

**ACOPLAMIENTO MAGNETOELÉCTRICO EN EL BiFeO_3 DEBIDO A LA SUSTITUCIÓN
CATIONICA**



ADRIANA MARCELA NIETO M.

JAIRO FELIPE ORTIZ M.

UNIVERSIDAD DEL CAUCA.

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN.

INGENIERÍA FÍSICA.

POPAYÁN.

2012.

**ACOPLAMIENTO MAGNETOELÉCTRICO EN EL BiFeO_3 DEBIDO A LA SUSTITUCIÓN
CATIONICA**

**ADRIANA MARCELA NIETO M.
JAIRO FELIPE ORTIZ M.**

**Trabajo de Investigación presentado como requisito parcial para optar al título
de Ingeniero Físico.**

**Directora
Dra. CLAUDIA FERNANDA VILLAQUIRÁN RAIGOZA.**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA.
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN.
INGENIERÍA FÍSICA.
POPAYÁN.
2012.**

CONTENIDO

RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	2
CAPÍTULO 1: FUNDAMENTOS TEÓRICOS	5
1.1. Materiales multiferróicos	5
1.2.1 Ferromagnetismo	7
1.2.2 Antiferromagnetismo	9
1.2.2 Ferroelectricidad	10
1.2. Ferrita de Bismuto, BiFeO₃	12
1.3. Síntesis de polvos Cerámicos	14
1.3.1 Método citrato-gel	14
1.4. Técnicas de Caracterización	15
1.4.1 Caracterización Estructural	15
1.4.1.1 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)	15
1.4.1.2 Difracción de Rayos X (DRX)	16
1.4.2 Caracterización Morfológica	18
1.4.1.1 Micrografía Electrónica de Barrido (MEB)	18
1.4.3 Caracterización Eléctrica	18
1.4.3.1 Espectroscopía de Impedancia Compleja (EIC)	18
1.4.4 Caracterización Magnética	20
1.4.4.1 Magnetización dc (SQUID)	20
CAPÍTULO 2: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	22
2.1. Síntesis de BiFeO₃ por el método citrato-gel	22
2.1.1 Proceso de Lixiviación	25

2.2 Técnicas de Caracterización	25
2.2.1 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier	25
2.2.2 Difracción de Rayos X	26
2.2.3 Micrografía Electrónica de Barrido	26
2.2.4 Espectroscopía de Impedancia Compleja	27
2.2.5 Magnetización dc	28
CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y ANÁLISIS	29
3.1 Caracterización Estructural	29
3.1.1 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)	29
3.1.2 Difracción de Rayos X (DRX)	37
3.2 Caracterización Morfológica	45
3.2.1 Micrografía Electrónica de Barrido (MEB)	45
3.3 Caracterización Eléctrica	50
3.3.1 Espectroscopía de Impedancia Compleja (EIC)	50
3.4 Caracterización Magnética	57
3.3. Magnetización dc	57
CONCLUSIONES	63
Anexo A1. Pasantías y Presentaciones en Eventos	65
Anexo A2. Trabajos Futuros	67
Referencias	68

Nota de Aceptación

DIRECTORA

Dra. Claudia Fernanda Villaquirán

JURADO

Dra. Sonia Gaona Jurado

JURADO

Dr. Gilberto Bolaños Pantoja

Popayán, 28 de Noviembre de 2012

RESUMEN

Recientemente ha habido un creciente interés en el desarrollo de materiales multifuncionales en los que dos o más propiedades se combinan en un único compuesto. Los materiales multiferroicos presentan simultáneamente ordenamiento ferromagnético, ferroeléctrico y/o ferroelástico. El acoplamiento entre los parámetros de orden magnético y ferroeléctrico puede conducir a efectos magnetoeléctricos, en los que la magnetización puede ser modificada por la aplicación de un campo eléctrico y viceversa. A la fecha han sido identificados relativamente pocos materiales multiferroicos, y en los que se conocen, el mecanismo que subyace a su ferroelectricidad es a menudo poco convencional [1]. Un material representativo de este grupo es la ferrita de bismuto, BiFeO_3 (BFO), que presenta ventajas sobre otros compuestos multiferróicos debido a su elevada temperatura de Curie ($T_C = 1100 \text{ K}$) y elevada temperatura de Néel ($T_N = 640 \text{ K}$) [1]. El problema principal de este sistema es la dificultad de obtenerlo monofásico por métodos convencionales ya que al sintetizarlo se forman simultáneamente diversas fases secundarias como Bi_2O_3 , $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ y $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$. Una de las opciones para eliminar la presencia de fases secundarias es su dopaje con cationes que sustituyan los sitios A y B de su estructura y a su vez, favorezca sus propiedades físicas.

