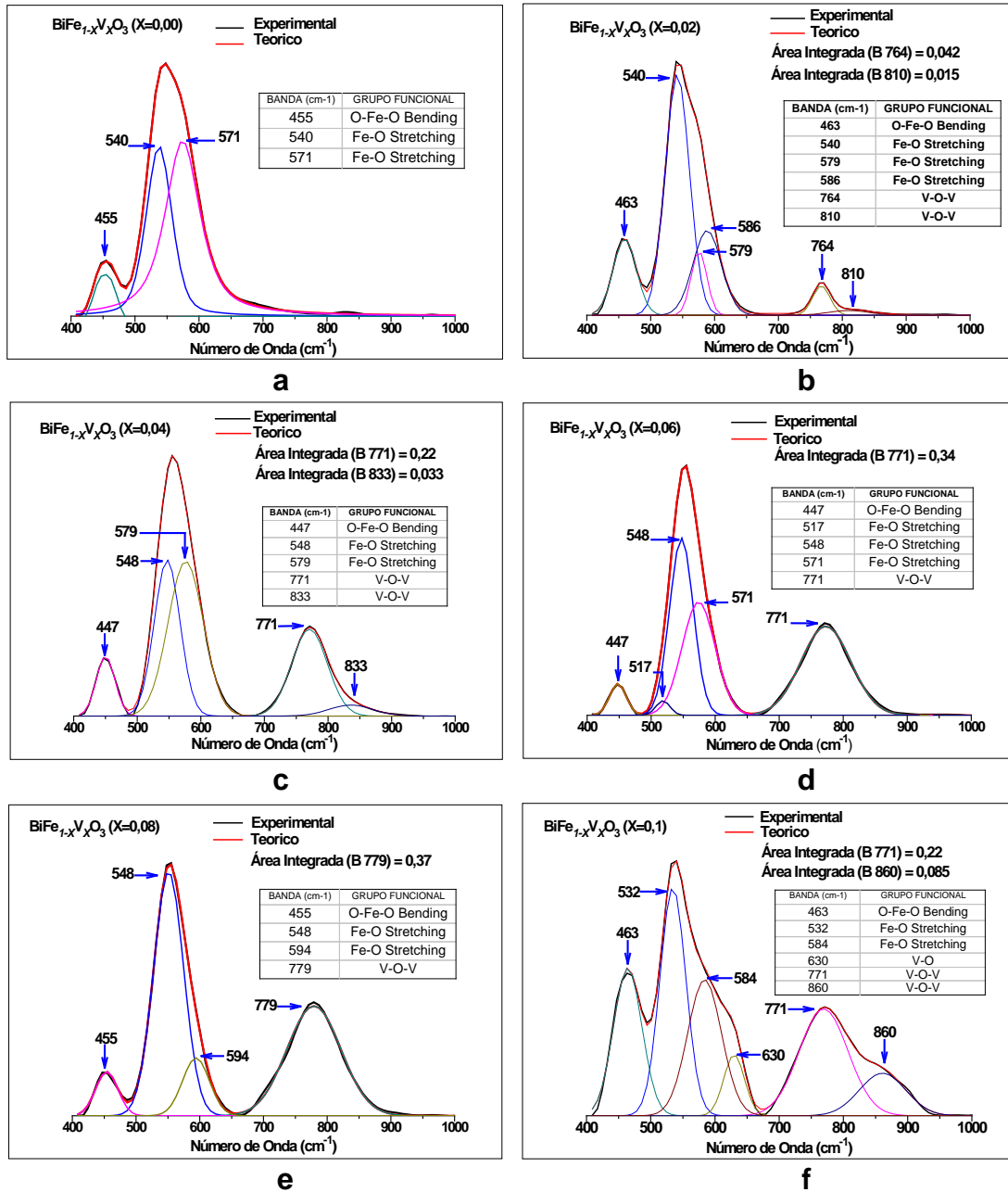


Figura 3.3 Deconvolución de los espectros FTIR del sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ obtenidos por el método PECHINI para diferentes concentraciones de vanadio (a) $x=0,0$, (b) $x=0,02$, (c) $x=0,04$, (d) $x=0,06$, (e) $x=0,08$ y (f) $x=0,10$

La figura 3.4, representa el comportamiento correspondiente al área integrada en función de la concentración molar del vanadio. En ella se evidencia la evolución del área integrada, presentando un crecimiento significativo con la concentración de vanadio hasta que su valor llega a 0.08. En la primera fase de dopaje el crecimiento inicial es significativo (paso de concentraciones de dopante de 0,02 a 0,08) y se va haciendo menos notable a medida que aumenta el dopante (concentración 0.1), describiendo una notable disminución del mismo. Esta disminución, puede ser atribuida al hecho de que a esta concentración desaparece la fase perovskita asociada al BFO y son reconstruidos nuevos enlaces correspondientes a una nueva fase, esto se ratifica en el análisis realizado por difracción de rayos-X (figura 3.5). Es de aclarar que el comportamiento del gráfico corresponde a un análisis de carácter cualitativo.

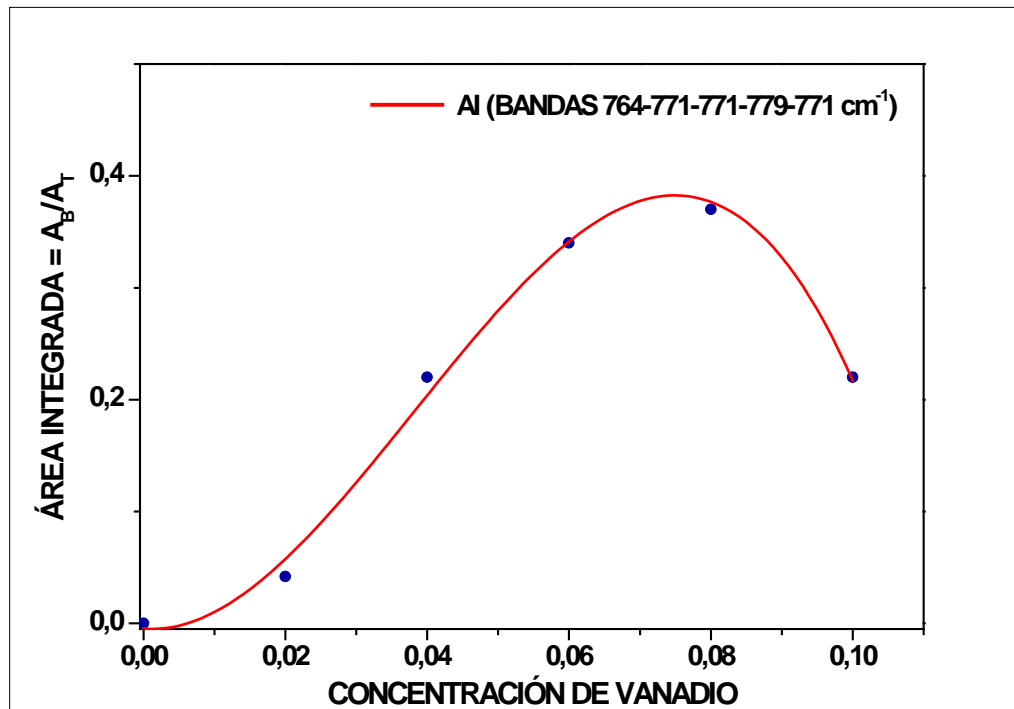


Figura 3.4 Evolución del área integrada (A_{BI}/A_{RI}) de los modos vibracionales correspondientes a las bandas 764, 771, 771, 779 y 771 cm^{-1} .

3.1.2 Difracción de rayos-X

En la figura 3.5 se presentan los difractogramas de los polvos cerámicos obtenidos y tratados térmicamente a 600°C durante 2 horas, como se observa; para ninguna concentración de vanadio fue posible eliminar las fases secundarias, para $0.00 \leq X \leq 0.08$ hay presencia mayoritaria de BiFeO_3 coexistiendo con las fases secundarias $\text{V}_{0.9}\text{Bi}_{8,1}\text{O}_{14}$ y $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, esta última debido a que el bismuto presenta una alta volatilidad [23]; para $x=0,1$ la fase mayoritaria es $\text{V}_{0.9}\text{Bi}_{8,1}\text{O}_{14}$. No se realizaron tratamientos térmicos a temperaturas mayores ya que en la literatura se reporta que el aumento de la temperatura facilita la formación y el incremento de las fases no deseadas [53].

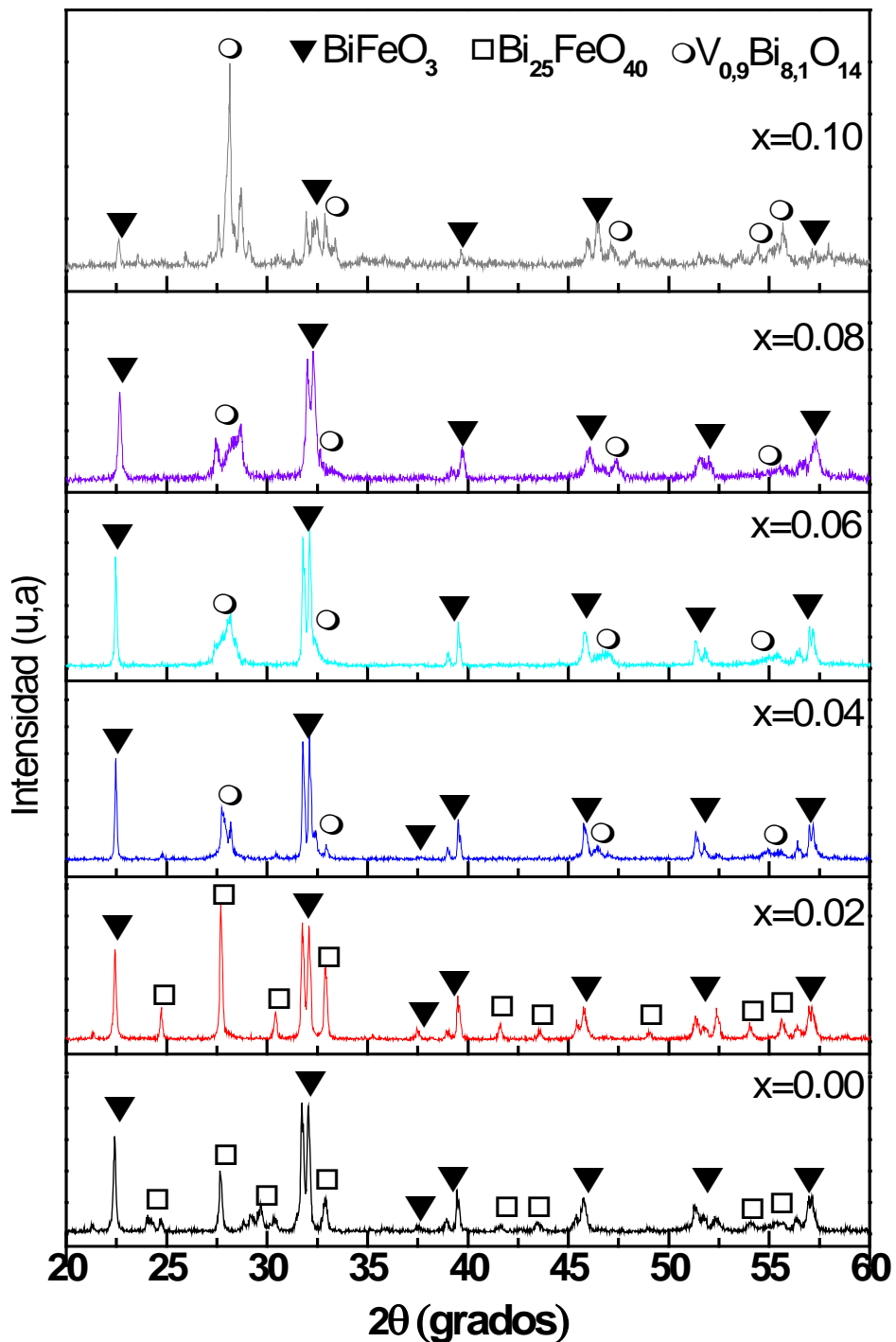


Figura 3.5 Difractogramas de polvos cerámicos del sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$, para diferentes concentraciones de vanadio, sintetizados por el método Pechini.