En el desarrollo de esta investigación se estudió el efecto del dopante en los sitios A y B, sobre las propiedades estructurales, microestructurales, eléctricas y magnéticas en polvos cerámicos de los sistemas multiferroicos $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.10, 0.15$ y 0.20), $\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($y = 0, 0.03, 0.06$ y 0.09) y $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($\{x = 0.10 (y = 0, 0.03, 0.06 \text{ y } 0.09)\}$, $\{x = 0.15 (y = 0, 0.03, 0.06 \text{ y } 0.09)\}$ y $\{x = 0.20 (y = 0, 0.03, 0.06 \text{ y } 0.09)\}$) sintetizados a través del método citrato gel. Los polvos cerámicos fueron caracterizados por espectroscopía infrarroja, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de impedancia compleja y caracterización magnética a través del análisis de curvas de histéresis obtenidas a través de magnetización dc usando un SQUID. Las muestras cerámicas fueron caracterizadas eléctricamente a través del análisis de las curvas de impedancia.

INTRODUCCION

La naciente ciencia de la nanotecnología tiene sus pilares en la investigación básica multidisciplinaria. Para lograr compuestos con propiedades novedosas es necesario conjugar propiedades que no existen de forma natural. Este es el caso de los materiales multiferroicos magnetoeléctricos. Recientemente ha habido un gran interés por desarrollar materiales multifuncionales, en los cuales una o más propiedades se combinan en un mismo compuesto. Los compuestos multiferroicos tienen simultáneamente ordenamiento magnético, ferroeléctrico y/o ferroelástico. El acoplamiento entre las características ferroeléctrica y ferromagnética 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 [2]. Aunque materiales con estas características han sido estudiados en el pasado, para que las aplicaciones sean posibles, el acoplamiento debe manifestarse a temperatura ambiente y la magnitud de las propiedades debe ser suficientemente alta [3]. En particular, el enfoque principal es el de combinar las propiedades de ferroelectricidad y ferromagnetismo en un solo material y hay diferentes formas de abordar el problema. Una es partir de un material ferroeléctrico, agregando impurezas de un elemento con propiedades magnéticas para formar un nuevo compuesto con ambas propiedades. Otra es la de fabricar un compuesto resultante de una mezcla de un material ferroeléctrico con uno ferromagnético. Ambos enfoques tienen sus ventajas y desventajas. Cuando se agregan impurezas magnéticas a un ferroeléctrico, el resultado positivo es que aparecen las dos propiedades simultáneamente y, el negativo, es que la propiedad magnética es relativamente débil y que, en general, aparecen pérdidas por disipación relativamente grandes [4]. En el caso de los compuestos, una ventaja es que, jugando con las abundancias relativas de los dos compuestos, se puede lograr que las dos propiedades tengan magnitudes más apropiadas para su detección y aplicación. Las desventajas son la mayor complejidad en su preparación y, también, la aparición de pérdidas por disipación [4].

El BiFeO_3 es el compuesto multiferroico más estudiado recientemente, el origen de su ferroelectricidad no proviene del Fe^{3+} como las perovskitas comunes, sino del Bi^{3+} que induce el desplazamiento del centro de carga debido al par de electrones 6s químicamente inactivos [5, 6]. Este par de electrones desplaza el átomo de bismuto que a su vez desplaza los átomos de hierro desplazando el centro de carga y generando la polarización. Lo que es particular en el BiFeO_3 son sus temperaturas de transición eléctrica y magnética, que están encima de la temperatura ambiente ($T_C = 1100\text{K}$, $T_N = 650\text{K}$) siendo un óptimo candidato para el desarrollo de aplicaciones. Uno de los grandes problemas con este compuesto es la inestabilidad del átomo de bismuto y la creación de impurezas que aumentan la conductividad, enmascarando el fenómeno de la ferroelectricidad [1, 7]. Otro problema es el ordenamiento magnético el cual es antiferromagnético tipo G con un acoplamiento cicloidal de espines a lo largo de la red, que inhibe al compuesto de tener una magnetización remanente y por tanto de efecto magnetoelectrico lineal [8, 9]. En los últimos años se han realizado algunos experimentos para generar una magnetización efectiva o quiebre del acoplamiento cicloidal, entre los más destacados está la sustitución de los iones de bismuto por iones de tierras raras [10, 11,12], lo que induce una magnetización remanente y conserva el ordenamiento ferroeléctrico, posibilitando el efecto magnetoelectrico lineal.

Recientemente algunos investigadores [13] estudiaron la sustitución de Fe por Nb para el BiFeO_3 , reportando un gran aumento en la resistividad eléctrica de las cerámicas obtenidas. Además, el BiFeO_3 dopado con Nb mostró una débil polarización remanente y un comportamiento similar al ferromagnético. Otros investigadores [14] prepararon cerámicas de BiFeO_3 sustituyendo el hierro por niobio y cobalto y reportaron pequeñas transiciones de fase estructurales así como bajas pérdidas dieléctricas, ellos sugieren que el dopaje causa una distorsión de los octaedros de Fe-O y la modificación de la estructura de espines antiparalelos. El trabajo que se presenta en este documento está enfocado a producir un material con la interesante propiedad de la multiferroicidad, para tal fin combinamos las propiedades de ferroelectricidad y el ferromagnetismo, sintetizando el sistema BiFeO_3 , que presenta propiedades ferroeléctrica y antiferromagnética, para

después doparlo con dos elementos: lantano y cobalto que ocupan los sitios A y B respectivamente dentro de la estructura perovskita. La obtención del material se hizo a partir de nitratos en polvo disponibles comercialmente, siguiendo el método gel citrato y posteriormente se mezclaron 6 diferentes composiciones ($\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ con $x=0.10, 0.15$ y 0.20 ; $\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ con $y=0.03, 0.06, 0.09$) y se realizará la caracterización microestructural, estructural, magnética y eléctrica de estas seis configuraciones.

El documento se organizó de acuerdo con el progreso de la investigación, partiendo de las bases teóricas requeridas para su desarrollo, por tal razón en el **capítulo 1** se encuentra los fundamentos teóricos básicos: una revisión conceptual sobre las distintas propiedades y características que presentan los materiales multiferróicos, el tipo del estructura material en estudio, las propiedades magnética y eléctrica del sistema BiFeO_3 , el método gel citrato y las distintas técnicas de caracterización usadas: espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier, difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido, caracterización por espectroscopia de impedancia y magnetización dc (SQUID). En el **capítulo 2** se describe el método de síntesis usado con las modificaciones hechas para la obtención de polvos cerámicos de BiFeO_3 y los diferentes equipos utilizados para las caracterizaciones ya mencionadas. En el **capítulo 3** se desarrolla un análisis de los resultados obtenidos a partir de las caracterizaciones microestructural, estructural, eléctrica y magnética. Finalmente, se presentan las conclusiones, involucrando tanto las respuestas a las preguntas que motivaron el trabajo, como aquellas que fueron surgiendo en el transcurso de la investigación. Posteriormente se presentan los posibles trabajos futuros y los eventos en los que ha sido socializado el trabajo realizado y finalmente las referencias.

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

A continuación se definirán algunos de los conceptos fundamentales dentro del estudio realizado. Se mencionan en esta primera parte las propiedades físicas que caracterizan a los materiales multiferróicos y que generan mayor interés dentro del estudio; así como se tratarán también los aspectos más relevantes del sistema BiFeO_3 , las técnicas de caracterización utilizadas para el estudio de las propiedades físicas del sistema, mencionando además los laboratorios y universidades que permitieron el uso de sus equipos y brindaron su colaboración para poder obtener los resultados que se muestran en este trabajo.

1.1 MATERIALES MULTIFERROICOS

Los materiales multiferroicos son aquellos que presentan en una sola fase al menos dos de los tres tipos de comportamientos ferróicos (ferroelectricidad, (anti)ferromagnetismo y ferroelasticidad)[15,16]. Entender y controlar este tipo de comportamientos puede dar lugar a nuevas e importantes aplicaciones, tales como sensores, actuadores u otros componentes de almacenamiento de datos. Dentro de este contexto los materiales multiferroicos actualmente proporcionan nuevos retos en el proceso de sintetización que permitan optimizar las propiedades derivadas de los distintos acoplamientos que presentan este tipo de materiales. En la figura 1.1 se encuentra un esquema de los parámetros de orden inherentes a cada comportamiento ferróico, así como los posibles acoplamientos entre ellos. Cuando el material presenta acoplamiento entre los parámetros de

orden ferroeléctrico y ferromagnético se llama magnetoeléctrico [17, 18]. Estos materiales se magnetizan cuando se les aplica un campo eléctrico E y se polarizan eléctricamente cuando son sometidos a un campo magnético H [19]. El término “magnetoeléctrico” fue utilizado por primera vez por Debye en 1926 y establecido por Dzyaloshinskii en 1959, demostrando desde un punto de vista teórico que el efecto realmente debería existir, pero fue en 1960 cuando se observó por primera vez en cristales de óxido de cromo. Desde entonces el efecto ha sido estudiado en una amplia gama de materiales, incluyendo perovskitas complejas. Estos materiales no son frecuentes en la naturaleza, ya que la existencia de polarización eléctrica y magnetización residual es incompatible debido a que en las perovskitas tradicionales la ferroelectricidad se atribuye a la acción de un metal de transición localizado en el intersticio octaédrico con capa vacía y el comportamiento ferromagnético requiere que este catión posea el orbital d semilleno [17].