3.1.3 Microscopia electrónica de Transmisión (MET)

En la figura 3.6 se presentan las micrografías obtenidas por microscopia electrónica de transmisión para el BFO (a) sin dopaje y (b) con 2% molar de vanadio. En las dos muestras se observa que los polvos cerámicos sinterizados por el método Pechini tienen un tamaño de partícula nanométrico, morfología irregular (difusa) y se evidencia la presencia localizada de aglomerados.

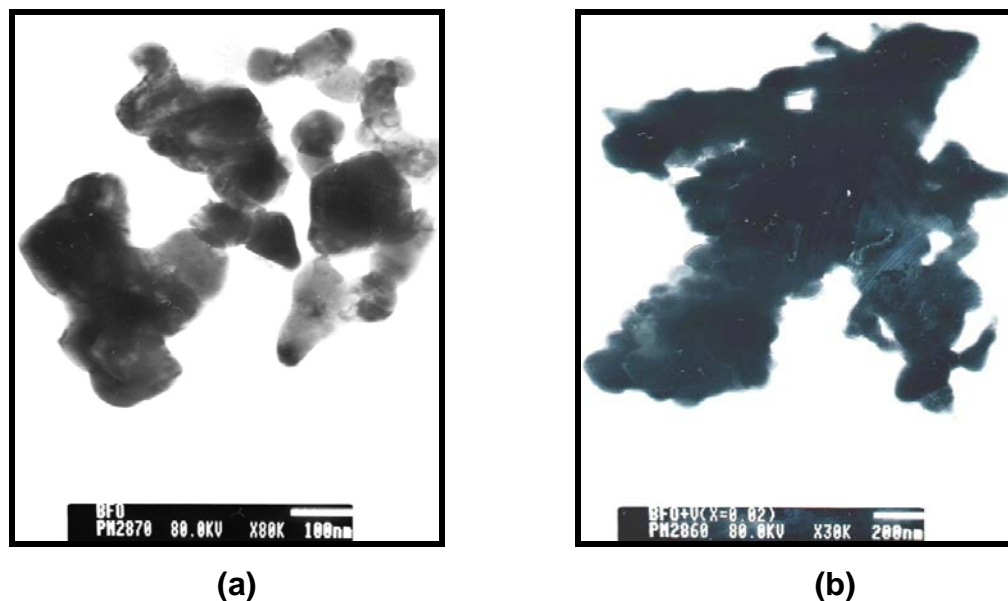


Figura 3.6 Micrografías de transmisión de polvos cerámicos del sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ para (a) $x = 0.00$ y (b) $x = 0.02$

3.1.4 Microscopia electrónica de Barrido (MEB)

En la figura 3.7 se presentan las micrografías obtenidas por microscopia electrónica de barrido para el BFO sin dopaje para aumentos de (a) X50000 y (b) X100000. En las dos micrografías se observa que las partículas son de tamaño nanométrico y presentan morfologías totalmente diferentes, la mayoría tiene un formato irregular y un pequeño porcentaje tiene forma acicular; las partículas con morfología irregular pueden corresponder a la fase mayoritaria (BiFeO_3) y las

aciculares corresponden a la fase no deseada $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, presente en menor porcentaje.

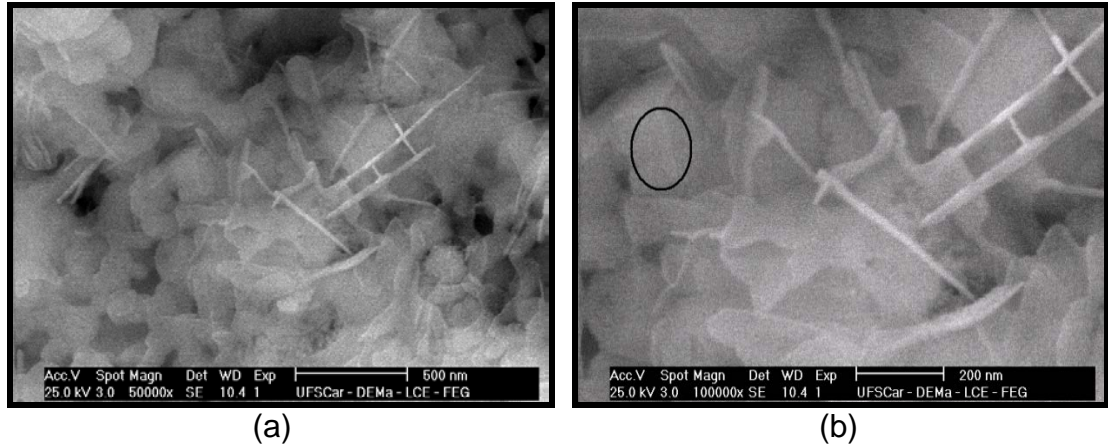


Figura 3.7 Micrografías de barrido de polvos cerámicos del sistema BFO para diferentes aumentos (a) X50000 y (b) X100000

La figura 3.8 presenta la composición de las partículas irregulares caracterizada por espectroscopia de energía dispersiva (EDS) para el BFO sin dopar, específicamente en la región marcada con un círculo en la figura 3.7 (b).

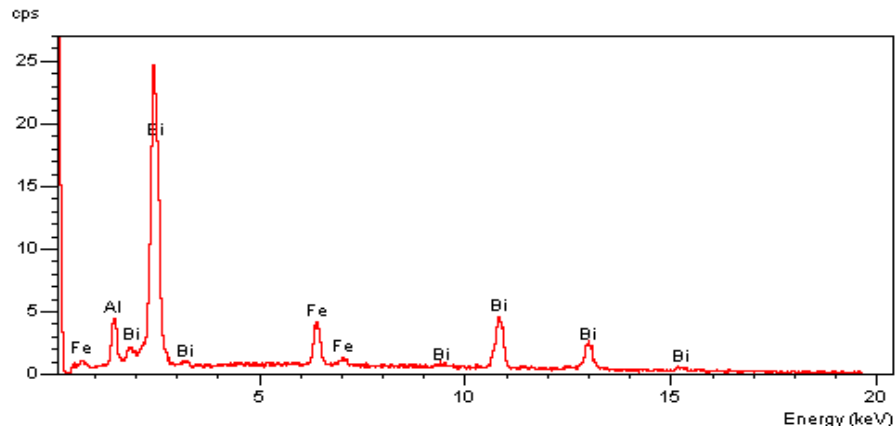
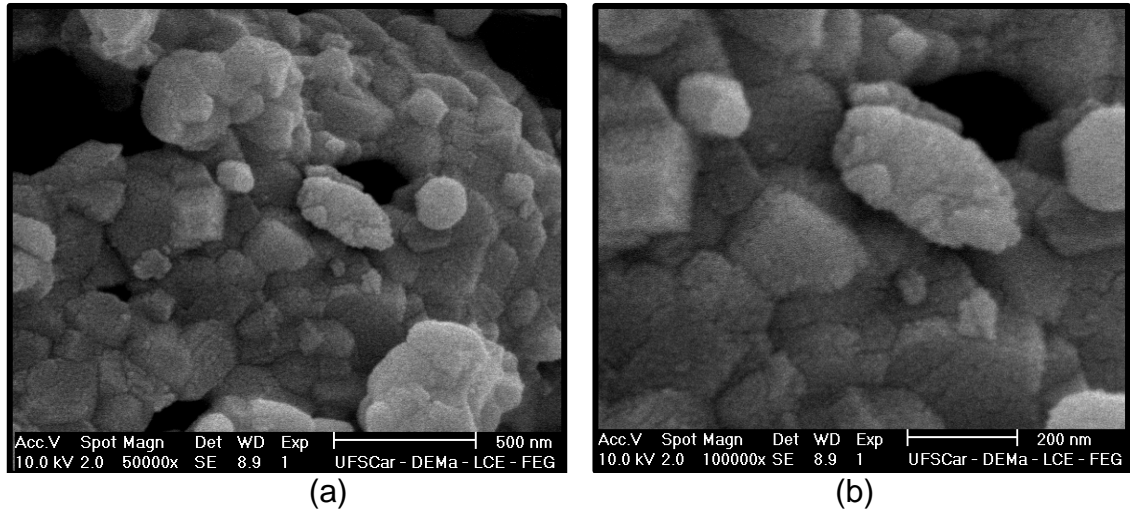


Figura 3.8 Espectroscopia de energía dispersiva obtenida para polvos cerámicos de BFO sin dopaje ($x=0.0$).

De igual forma, la figura 3.9 muestra las micrografías obtenidas para una concentración de vanadio ($x=0.04$) para aumentos de (a) X50000 y (b) X100000.

En las micrografías se observa que las partículas tienen forma y tamaño irregular similar a las presentadas en la figura 3.7 para el material sin dopar, se observa también la formación de cuellos debido a la pre-sinterización ocurrida a la temperatura de tratamiento térmico.



(a) (b)
Figura 3.9 Micrografías de barrido de polvos cerámicos del sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($X=0.04$) (a) X50000 y (b) X100000

Del difractograma mostrado en la figura 3.5, se puede concluir que el método Pechini no es eficiente para minimizar las fases no deseadas en la ferrita de bismuto con la adición de vanadio como dopante sustituyente del hierro en el sitio B de la estructura cristalina. El tener ausencia o sólo un pequeño porcentaje de fases no deseadas es un requisito fundamental para proseguir con los procesos de conformado, sinterización y la posterior caracterización eléctrica y magnética. Por este motivo, en esta parte del trabajo no se realizaron los procesos antes mencionados y se optó por utilizar otro método de síntesis para la obtención de los polvos cerámicos, los resultados obtenidos se presentan en el siguiente capítulo.



Capítulo 4

Método de reacción por combustión:

Síntesis, procesamiento y caracterización

4.1 Caracterización de los polvos obtenidos por el método de reacción por combustión

Los polvos cerámicos del sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ obtenidos por el método de reacción por combustión se caracterizaron utilizando diferentes técnicas, los resultados se indican a continuación.

4.1.1 Espectroscopia infrarroja

Los espectros infrarrojos de los polvos cerámicos del sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$, obtenidos para las diferentes concentraciones de vanadio estudiadas y sintetizadas por el método de reacción por combustión se presentan en la figura 4.1.

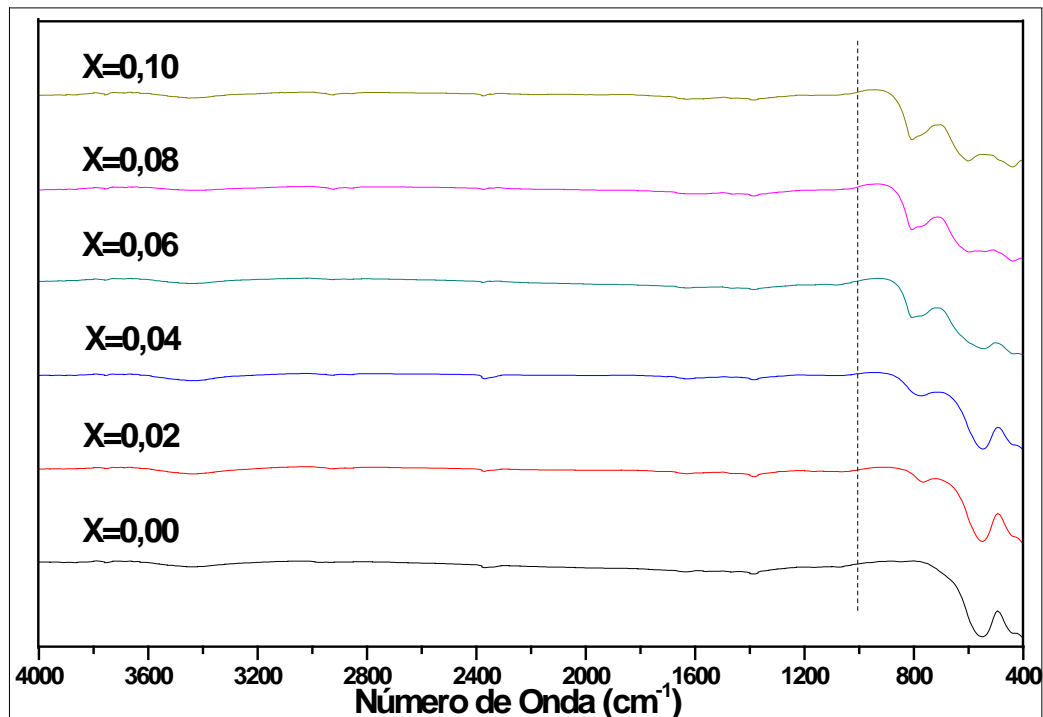


Figura 4.1 Espectros infrarrojo de los polvos cerámicos del sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$, para diferentes concentraciones de vanadio, sintetizados por el método de reacción por combustión.

En la figura 4.1, se puede observar que a excepción de la banda presente a $\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ que corresponde a modos de vibración del agua [50], sólo se presentan bandas relevantes en el rango comprendido entre 1000 cm^{-1} - 450 cm^{-1} , correspondientes a la región donde existen modos de vibración de los cationes de interés.

En la figura 4.2 se muestran los espectros tomados a los polvos del sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$, obtenidos para todas las concentraciones de vanadio en la región entre 1000 cm^{-1} - 400 cm^{-1} ; posteriormente cada una de las bandas presentes en la figura será analizada con más detalle. En la figura se observa que para el BFO sin dopaje se presentan dos bandas características a $\sim 450 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 550 \text{ cm}^{-1}$, asociadas a los modos *bending* del enlace O-Fe-O y *stretching* del enlace Fe-O, respectivamente [51]; no se presenta ninguna banda en la región entre 700 cm^{-1} y 800 cm^{-1} . Cuando el BFO se dopa con una cantidad de 0.02% molar, aparece una nueva banda a $\sim 770 \text{ cm}^{-1}$ la cual puede ser asignada a modos vibracionales del catión dopante. A medida que la cantidad de vanadio aumenta la banda se ensancha y se desplaza para la región de mayor número de onda, para la mayor concentración de vanadio utilizada se observa que esta banda abarca el rango entre 700 cm^{-1} - 900 cm^{-1} .

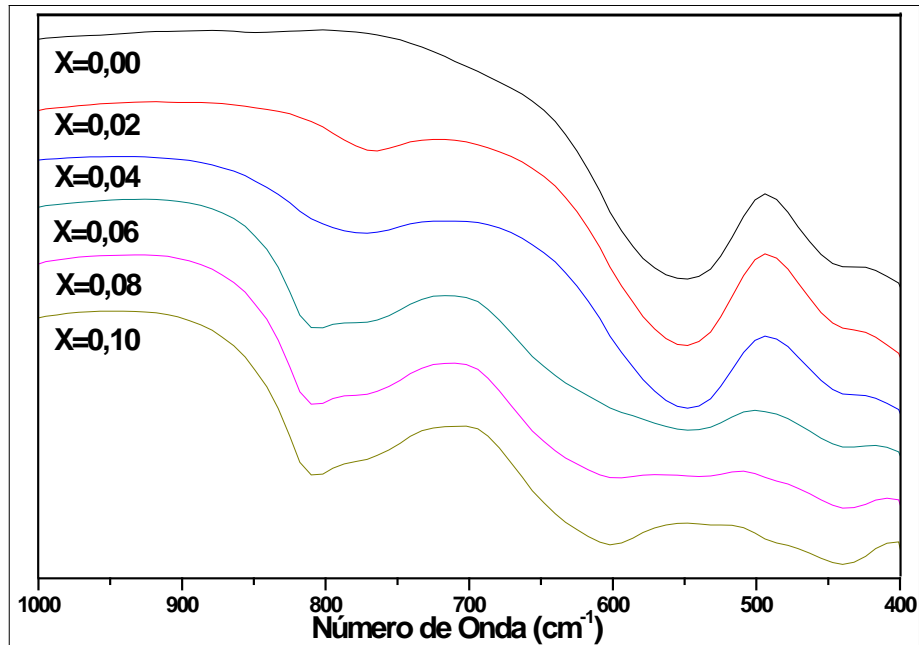


Figura 4.2 Espectros infrarrojo de polvos del sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ obtenidos por el método de reacción por combustión, en la región entre 1000 cm^{-1} - 450 cm^{-1} .

Para un análisis más detallado de los espectros característicos de la región de interés, se empleó la técnica de deconvolución de los espectros con el fin de poder identificar con mayor claridad las bandas presentes en el sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ obtenido a diferentes concentraciones ($x=0$; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1) y sintetizado por el método de reacción por combustión. Las gráficas se presentan en la figura 4.3.

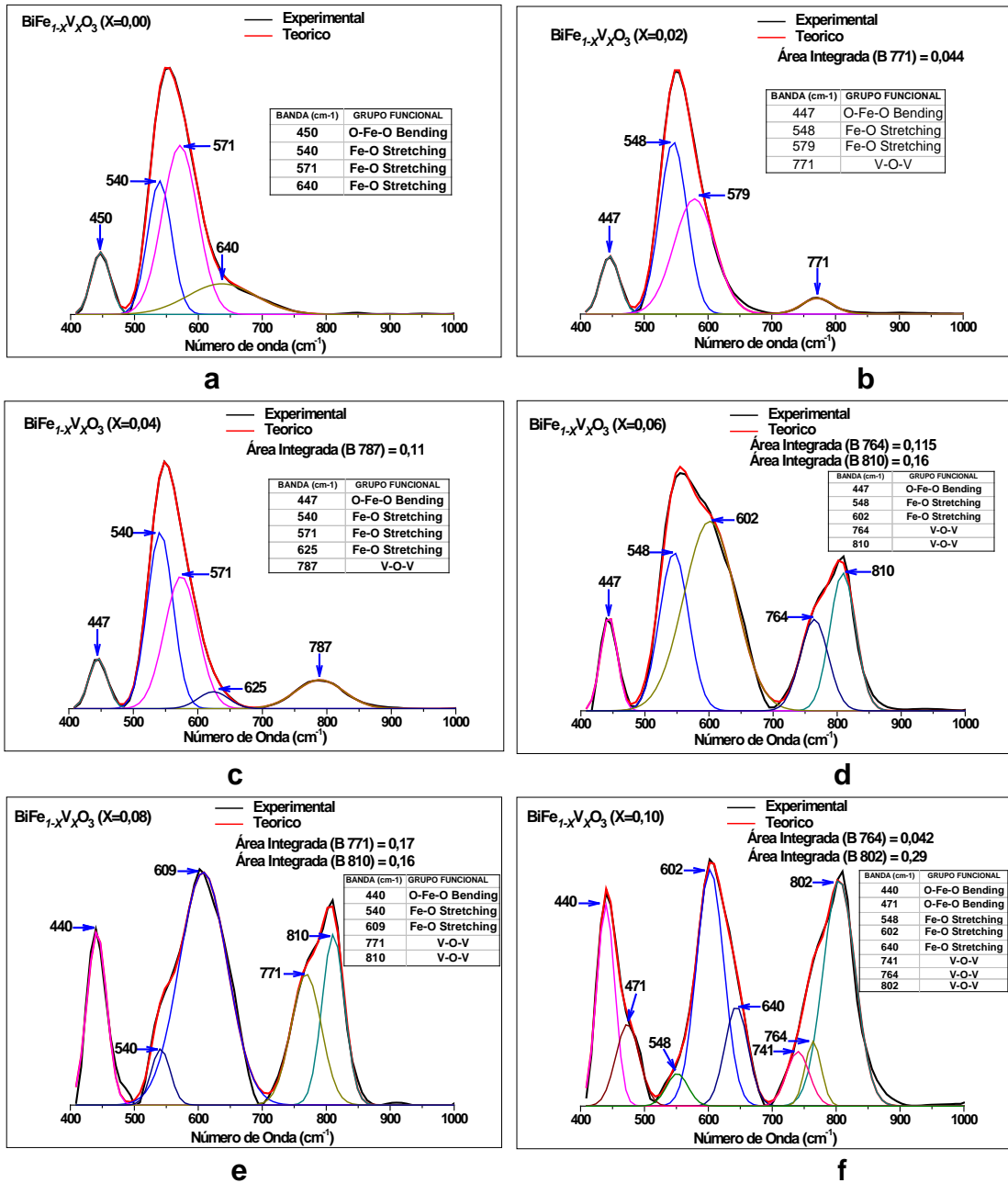


Figura 4.3 Deconvolución de los espectros FTIR del sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ obtenidos por el método de reacción por combustión.

En la figura 4.3(a), se observa una banda ubicada a $\sim 450 \text{ cm}^{-1}$ (como en la figura 4.2), se observa también que la banda ubicada a $\sim 550 \text{ cm}^{-1}$ es el resultado de la superposición de dos bandas ubicadas a ~ 540 y 571 cm^{-1} , asociadas a los modos

de vibración de los enlaces Fe-O [51]. También se observa la presencia de una banda a $\sim 640 \text{ cm}^{-1}$ en la figura 3.3(f) y en la figura 3.3(a) y asociada también a los modos de vibración de los enlaces Fe-O [51]. Al dopar con el menor porcentaje de vanadio ($x=0,02$), las bandas presentes en el material sin dopar experimentan un desplazamiento, la de $\sim 450 \text{ cm}^{-1}$ sufre un corrimiento hacia la izquierda (menores números de onda) y las de $\sim 540 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 571 \text{ cm}^{-1}$ sufren un corrimiento a la derecha (mayores números de onda). Aparece también una nueva banda a $\sim 771 \text{ cm}^{-1}$ asociada a enlaces V-O-V [52]. Esta nueva banda se va transformando a medida que se incrementa la concentración de vanadio. Cuando $x=0,04$ experimenta un desplazamiento a $\sim 787 \text{ cm}^{-1}$ y aumenta ligeramente en anchura e intensidad. Cuando $x=0,06$ su intensidad aumenta notablemente y abarca la región comprendida entre $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$ y 900 cm^{-1} . Esta banda en realidad está conformada por la superposición de dos bandas a $\sim 764 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 810 \text{ cm}^{-1}$ asociadas con los modos vibracionales del catión dopante. El espectro del material con $x=0,08$ es similar al analizado anteriormente, la única diferencia es que la intensidad de la banda relacionada con los modos de vibración del vanadio aumenta en intensidad, al igual que la banda ubicada a $\sim 440 \text{ cm}^{-1}$, de lo que se podría concluir que los enlaces generados entre el oxígeno y el vanadio interaccionan con los enlaces Fe-O. Para la máxima concentración de dopante las intensidades de las bandas principales son similares. La ubicada a $\sim 450 \text{ cm}^{-1}$ es el resultado de la superposición de dos bandas en $\sim 440 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 471 \text{ cm}^{-1}$ asociadas con modos de vibración Fe-O [51]. La encontrada a $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$, está conformada por tres bandas en $\sim 548 \text{ cm}^{-1}$, 602 cm^{-1} y 640 cm^{-1} asociadas también a modos vibracionales de enlaces Fe-O [51]. La banda asociada con enlaces generados por el catión dopante abarca la región entre 700 cm^{-1} y 900 cm^{-1} y está conformada igualmente por la superposición de tres bandas en $\sim 741 \text{ cm}^{-1}$, 764 cm^{-1} y 802 cm^{-1}

Desarrollando un análisis de área integrada, el enfoque se hace sobre las bandas características asociadas con el modo vibracional del enlace V-O-V [52] que está íntimamente ligado al incremento de la concentración de vanadio en la estructura (771-787-764–771–764 cm^{-1}). Para esto se determina la razón entre el área de la banda de interés (A_B) y el área de la región de interés (A_{RI}) (400-900 cm^{-1}), ecuación 25.