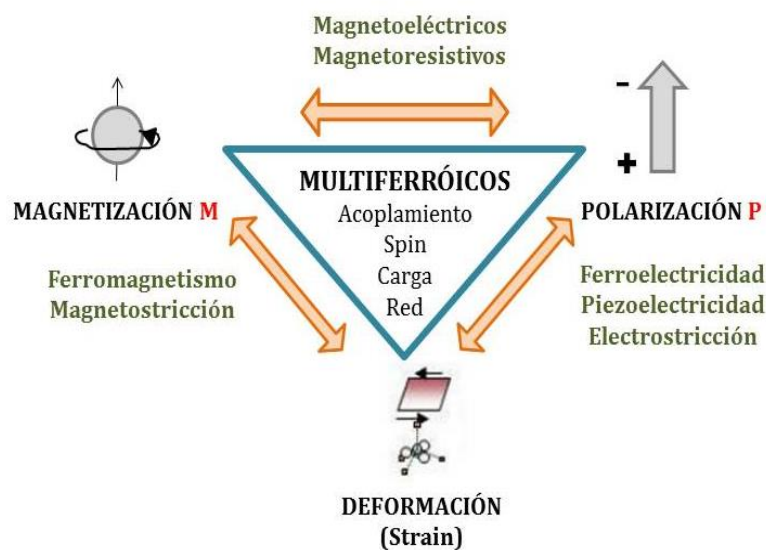


Figura 1.1 Esquema del posible acoplamiento entre las distintas propiedades ferróicas.

Hay dos clases de materiales multiferroicos, están los llamados multiferroicos tipo I y los llamados tipo II. Los multiferroicos tipo I son aquellos que exhiben ferroelectricidad y magnetismo de forma independiente aunque en algunos casos puede existir un débil acoplamiento entre estas dos propiedades; este tipo de materiales también se caracteriza por presentar alta polarización espontánea y en

la mayoría de casos por manifestar ferroelectricidad a mayores temperaturas que aquellas en las exhiben ordenamiento magnético. Los materiales multiferroicos tipo II, al contrario que los tipo I, si presentan un fuerte acoplamiento entre los parámetros eléctrico y magnético, ya que no hay polarización ferroeléctrica sin ordenamiento magnético. A continuación se expondrán las características más relevantes de estas dos propiedades ferróicas para su mejor comprensión.

1.1.1 FERROMAGNETISMO

Los materiales ferromagnéticos son aquellos materiales capaces de presentar magnetización no nula en ausencia de un campo magnético externo [20, 21, 22]. Este tipo de materiales son sustancias fuertemente magnéticas, siendo su imanación hasta 10^{10} veces superior a las de los materiales paramagnéticos. De ahí que a los primeros se les considere sustancias magnéticas mientras que a los segundos sustancias no magnéticas o muy débilmente magnéticas [23]. Los elementos como el hierro, cobalto y níquel y sus posibles aleaciones exhiben ferromagnetismo a temperatura ambiente. Aquellos elementos como las tierras raras gadolinio y disprosio, y ciertas aleaciones de manganeso y cromo con elementos no ferromagnéticos, presentan este comportamiento a baja temperatura [24].

Este tipo de materiales están divididos en dominios magnéticos (figura 1.2), separados por superficies conocidas como paredes de Bloch [25, 26]. 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 ferromagnético a un campo magnético intenso, los dominios tienden a alinearse con éste, de forma que aquellos dominios en los que los dipolos están orientados en el mismo sentido y dirección que el campo magnético, tienden a aumentar su tamaño [27]. Este aumento de tamaño se explica por las características de las paredes de Bloch, que avanzan en dirección a los dominios cuya dirección de los dipolos no coincide; dando lugar a un monodominio [28, 29].

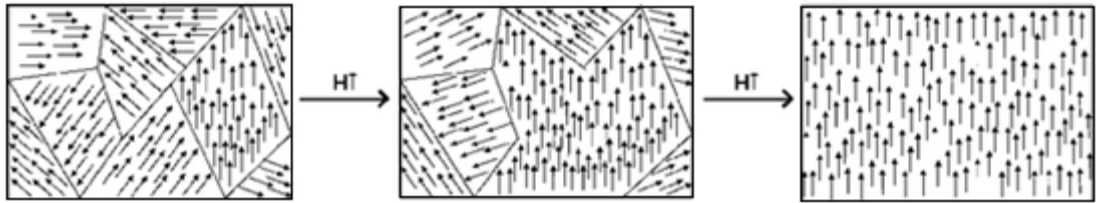


Figura 1.2. Eliminación de las paredes de Bloch en dominios magnéticos.