La figura 4.4, representa el comportamiento correspondiente al área integrada en función de la concentración molar de vanadio. Inicialmente la curva presenta un crecimiento significativo para los valores de $x=0,02 - 0,04$, este comportamiento está asociado a la incorporación de vanadio en la estructura perovskita y la modificación de estos enlaces cuando la concentración de vanadio aumenta, este valor de área integrada se mantiene constante para concentraciones entre 0,04 y 0,06, en estas concentraciones el porcentaje de fase perovskita se mantiene aproximadamente constante, hecho que fue constatado por difracción de rayos-X (figura 4.5). Para $x=0,08$, la banda analizada experimenta un incremento y una notable disminución del mismo cuando se alcanza la máxima concentración de dopante. Lo anterior puede ser explicado con base en la siguiente hipótesis: para los valores de $x \geq 0.08$ los enlaces V-O-V comienzan a modificar su entorno debido a que comienzan a formarse nuevas fases en el material. Para la última concentración ($x=0.10$), la estructura perovskita se disocia y los enlaces V-O-V tienen un entorno completamente distinto al que tenían inicialmente, hecho que es corroborado por la difracción de rayos-X.

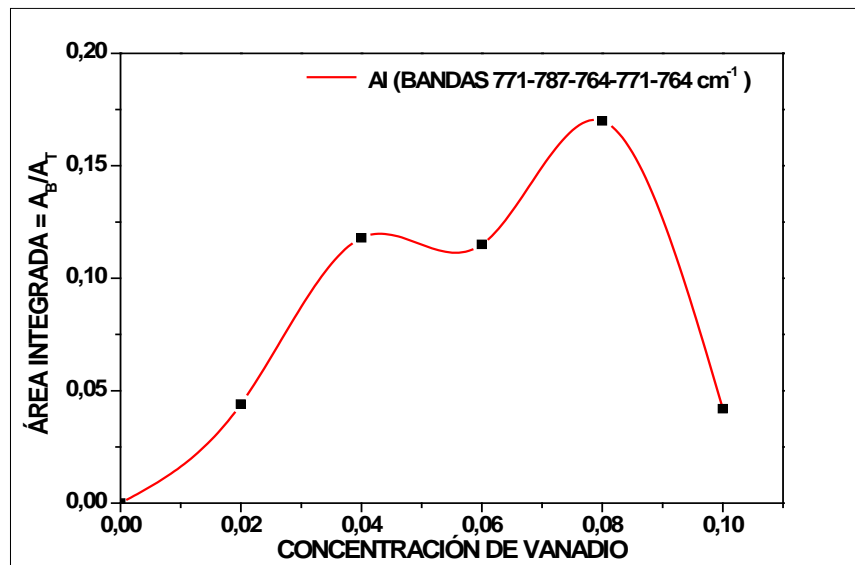


Figura 4.4 Evolución del área integrada (A_{BI}/A_{RI}) de los modos vibracionales correspondientes a las bandas 771, 787, 764, 771 y 764 cm^{-1} de los espectros IR

4.1.2 Difracción de rayos-X

En la figura 4.5 se presentan los difractogramas de los polvos cerámicos del sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ obtenidos por el método de reacción por combustión; se observa que con este método de síntesis los difractogramas muestran disminución de las fases secundarias respecto al método pechini para las diferentes concentraciones de vanadio en especial para las comprendidas entre $0.0 \leq X \leq 0.04$, mientras que para valores de $x \geq 0.06$ la fase de interés (BFO) tiende a desaparecer, hecho que puede ser corroborado por la modificación de las bandas en los espectros infrarrojos presentados en la figura 4.3 (d), (e) y (f), es decir, el desdoblamiento en la banda asociada al enlace V-O-V [52], lo que a su vez está relacionado con la distorsión de la estructura perovskita, ligera presencia de nuevas fases, lo que confirma la hipótesis que dio explicación a los resultados de FT-IR, resaltando que la estructura perovskita desaparece dando origen a la formación de un número considerable de nuevas fases.

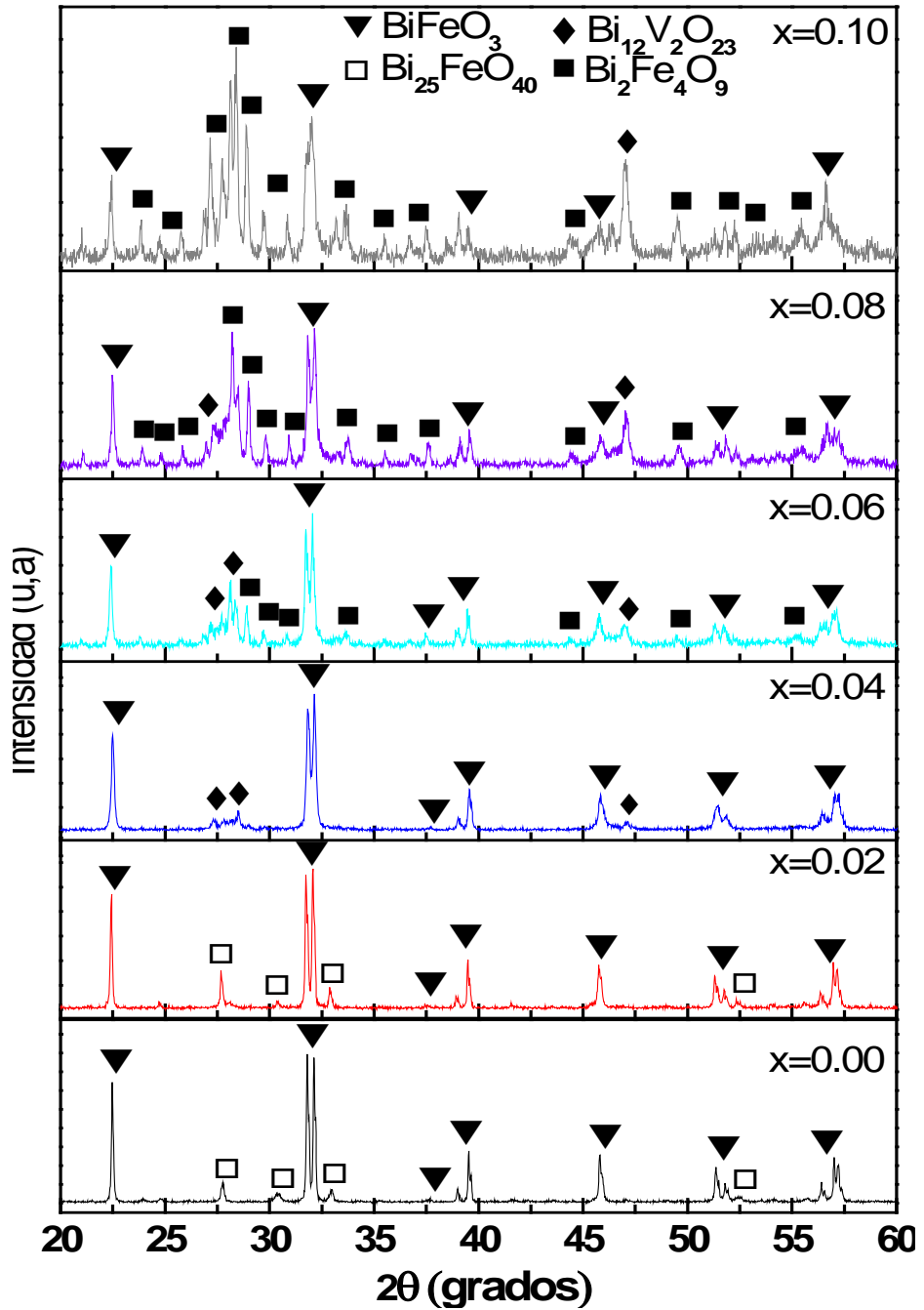


Figura 4.5 Difractogramas de los polvos cerámicos del sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$, para diferentes concentraciones de vanadio, sintetizados por el método de reacción por combustión.

La figura 4.6 muestra los difractogramas obtenidos de los polvos cerámicos del sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ sintetizado por el método de reacción por combustión (a) y el método pechini (b) para $x=0.0$ respectivamente con el fin de establecer el paralelo de comparación que permitió identificar detalladamente la presencia en mayor porcentaje de BFO para el material sintetizado por el método de reacción por combustión con un espectro más definido y menor porcentaje de fase secundaria.

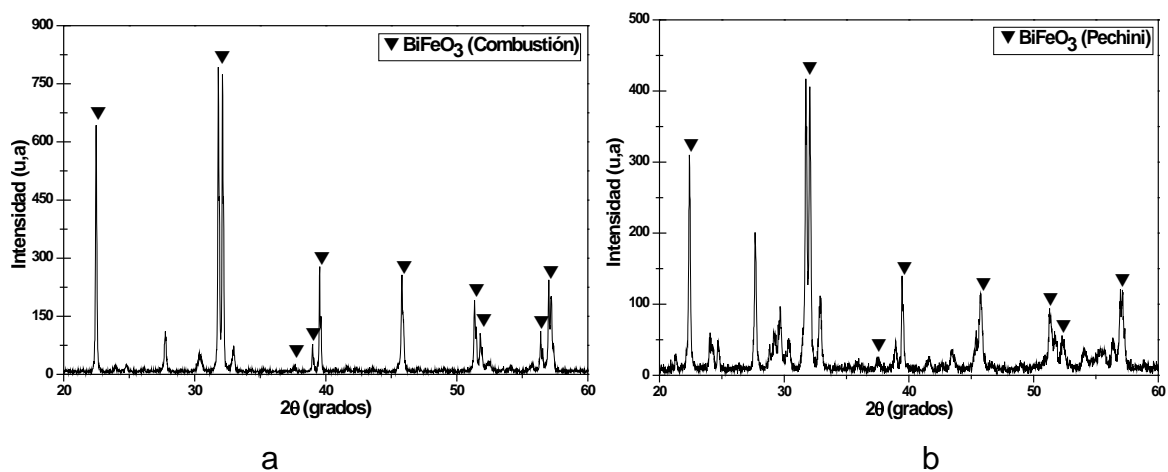


Figura 4.6 espectro de rayos-x del compuesto BiFeO_3 sintetizados por a) Método de reacción por combustión b) Método Pechini.

El análisis continuó con los polvos cerámicos del sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ con concentraciones de $x=0.0$; 0.02 ; 0.04 . Fueron determinados los parámetros de red, grupo espacial y volumen de la celda unidad para la fase de interés (BiFeO_3); de esta forma, la indexación de los patrones de difracción obtenidos para las concentraciones mencionadas, se realizó con el programa **CHEKCELL**.

La figura 4.7 ilustra la interfaz de usuario del programa utilizado sobre el cual se indexaron los difractogramas obtenidos para cada una de las concentraciones anteriormente mencionadas, este programa permitió de manera practica poder determinar la simetría, volumen de la celda unidad y parámetros de red.