Entre las propiedades magnéticas de las sustancias ferromagnéticas y las propiedades eléctricas de los materiales ferroeléctricos existe una íntima analogía. Tanto unos como otros poseen, en volúmenes macroscópicos, una polarización espontánea y fenómenos de histéresis, magnético o eléctrico [26, 27]. En la figura 1.3 se puede observar una curva típica de histéresis de la magnetización M frente al campo magnético aplicado H , lo que significa que el valor de la magnetización en un instante depende del campo magnético aplicado al cristal [30]. El valor de la magnetización de saturación M_s , es la que se obtiene cuando los dipolos logran su mayor alineación debido a un campo magnético lo suficientemente intenso. Cuando el campo cesa, la magnetización inducida decrece pero no se hace cero, el valor de esta magnetización se conoce como remanente, M_r . El campo magnético H_c necesario para hacer cero la magnetización, se conoce como campo coercitivo [30, 31].

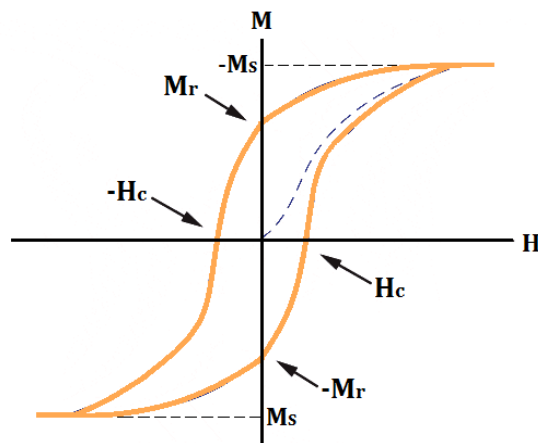


Figura 1.3 Ciclo de histéresis típico de un material ferromagnético

La desaparición de la magnetización se presenta a un valor específico de temperatura llamada temperatura de Curie, en la que tiene lugar un cambio de

fase; por encima de dicha temperatura el sistema de espines se comporta como en un material paramagnético[32, 33].

1.1.2 ANTIFERROMAGNETISMO

La interacción antiferromagnética es aquella que hace que los momentos magnéticos tiendan a alinearse antiparalelamente, cancelándose si tienen el mismo valor o reduciéndolos si son distintos (Ferrimagnetismo) (Figura 1.4)[34, 35]. Este tipo de estructuras magnéticas también resultan afectadas por la vibración térmica de los átomos.

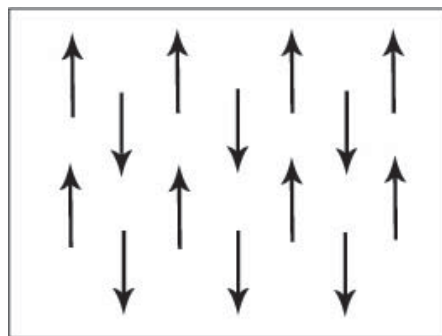


Figura 1.4. En un antiferromagnético los momentos opuestos dan imanación total nula.

A bajas temperaturas la vibración térmica es tan pequeña que los momentos de los iones están alineados antiferromagnéticamente. Cuando se eleva la temperatura, el movimiento térmico tiende a reducir la ordenación antiparalela, hasta que finalmente se rompe por completo la disposición de spines ordenados. Este ordenamiento desaparece bruscamente, de forma análoga a la destrucción del orden ferromagnético. La temperatura crítica en los cristales antiferromagnéticos se llama *temperatura de Néel*, por encima de ésta temperatura muestran un comportamiento paramagnético normal y obedecen a la ley de Curie-Weiss [35, 36]. Por debajo de la temperatura de Néel, los momentos de los iones no tienen libertad para seguir al campo y por éste motivo, la susceptibilidad no obedece a la ley de Curie-Weiss (aunque sea positiva). En el cero absoluto, la susceptibilidad es cero [36].

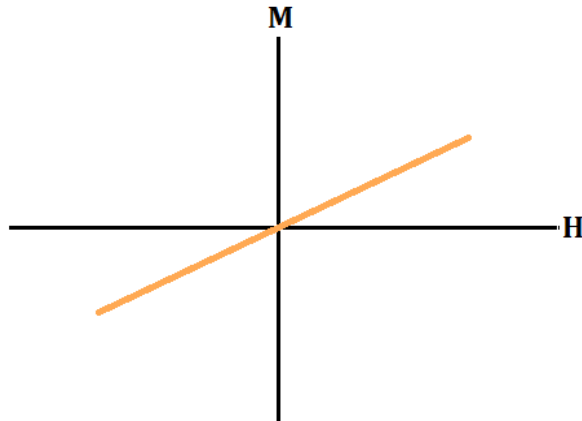


Figura 1.5 Curva de magnetización M-H para materiales antiferromagnéticos.

La magnetización de un material antiferromagnético como respuesta a la aplicación de un campo magnético se representa en la figura 1.5. Para este tipo de materiales la curva M-H es lineal (con pendiente positiva) y se requiere la aplicación de grandes campos para causar pequeñas respuestas en la magnetización. Estos materiales no presentan magnetización remanente cuando cesa el campo magnético aplicado [35, 37].