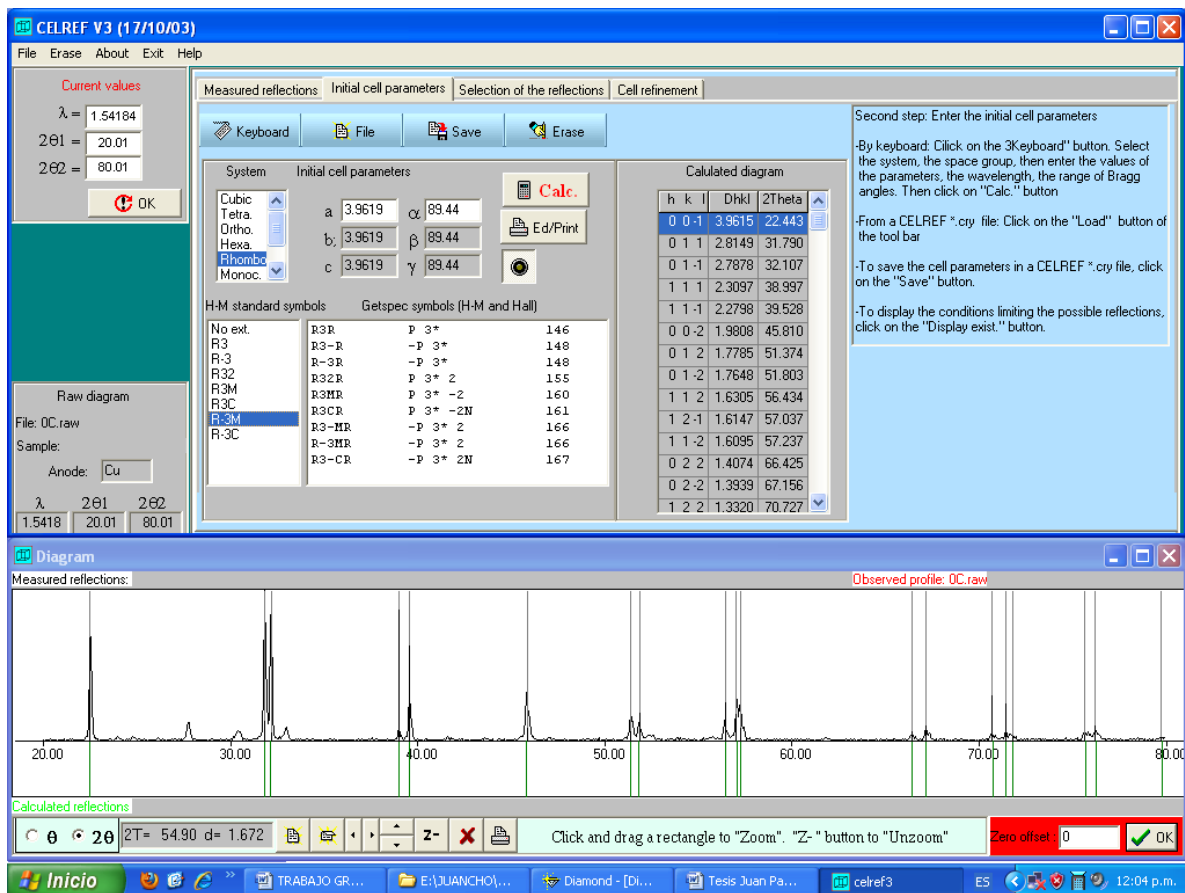


Figura 4.7 Interfaz grafica de usuario programa CHEKCELL.

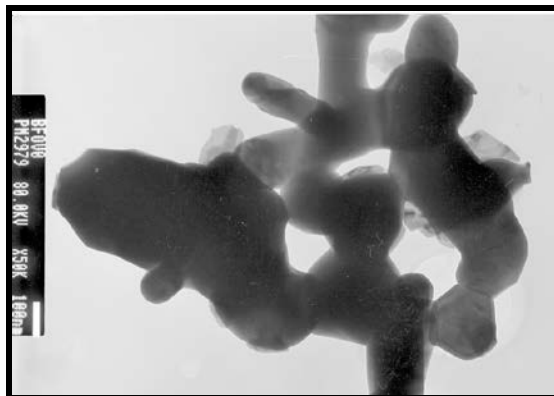
La tabla 4.1 muestra los resultados obtenidos para cada difractograma; destacando inicialmente que el grupo espacial que mejor se ajustó al perfil de los difractogramas fue *Hexagonal R3-M* con estructura cristalina tipo perovskita.

Tabla 4.1. Parámetros de red de la fase BiFeO₃ y volumen de celda unidad a diferentes concentraciones.

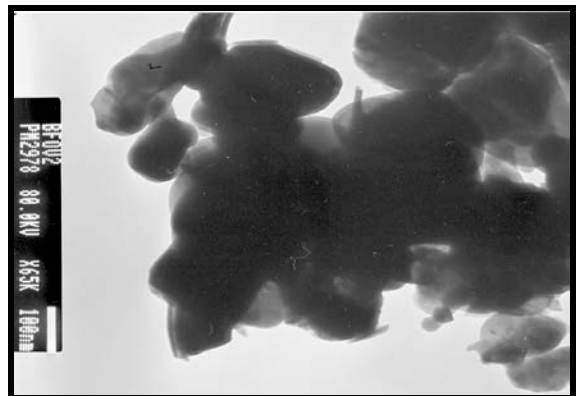
CONCENTRACION BiFe _{1-x} V _x O ₃	PARAMETROS DE RED (Å) a = b = c	$\alpha=\beta=\gamma$	VOLUMEN (Å ³)
0.00	3.9619	89.44	62.19
0.02	3.9644	89.42	62.30
0.04	3.9568	89.39	61.94

4.1.3 Microscopia electrónica de transmisión (MET)

En la figura 4.8 se presentan las micrografías obtenidas por microscopia electrónica de transmisión para el BFO (a) sin dopaje, (b) con 2% molar de vanadio, (c) y (d) con 4% molar de vanadio a diferente aumento (x65000, x120000 respectivamente). En la figura se observa que los polvos cerámicos presentan un tamaño de partícula nanométrico, morfología irregular y se evidencia la presencia de aglomerados.



(a)



(b)

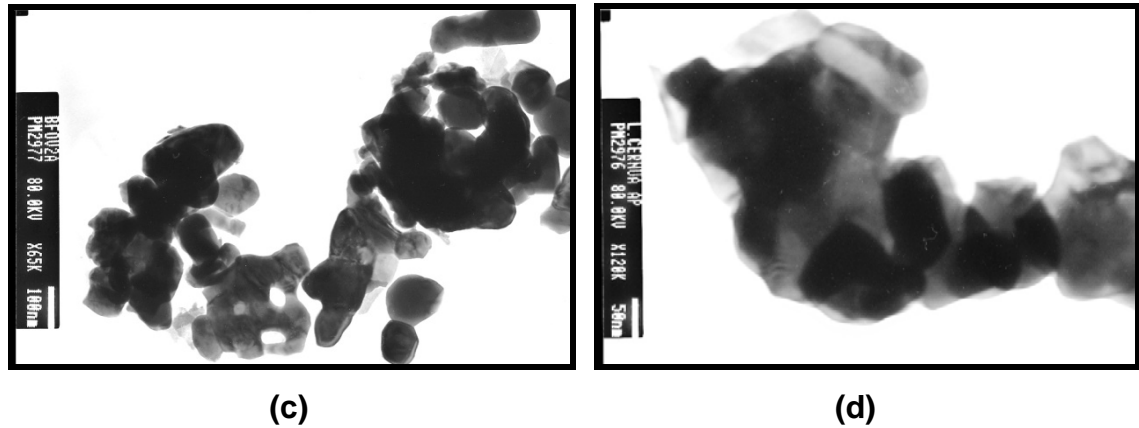


Figura 4.8. Microscopia electrónica de transmisión del sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ para: (a) $x=0.00$, (b) $x=0.02$, (c) $x=0.04$ (X65000) y (d) $x=0.04$ (X120000)

4.1.4 Microscopia electrónica de Barrido (MEB)

Para determinar de una manera directa el tamaño de partícula o de grano, analizar la microestructura y establecer la morfología; además, comparar estos resultados con las micrografías realizadas a los polvos obtenidos por el método Pechini a esta temperatura y tiempo de calcinación, las micrografías del material se obtuvieron a dos aumentos, uno a 50000x y otro a 100000x. Las micrografías del sistema se presentan en las figuras 4.9 y 4.10 para dos estequiometrias $x=0.0$ y 0.04 respectivamente. De manera general, las micrografías permiten apreciar la irregularidad de las partículas y la formación de cuellos asociados a la formación de presinterizados en los polvos cerámicos de $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$. El tamaño de las partículas se encuentra sobre $\sim 150\text{nm}$.

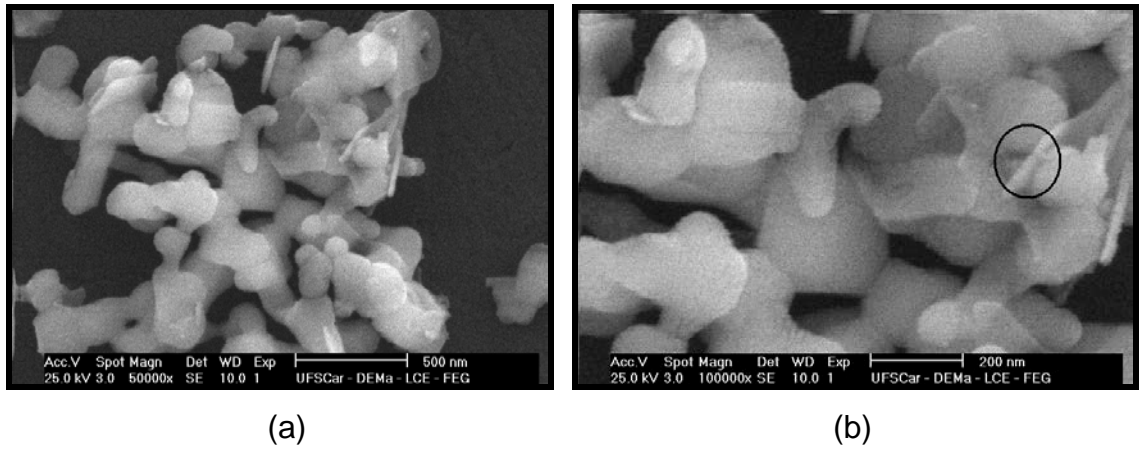


Figura 4.9. Microscopia electrónica de barrido del sistema BiFeO_3 sin dopaje con dos aumentos diferentes (a) X50000 y (b) X100000.

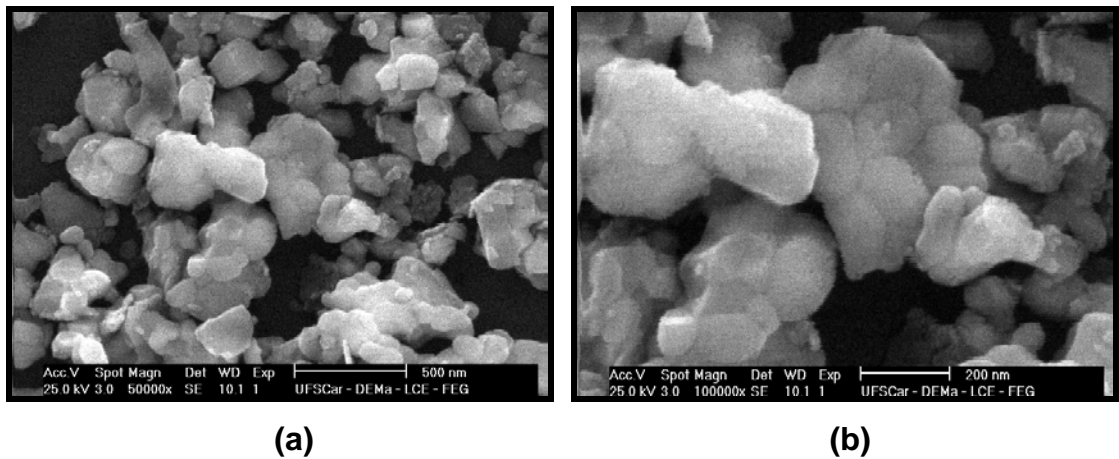


Figura 4.10. Microscopia electrónica de barrido del sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ para $x=0.04$ con aumentos de (a) X50000 y (b) X100000.

La figura 4.11 muestra la caracterización por espectroscopia de energía dispersiva (EDS) de los polvos cerámicos del sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($x=0.0$), con el fin de determinar los elementos presentes específicamente en la región marcada con un círculo en la figura 4.8 (b).

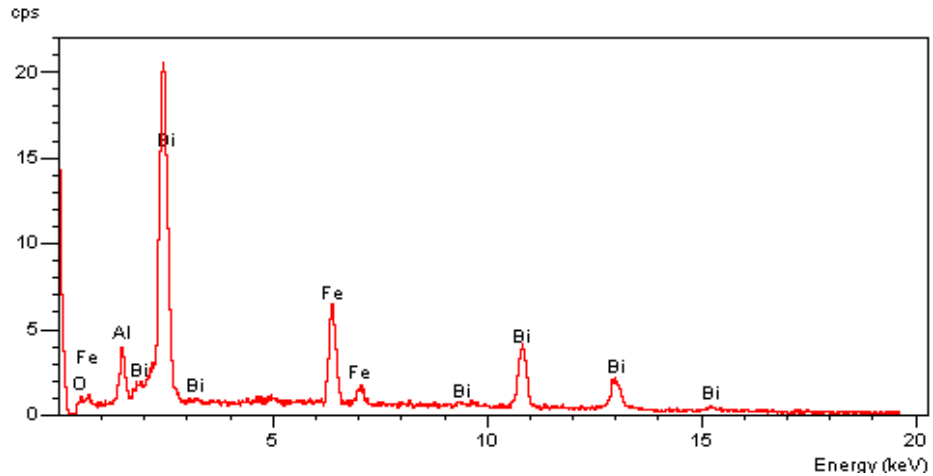


Figura 4.11 Espectroscopia de energía dispersiva obtenida para polvos cerámicos de BFO sin dopaje ($x=0.0$).

4.2 Procesamiento de polvos cerámicos

Se llevó a cabo la conformación de las pastillas correspondientes para la posterior caracterización eléctrica. La teoría indica que la densidad deseada del compuesto en fase pura BFO es de 8.45gr/cm^3 .

Las medidas de densidad experimental calculadas usando la ecuación 23 a diferente temperatura y tiempo se presentan en la tabla 4.2.

Tabla 4.2. Valores de densidad medidos experimentalmente por medio del principio de Arquímedes.

TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (horas)	DENSIDAD (gr/cm^3)	DENSIDAD TEÓRICA (%)
800	4	6.98	82.6
800	8	5.5	65.08
800	12	5.1	60.35
800	24	5.97	70.65
850	2	7.16	84.73

Usando el sistema diseñado para medir la densidad de las pastillas y después de varios ensayos previos se encontró que el tratamiento térmico y tiempo para el cual la densidad experimental se aproxima a la densidad teórica es de 850°C/2horas.

La figura 4.12 muestra las pastillas fabricadas de acuerdo a los parámetros determinados anteriormente para las cuales se llevó a cabo la caracterización eléctrica.

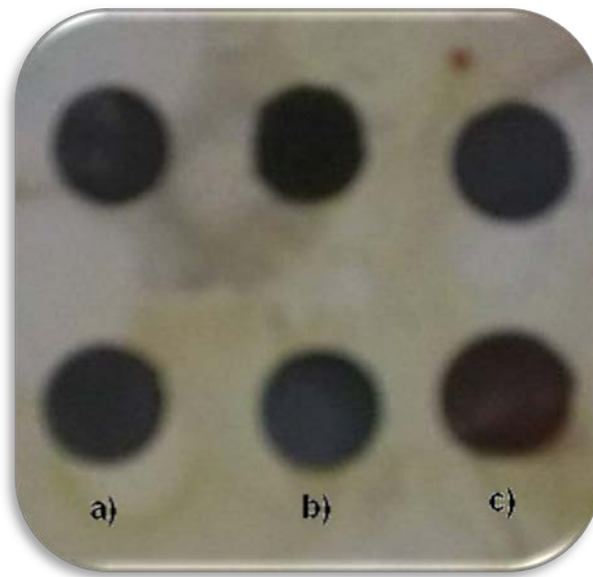


Figura 4.12 pastillas fabricadas para caracterización eléctrica, a) $x=0.0$ b) $x=0.02$
c) $x=0.04$

4.3 Caracterización Eléctrica

Teniendo en cuenta los datos de la tabla 4.2, fueron sinterizadas muestras con composición $x=0,0$, $0,02$ y $0,04$ a una temperatura de 850°C durante un tiempo de 2h. Las pastillas obtenidas fueron preparadas de la forma descrita en el apartado 2.4 y posteriormente se hicieron medidas de constante dieléctrica y de pérdidas en función de la temperatura, los resultados se presentan en la figura 4.13.

La figura 4.13a, presenta la dependencia de la parte real de la constante dieléctrica con la temperatura para el BFO puro; el patrón es difuso y presenta dos máximos con valores bastante altos en la constante dieléctrica a $\sim 90^{\circ}\text{C}$ y $\sim 230^{\circ}\text{C}$ (del orden de 10^3), a 1 kHz. Estos máximos no están relacionados con una transición ferro-para ya que la temperatura de Curie para el BFO es 830°C [54]. El máximo de la constante dieléctrica cambia para valores mayores de temperatura con el aumento de la frecuencia, reflejando un comportamiento relaxor. Estas anomalías presentes en la constante dieléctrica están de acuerdo con lo reportado por Ye y Zhu [55], aunque la naturaleza de esas anomalías no ha sido explicada. No hay información en la literatura con relación a la anomalía presentada en la muestra a $\sim 90^{\circ}\text{C}$. La anomalía presente a $\sim 230^{\circ}\text{C}$, está de acuerdo con medidas dieléctricas reportadas [56], en donde se plantea que el origen de esta anomalía requiere de un análisis más profundo.

Al adicionar 2% de vanadio al BFO (figura 4.13b) los dos picos difusos presentes en el material sin dopante sufren una notable deformación, observándose en el rango de temperatura analizado sólo un amplio máximo alrededor de $\sim 150^{\circ}\text{C}$. Esto demuestra la gran influencia que tiene el catión dopante en la estructura cristalina del BFO la cual logra eliminar las anomalías presentes que son producto de los efectos cooperativos eléctricos y magnéticos que presenta el material. Cuando el dopaje aumenta a un valor de 4% (figura 4.13c), el valor de ϵ' aumenta con el aumento de la temperatura en el rango de temperatura y frecuencias analizado, pero no se observa, en este rango, ninguna anomalía en dicha constante; sin embargo, el incremento tanto en la constante dieléctrica como en el factor de pérdidas sugiere que esta(s) anomalía(s) se presenta(n) a temperatura(s) mayor(es).

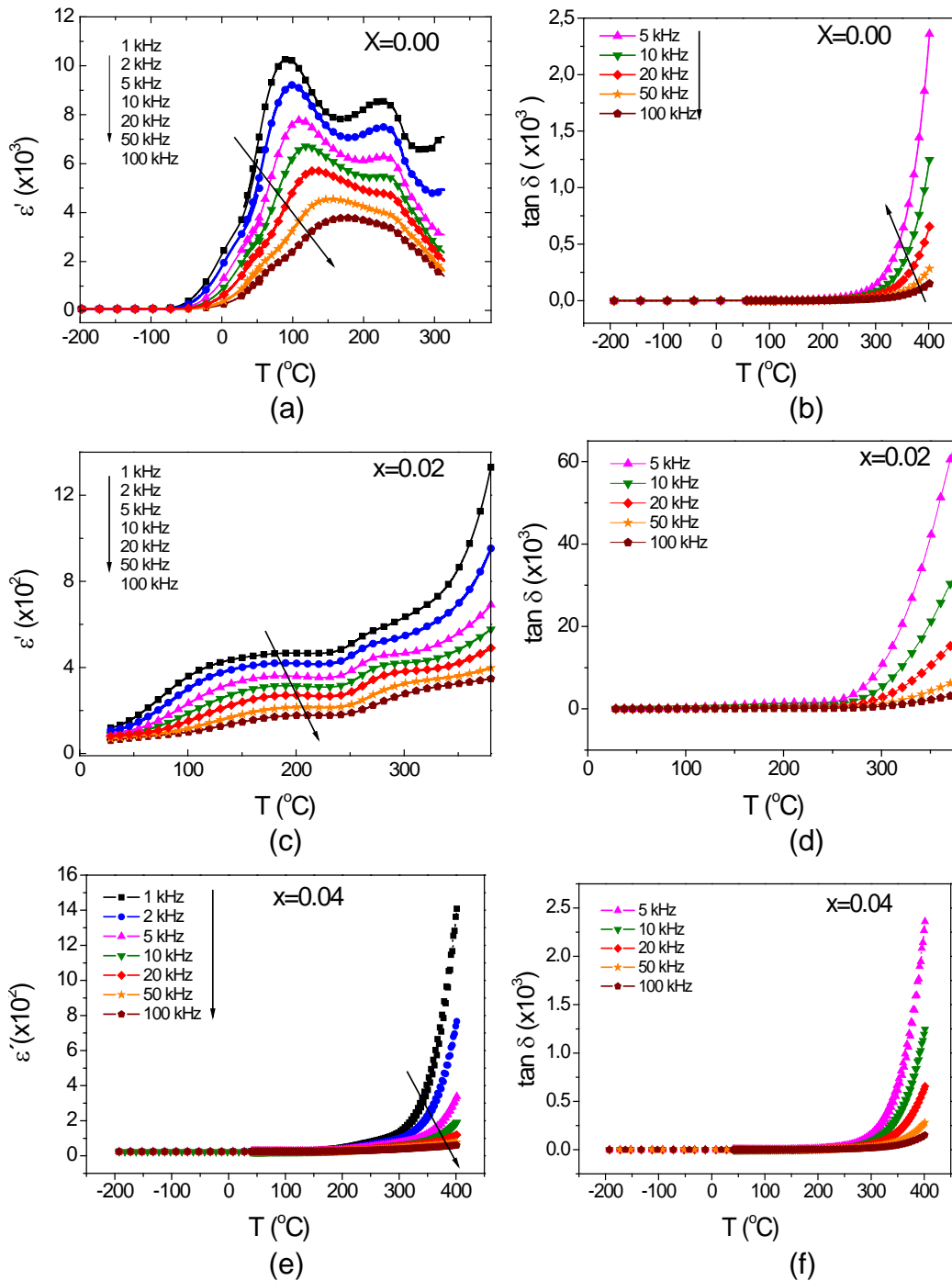


Figura 4.13 Constante dieléctrica vs temperatura (a, c, e) y pérdidas dieléctricas vs temperatura (b, d, f) para el $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.02, 0.04$)

El BFO presenta un pequeño momento dipolar debido a la presencia de iones Fe^{3+} [57]. Ha sido reportado que el ordenamiento magnético puede cambiar el valor de la constante dieléctrica y de las pérdidas; como es sugerido en [57], el comienzo de un ordenamiento magnético puede ser responsable por el cambio en la conductividad eléctrica, y así puede ser observado un incremento en la constante dieléctrica correspondiente a la conductividad ac. El rápido incremento en los parámetros dieléctricos a alta temperatura es debido a esta conductividad [57].

Los grandes valores en el factor de pérdidas (figura 4.13 (b), (d) y (f)) son debido a las altas corrientes de fuga presentes en las muestras, lo que puede ser atribuido a la presencia de fases espurias y a la baja densidad alcanzada en el proceso de sinterización; aunque se ha encontrado que este problema persiste incluso en cerámicas de BiFeO_3 de alta pureza, donde este hecho se explica por el cambio espontáneo del estado de oxidación de $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$, esta transición genera la formación de vacancias de oxígeno para la preservación de la neutralidad eléctrica local y causa incrementos de conductividad los que son activados térmicamente. Se considera que la alta conductividad encontrada especialmente a altas temperaturas causada por los factores mencionados anteriormente podría tener un efecto de dopaje y transformar el dieléctrico en un semiconductor [54].

En la figura 4.14 (a) y (b) se presentan las curvas de constante dieléctrica para el BFO puro y con 2% de vanadio respectivamente, para un ciclo de calentamiento-enfriamiento; en ellas puede observarse histéresis térmica en el material (los valores de la constante son mayores en el proceso de calentamiento que en el de enfriamiento) la cual es más pronunciada para el material puro que para el dopado; esta histéresis térmica puede ser reducida si el sistema tiene una mayor superficie específica, pudiendo ser despreciada para superficie específica extremadamente grande. Hay que destacar que la histéresis térmica no es una propiedad intrínseca del sistema [58].