1.1.3 FERROELECTRICIDAD

El grupo de materiales denominados ferroeléctricos presentan polarización espontánea, es decir polarización en ausencia de un campo eléctrico [38]. No existe una teoría satisfactoria que explique la ferroelectricidad, sin embargo, cualitativamente este fenómeno se puede explicar a través de la interacción entre los dipolos eléctricos del material y de la simetría del cristal. Para entender este fenómeno, se puede utilizar la celda unitaria perovskita-tetragonal del titanato de bario (BaTiO_3 -BT), uno de los ferroeléctricos más utilizados en la industria electrónica; la polarización espontánea en este material es una consecuencia de las posiciones de los iones Ba^{2+} , Ti^{4+} y O^{2-} dentro de la celda unitaria, tal como se representa en la figura 1.2.

El momento dipolar resulta de los desplazamientos relativos de los iones O^{2-} y Ti^{4+} de sus posiciones simétricas de tal forma que los centros de carga de los iones negativos y positivos no coincidan [21, 39].

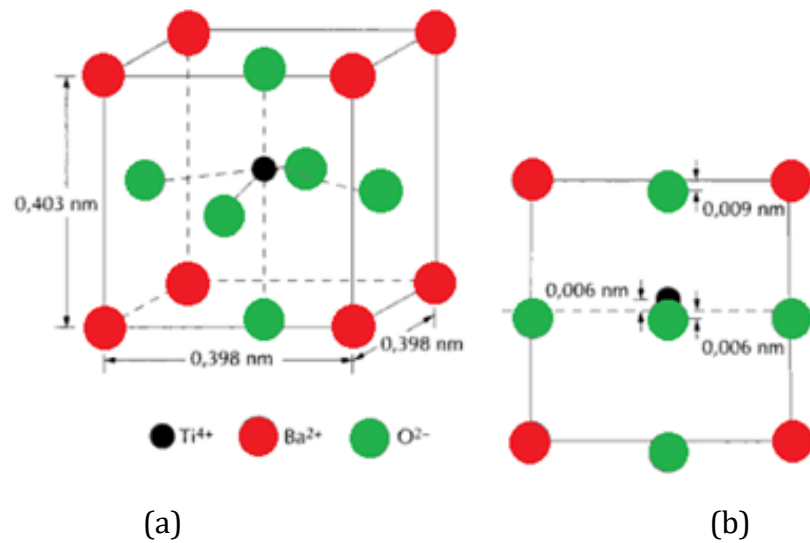


Figura 1.6 Celda unitaria del titanato de Bario BaTiO₃ (a) proyección isométrica y (b) vista perpendicular mostrando los desplazamientos de los iones de Ti⁴⁺ y O²⁻ respecto al centro.

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. Los ferroeléctricos normales se caracterizan por [40, 41, 42]:

- 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(Figura 1.7) 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.
- Hay una notable dependencia con la frecuencia de medición tanto para el máximo de permitividad dieléctrica real, como para el de $\tan \delta$.
- No se cumple la ley de Curie-Weiss, y en su defecto se obtiene una dependencia potencial del inverso de permitividad dieléctrica real con la temperatura.

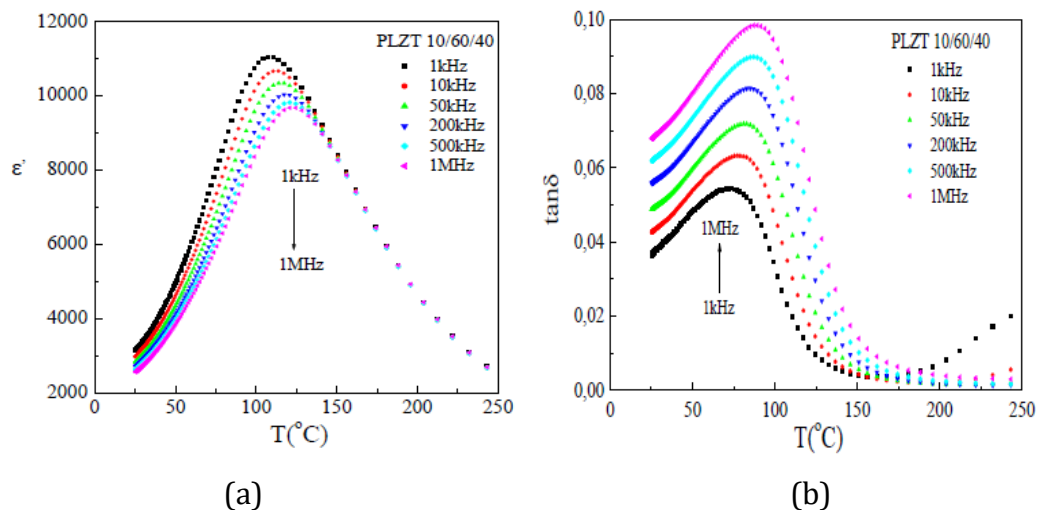


Figura 1.7 Dependencia de(a)la permitividad real,(b) las pérdidas ($\tan \delta$) con el aumento de la frecuencia para un ferroeléctrico relaxor PLZT (10/40/60) obtenido por el método de reacción de estado sólido[43].