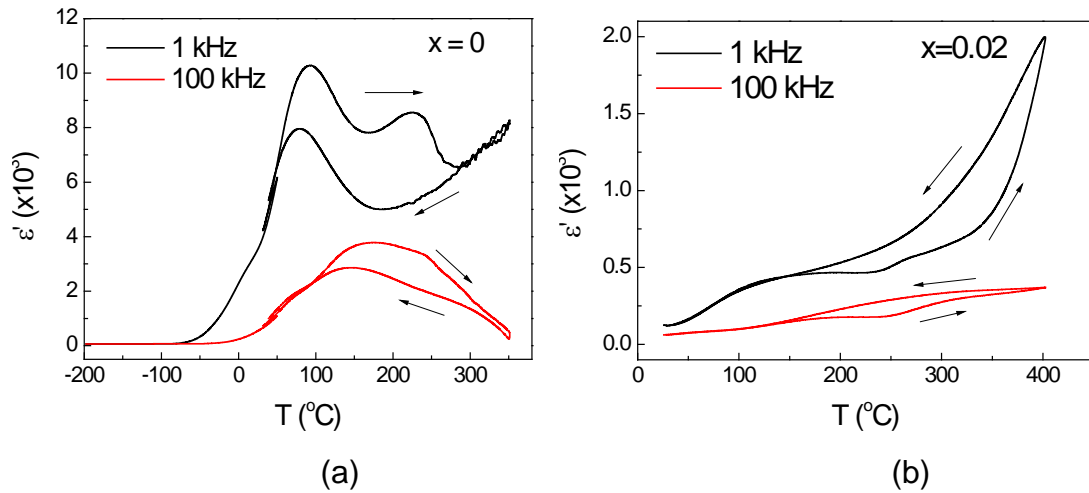


Figura 4.14 Constante dieléctrica vs temperatura en un ciclo de calentamiento-enfriamiento para el $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.02$)

4.4 Caracterización Magnética

Los resultados mostrados a continuación corresponden a la caracterización magnética realizada a los polvos cerámicos del sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ para concentraciones de $x=0.0$ y $x=0.02$.

La figura 4.15 muestra el espectro Mössbauer correspondiente al sistema sin dopar; los resultados correspondientes al ajuste del espectro, refinando parámetros de interés, se relacionan en la tabla 4.3.

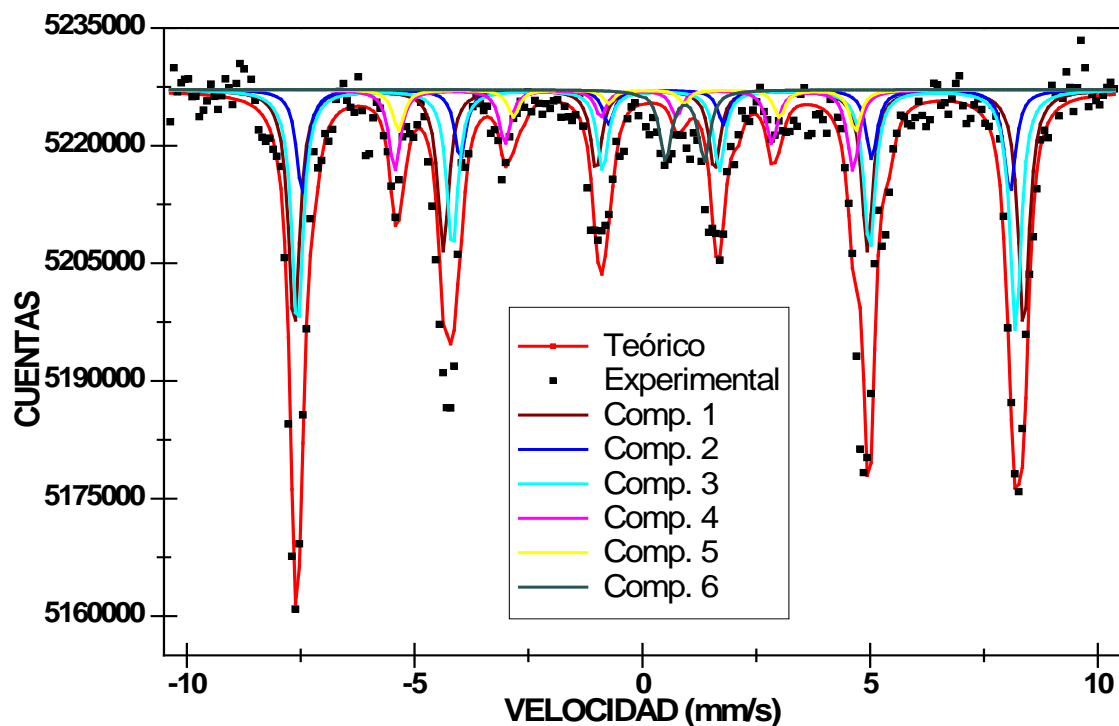


Figura 4.15 Espectro Mössbauer obtenido del sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($X=0.0$).

Tabla 4.3 Parámetros Hiperfinos de la muestra $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($X=0$)

	δ (mm/s)	GA (mm/s)	A (%)	ΔE_q (mm/s)	H (Koe)
Sitio 1	0.359	0.30	30.78	0.0791	495
Sitio 2	0.444	0.30	13.25	-0.221	495
Sitio 3	0.395	0.30	30.78	-0.100	480
Sitio 4	-1.2	0.30	5.23	0.682	487
Sitio 5	-0.209	0.30	10.24	-0.321	389
Sitio 6	-0.09	0.30	5.23	-0.432	310

δ_{Fe} (mm/s) = **-0.034** Desvió isomérico de la muestra de calibración que corresponde a Fe^{57} .

Donde:

- δ (mm/s) Desvío isomérico en mm/s.
- GA (mm/s) Ancho de línea.
- A (%) Porcentaje de área espectral.
- ΔE_q (mm/s) Desdoblamiento cuadrupolar.
- H (Keo) Campo hiperfino.

La figura 4.16 muestra el espectro Mössbauer obtenido para una concentración de $X=0.02$. Los ajustes del espectro se relacionan en la tabla 4.4

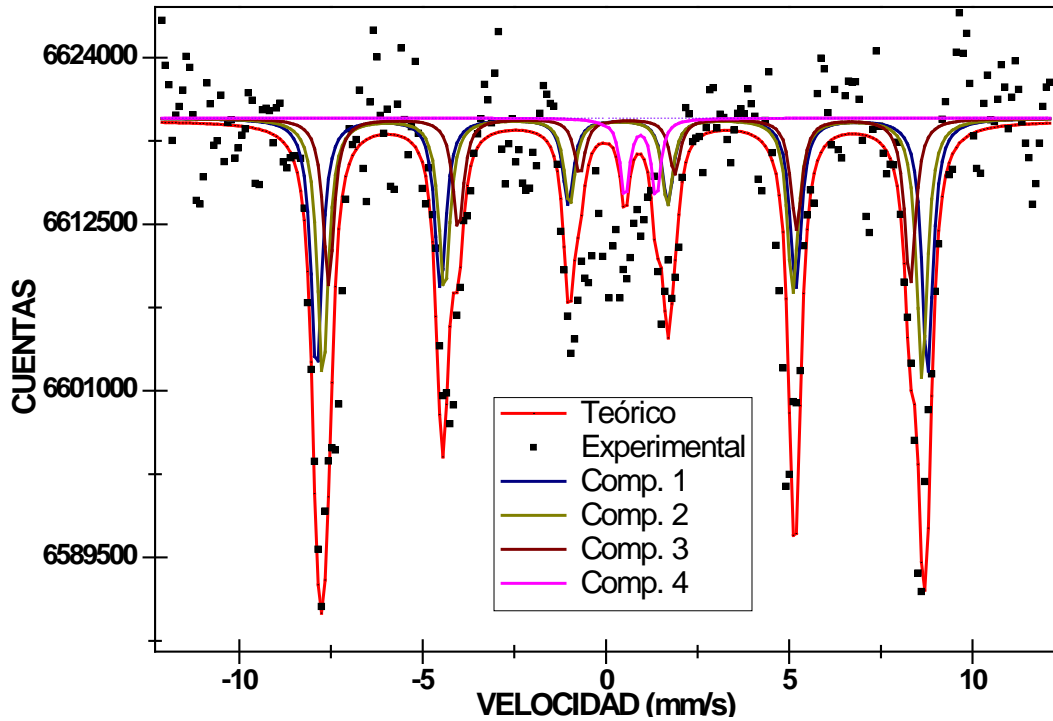


Figura 4.16 Espectro Mössbauer obtenido del sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($X=0.02$).

Tabla 4.4 Parámetros Hipercfinos de la muestra $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($X=0.02$)

	δ (mm/s)	GA (mm/s)	A (%)	ΔE_q (mm/s)	H (KOe)
Sitio 1	0.435	0.36	35.85	0.106	515
Sitio 2	0.448	0.36	36.36	0.103	505
Sitio 3	0.499	0.36	23.21	0.000	490
Sitio 4	0.944	0.30	4.59	0.851	--

δ_{Fe} (mm/s) = **-0.049** Desvió isomérico de la muestra de calibración que corresponde a Fe^{57} .

De la presencia de un sexteto en los espectros Mössbauer se puede concluir que la muestra presenta un comportamiento magnético. Los picos de absorción para el BFO puro presentan asimetría junto con un alargamiento de línea; estas

anomalías probablemente están relacionadas con el ordenamiento cicloidal de los espines de Fe^{3+} comparado con el espectro Mössbauer obtenido recientemente por *Lebeugle et al* [47] presentado en la pagina 58 de este trabajo.

De los ajustes realizados para cada espectro, se destacan el desvío isomérico y el desdoblamiento cuadrupolar; parámetros que están íntimamente asociados con las características magnéticas del material.



Conclusiones

El método de reacción por combustión permitió la obtención del sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ con fase perovskita mayoritaria para bajas concentraciones de dopante menores que 4%, esto puede ser debido a que en este método de síntesis se alcanzan temperaturas muy altas en intervalos muy pequeños de tiempo, pudiendo ser esta la causa de la formación de fases secundarias en menor porcentaje. A la temperatura de síntesis se evidencia la presencia de presinterizados.

Aunque con el método pechini no se obtuvo la fase pura BFO, esta prevalece como fase mayoritaria hasta concentraciones tan altas como 8% de dopante, esto puede deberse a que la relación molar ácido cítrico/etilenglicol no es la indicada para la síntesis del sistema estudiado.

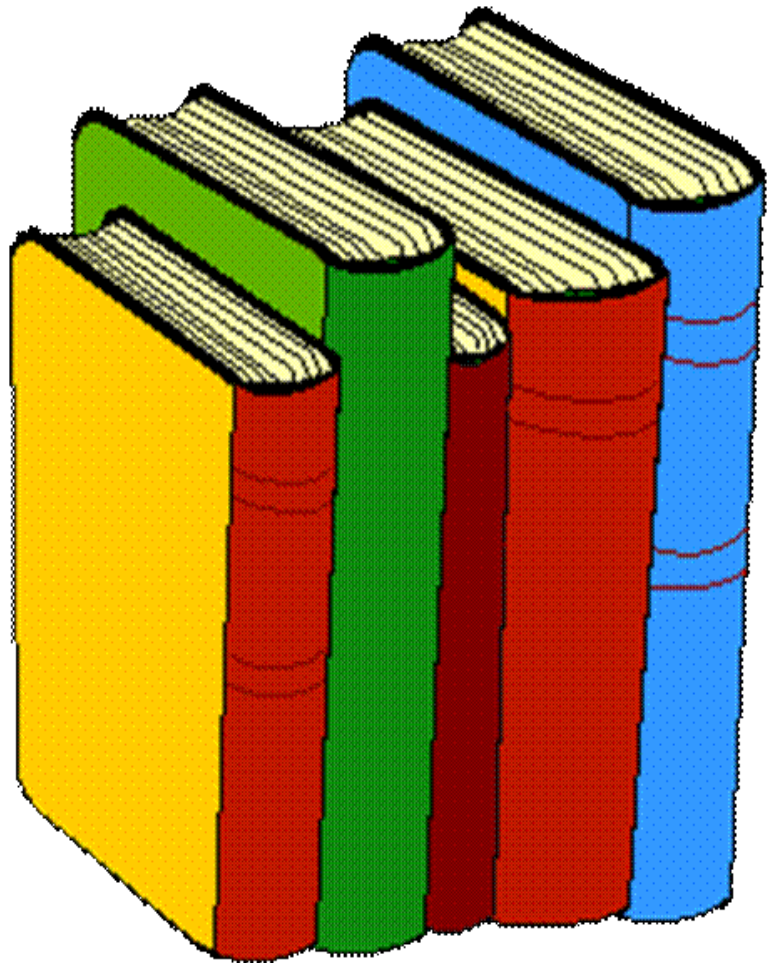
La incorporación de vanadio afecta significativamente los enlaces presentes en la estructura perovskita, lo que fue corroborado por FT-IR.