1.2 FERRITA DE BISMUTO, BiFeO_3

La ferrita de bismuto o BiFeO_3 exhibe antiferromagnetismo tipo G y ferroelectricidad a temperatura ambiente [44, 45]. Este compuesto presenta estructura cristalina tipo perovskita ABO_3 con simetría romboédrica distorsionada y grupo espacial $R3c$ [46]. En este tipo de estructura el sitio A es ocupado por el bismuto con un estado de oxidación +3 y en el B se encuentra el hierro con un

estado de oxidación +3, el cual le otorga el nombre de ferrita a esta familia de compuestos. Esta estructura puede ser considerada una estructura derivada de la FCC, en la cual el catión de mayor tamaño (A) y el oxígeno forman juntos la red FCC (figura 1.8).

En la fase ferroeléctrica, la estructura perovskita puede presentar varias simetrías, por ejemplo, ortorrómbica, tetragonal o romboédrica. La fase tetragonal se caracteriza por tener una dirección de polarización [001] y parámetros de red, $a = b \neq c$; en la romboédrica la dirección de polarización es [111] y $a = b = c$ y $\alpha \neq 90^\circ$ y finalmente, la estructura ortorrómbica se caracteriza por $a \neq b \neq c$ con polarización paralela a la dirección [110].

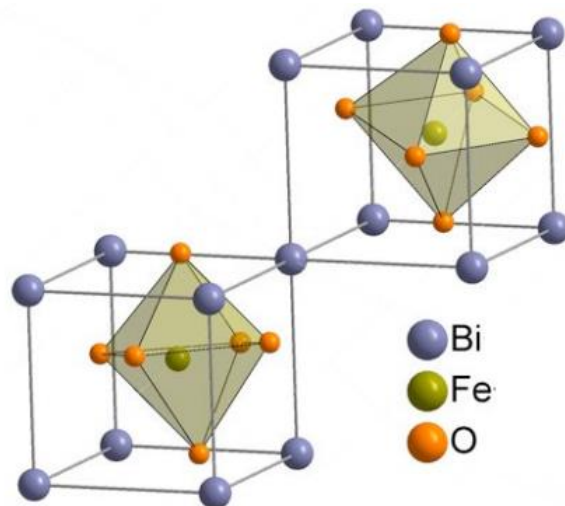


Figura 1.8. Estructura de la ferrita de bismuto BiFeO₃

El BiFeO₃ presenta temperaturas de transición de fase muy elevadas, alrededor de 370°C para la transición de antiferromagnético a paramagnético (temperatura de Néel) y ~830°C para la transición de ferroeléctrico a paraeléctrico (temperatura de Curie) [47], lo que justifica el gran interés de este material en aplicaciones ferromagnéticas y/o piezoeléctricas[48]. Sin embargo, la preparación de cerámicas densas de BiFeO₃ presenta muchas dificultades asociadas a la aparición de fases secundarias y a una densificación incompleta, lo que contribuyen a una elevada densidad de corriente de fuga que junto al bajo coeficiente de acoplamiento magnetoeléctrico, limitan sus aplicaciones tecnológicas [49]. Con el fin de mejorar

las propiedades se han estudiado numerosos métodos para la obtención de estos materiales, entre ellos co-precipitación [50], sol-gel [51], síntesis hidrotermal [52], sinterización rápida en fase líquida [53] o asistida por microondas [54] y spark-plasma [55]. Sin embargo la mayoría de estos métodos sigue dando lugar a la obtención del BiFeO_3 con una baja resistividad lo que impide la obtención de un comportamiento ferroeléctrico aprovechable. No obstante y de manera similar a lo que sucede en materiales como el BaTiO_3 , se ha observado que experimentalmente se pueden reducir los problemas de alta conductividad eléctrica a través de modificaciones a nivel microestructural, logradas a través de la inclusión de dopantes, dando lugar a microestructuras más homogéneas y con granos de tamaño controlado permitiendo aumentar la resistividad [48, 56]. Algunas publicaciones confirman la influencia en la mejora de las propiedades tanto eléctricas como magnéticas cuando se realizan sustituciones catiónicas en la estructura perovskita del BiFeO_3 [57, 58, 59, 60].

1.3 SÍNTESIS DE POLVOS CERÁMICOS

La ruta química a utilizar para la obtención de los polvos cerámicos fue la llamada citrato-gel. Es la primera vez que en el laboratorio CYTEMAC se emplea este método de síntesis, por lo que la experiencia y los resultados obtenidos a través de ésta ruta son un gran aporte para el grupo ya que se genera una nueva posibilidad para la preparación de otro tipo de materiales.