La caracterización eléctrica permitió evidenciar el comportamiento relaxor del BFO puro y la presencia de dos anomalías que no están relacionados con la temperatura de *Curie*; estas anomalías aunque han sido reportadas en la literatura no se da una explicación al fenómeno que las genera; pudiendo ser una respuesta de un efecto originado por interacciones cooperativas eléctricas-magnéticas. Con la medida que se incorpora vanadio en la estructura las anomalías tienden a eliminarse, sin embargo la constante dieléctrica aumenta con la temperatura lo cual sugiere que se puedan presentar anomalías a temperaturas mayores.

El aumento exponencial de las pérdidas con el aumento de la temperatura puede ser debido a las fases secundarias presentes segregadas en los contornos de grano lo que puede transformar el dieléctrico en un semiconductor.

La espectroscopia Mössbauer, permitió evidenciar la naturaleza magnética de las muestras estudiadas.

El comportamiento ferroeléctrico relaxor y a su vez magnético del material estudiado permitió identificar la naturaleza de un material multiferróico.



REFERENCIAS

-
- [1] SZAFRANIAK, I. et al., Characterization of BiFeO₃ nanopowder obtained by mechanochemical synthesis, *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 4399–4402, 2007.
- [2] CARVALHO, T. AND TAVARES, P. B. Synthesis and thermodynamic stability of multiferroic BiFeO₃, *Materials Letters*, 62, 3984–3986, 2008.
- [3] IANCULESCUA A. et al., The role of doping on the structural and functional properties of BiFe_{1-x}Mn_xO₃ magnetoelectric ceramics, *Journal of Alloys and Compounds*, 504, 420–426, 2010.
- [4] MOORE J. J. AND FENG H. J. Combustion Synthesis of Advanced Materials: Part1. Reaction Parameters. *Progress in Materials Science*, 39, 243-273. 1995
- [5] UCHINO, K. *Ferroelectric devices*. New York: Marcell Dekker, 2000.
- [6] VAN VLACK, L. H. *Physical ceramics for engineers*.Massachusetts: Addison-Wesley, 1980.
- [7] HAERTLING, G. H. *Ferroelectric ceramics: history and tecnology*.*Journal of the American Ceramic Society*, 82, 4, 797-818, 1999.
- [8] HAERTLING, G. H. *Piezoelectric and electro-optic ceramics*, In: BUCHANAN, R.C. *Ceramic materials for electronics*. 2nd ed., New York: Marcel Dekker, 1991.
- [9] IRE Standards on Piezoelectric Crystals: Measurements of Piezoelectric Ceramics, 1961, *Proc. IRE*, 49, 7, 1161–69, 1961.
- [10] JAFFE H., BERLINCOUR D. A. T, *Piezoelectric Transducer Materials*, *Proc.IEEE*, 53, 1372–86, 1965.
- [11] BALLATO, *Piezoelectricity: Old Effect, New Thrusts*, *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectric., Freq. Control*, 42, 916–25, 1995.
- [12] LINES, M. E.; GLASS, A. M. *Principles and applications of ferroelectric and related materials*.Oxford: Clarendon Press, 1977.
- [13] MULLER, O., ROY, R. *The major ternary structural families*. New York: Springer-Verlag, 1974.

-
- [14] XU Y., Ferroelectric materials and their applications. Elsevier Science Publishers B. V., 1991.
- [15] UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES. Materiales magnéticos. <<http://materias.fi.uba.ar/6209/download/4-Materiales%20Magneticos.pdf>>.
- [16] KITTEL Ch. Introduction to Solid State Physics, Eight Edition, John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [17] EERENSTEIN W., MATHUR N. D., SCOTT J. F., Multiferroic and magnetoelectric materials, Review, Nature, 442, 759-765, 2006.
- [18] WANG K.F., LIU J.-M. and REN Z.F.: Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders, Advances in Physics, 58, 321-448, 2009.
- [19] HILL N. A., Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics, Journal of Physical Chemistry B, 104 6694, 2000.
- [20] KUBEL F, SCHMID H. Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO₃, Acta Crystallographica B 46, 698-702, 1990.
- [21] REYES A., DE LA VEGA C., FUENTES M. E., FUENTES L., BiFeO₃: Synchrotron radiation structure refinement and magnetoelectric geometry, Journal of the European Ceramic Society, 27, 3709-3711, 2007.
- [22] PALEWICZ A., PRZENIOSLO R., SOSNOWSKA I., HEWAT W., Atomic displacements in BiFeO₃ as a function of temperature: neutron diffraction study, Acta Crystallographica B, 63, 537-544, 2007.
- [23] MUNÉVAR CAGIGAS J. A. Síntese e caracterização do sistema BiFeO₃ dopado com terras raras (La, Gd), Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF/MCT, Rio de Janeiro, Brasil, 2009.
- [24] GONZALEZ G. F., RICCARDI S., SIMÕES A. Z. Lanthanum doped BiFeO₃ powders: Syntheses and characterization, Journal of Alloys and Compounds, 479, 274-279, 2010.
- [25] FECHT H. J. Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications, Edited by A.S. Edelstein and R. C. Cammarata, Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, p. 89-110, 1996.

-
- [26] PECHINI M.P. Barium Titanium Citrate, Barium Titanate and Processes For Producing Some. U.S: Patent, 3, 231, p. 218, January 25, 1966.
- [27] THOMPSON M.S, WISEMAN G.H. Synthesis and microstructure of gel derived varistor precursor powders. Ceramic International, 281-288, 1989.
- [28] MUNIR Z.A., HOLT J.B. The combustion synthesis of refractory nitrides. Journal of Materials Science Letters, 22, 710-714, 1987.
- [29] HWANG C. C, WU T.Y., WAN J, TSAI J.S. Development of a novel combustion synthesis method for synthesizing of ceramic oxide powders. Materials Science and Engineering: B, 111, 49-56, 2004.
- [30] MANOHARAN S. S., PATIL K. C. Combustion synthesis of metal chromite powders. Journal of the American Ceramic Society, 75, 4, 1012-1015, 1992.
- [31] RAHAMAN M. N. Ceramic Processing and Sintering, Department of ceramic Engineering. University of Missouri-Rolla, 1995.
- [32] GERMAN, R. M. Sintering theory and practice. New York: John Wiley & Sons, 1976.
- [33] BURKE, J. E.; ROSOLOWSKI, J. H. Treatise on solid state chemistry v. 4: Reactivity of solids. New York: Plenum Press, 1976.
- [34] Information about polymer science, fundamentals of polymer processing and other topics, Espectroscopia Infrarroja (IR) dispersiva y Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR), GUERY SAENZ, May 17, 2007, polymer. <<http://query-polymer.blogspot.com/2007/05/espectroscopia-infrarroja-ir-dispersiva.html>>.
- [35] CULLITY, B. D. Elements of x-ray diffraction. Massachusetts: Addison Wesley Publishing Company; 1978.
- [36] MANNHEIMER, W. A. Microscopia dos materiais. Rio de Janeiro: e-papers, 2002.
- [37] GOODHEW, P. J.; HUMPHREYS, F. J. Electron Microscopy and analysis. London: Taylos&Fracis, 1988.

-
- [38] JONA F. SHIRANE G. *Ferroelectric Crystals*. New York, Dover Publications Inc., 1993.
- [39] MOLANO, W. Obtención y caracterización de materiales cerámicos del sistema $Sr_xBa_{1-x}Nb_{2-y}Fe_yO_6$. Tesis de pregrado Universidad del Cauca. Enero 2011.
- [40] GARCÍA O., PELÁIZ A., CALDERÓN F., AMORÍN H., "Dielectric behavior of PLZT x/80/20 ferroelectric ceramics", *Ferroelectrics*, 294 203-210, 2003.
- [41] EMILIO RODRIGUEZ FERNANDEZ, El magnetismo em su origen, magnetismo (I), paginas (1-3).
- [42] NAVA N., SALMONES J., Aplicaciones de la espectroscopia Mossbauer, Instituto Mexicano del Petróleo; Congreso Nacional de Educación química, 152, México. 2003.
- [43] BLAAUW C, VAN DER WOUDE F, *Journal of Physics C: Solid State Physics* 6 1422 (1973)
- [44] PALEWICZ A, PRZENIOSLO R, SOSNOWSKA I, HEWAT W, *Acta Crystallographica B* 63 537, 2007.
- [45] GREENWOOD N, GIBBS T C, *Mossbauer Spectroscopy* Capitulo 1 (Chapman and Hall) 1971
- [46] SITTER J, DAUWE C, DE GRAVE E, GOVAERT A, *Solid State Communications* 18 645 1976
- [47] LEBEUGLE D, COLSON D, FORGET A, VIRET M, BONVILLE P, MARUCCO J F, FUSIL S, *Physical Review B* 76 024116, 2007.
- [48] VARGAS, M. Síntesis por rutas químicas y caracterización del dióxido de titanio: estudio preliminar de su acción fotocatalítica sobre células cancerígenas. Tesis de Pregrado. Universidad del Cauca. Julio 2010.
- [49] FERNÁNDEZ C. P. Conformación de dispositivos termistores con coeficiente positivo de temperatura (PTCR), Ingeniería Física, Universidad del Cauca, 2008.

-
- [50] NAKAMOTO K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part B. 5th edition, 1997.
- [51] SAEID, F.; MASOUMEH, Z. Bismuth ferrite (BiFeO_3) nanopowder prepared by sucrose-assisted combustion method: A novel and reusable heterogeneous catalyst for acetylation of amines, alcohols and phenols under solvent-free conditions. *Journal of Molecular Catalysis A, Chemical*, 299, 18–25. 2009.
- [52] ALMANZA, L.; Benavides, C. 2002. Seguimiento a la reacción entre el pentóxido de vanadio y algunas fases activas mediante las técnicas DRX, SEM, FT-IR y TPR. *Revista Colombiana de física*, 34, 2, 583, 2002.
- [53] DRISCOLL, J. ZHAO, L. The phase transition and phase stability of magnetoelectric BiFeO_3 . *Materials science and engineering, A*: 438-440, 346-349, 2006.
- [54] FRUTH V., Preparation and characterization of BiFeO_3 ceramic, *Progress in Solid State Chemistry*, 35, 193-202, 2007.
- [55] ZHU W. M. and YE Z.G., Effects of chemical modification on the electrical properties of $0.67\text{BiFeO}_3\text{-}0.33\text{PbTiO}_3$ ferroelectric ceramics. *Ceramics International*, 30, 1435–1442, 2004.
- [56] DE-CHANG J. et al. Structure and multiferroic properties of BiFeO_3 powders, *Journal of the European Ceramic Society* 29, 3099–3103, 2009.
- [57] CHOUDHARY R. N. P., Structural and dielectric properties of mechanochemically synthesized $\text{BiFeO}_3\text{-Ba}(\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})\text{O}_3$ solid solutions. *Materials Chemistry and Physics*, 105, 286–292, 2007
- [58] SHU-TAO AI, LINYI, Normal University People's Republic of China http://www.intechopen.com/source/pdfs/12501/InTechNon_equilibrium_thermodynamics_of_ferroelectric_phase_transitions.pdf, septiembre, 2011

Anexo I

Trabajos Futuros

En la síntesis por medio del método pechini podrían ser utilizadas otras razones molares de ácido cítrico/etilenglicol y estudiar su efecto en las fases obtenidas en los polvos cerámicos sintetizados.

Continuidad en el estudio de la densificación pudiendo utilizar aditivos que ayuden a obtener muestras con una densidad cercana a la densidad teórica; otra opción, podría ser el utilizar métodos de colado en la obtención de la muestra.

Anexo II

Presentación en eventos

- II CONGRESO NACIONAL DE INGENIERIA FÍSICA. Pereira 6-10 septiembre de 2010. EFECTO DEL VANADIO EN LAS CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES Y MICROESTRUCTURALES DEL SISTEMA $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ OBTENIDO POR EL MÉTODO PECHINI.
- VI CONGRESO INTERNACIONAL DE MATERIALES (CIM 2011). EFECTO DEL VANADIO EN LAS CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES Y MICROESTRUCTURALES DEL SISTEMA $\text{BiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ OBTENIDO POR EL MÉTODO DE REACCIÓN POR COMBUSTIÓN (Cod. Trabajo: IM-PT-C-009).