1.3.1 MÉTODO CITRATO-GEL

El método citrato-gel es un proceso de preparación simple que se usa para obtener partículas nanométricas en la conformación de diferentes materiales, teniendo en cuenta que la calidad y desempeño de estos materiales está fuertemente ligada a las características estructurales y microestructurales de los polvos sintetizados. El control de la microestructura está asociada con la homogeneidad química, el tamaño de partícula, la distribución de tamaño, la porosidad y el grado de sinterización del cerámico consolidado a partir de los polvos sintetizados.

Este método requiere de la utilización de ácido cítrico disuelto en una cantidad de agua determinada. La función principal del ácido cítrico es la de constituir una red polimérica que restrinja el movimiento de los cationes y así, mantener la estequiometría local de la mezcla, evitando la formación de fases no deseadas.

La preparación de los polvos cerámicos utilizando el método citrato-gel es afectada por parámetros de síntesis tales como la relación molar ácido cítrico/cationes y el pH de la solución, dado que éstos influyen sobre la estabilidad del gel, la temperatura de descomposición del precursor y las características finales de los polvos. La posterior reducción de la mezcla de estos polvos a su vez, estará afectada por los parámetros antes mencionados y también por las características de la mezcla obtenida.

1.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Las muestras obtenidas en esta investigación se sometieron a caracterización estructural (Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier y Difracción de rayos X), morfológica (Microscopía electrónica de barrido), eléctrica (Espectroscopía de Impedancia), y magnética (SQUID).

1.4.1 CARACTERIZACION ESTRUCTURAL

1.4.1.1 ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

La espectroscopía FTIR es usada en la actualidad para estudiar compuestos orgánicos mediante el análisis de grupos funcionales. Esta es una técnica instrumental que permite determinar cualitativamente la funcionalidad química de un buen número de compuestos que pueden ser gases, líquidos, sólidos cristalinos o amorfos. El espectro infrarrojo de una sustancia es el reflejo de sus vibraciones internas, por tanto mediante el análisis minucioso de un espectro, se puede extraer información sobre los tipos de enlaces o grupos funcionales presentes en el sistema. Las frecuencias e intensidades son sensibles a la estructura, orientación,

estado físico, conformación, temperatura, presión y concentración, todo esto combinado con el conocimiento sobre los sistemas cristalinos es lo que hace tan útil esta técnica. [61, 62]

En la figura 1.9 se presenta un espectro de infrarrojo obtenido para el BiFeO_3 reportado por Jizhou [63]; se pueden observar bandas asociadas a enlaces OH alrededor de $3416,86 \text{ cm}^{-1}$ y $1622,45 \text{ cm}^{-1}$ y la presencia de bandas asociadas a modos vibracionales de enlaces metal-oxígeno en la región comprendida entre 800 cm^{-1} a 400 cm^{-1} .

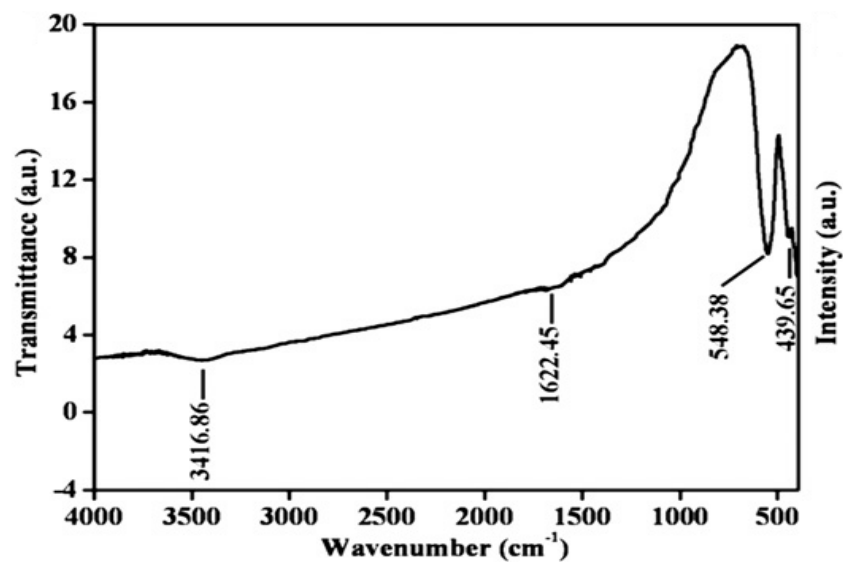


Figura 1.9 .Espectro de Infrarrojo del BiFeO_3 [63]

Para analizar detalladamente los espectros de infrarrojo de los polvos cerámicos obtenidos en esta investigación, se utilizó la técnica computacional de deconvolución a través del software *Fytic*. En este proceso se descomponen las bandas del espectro infrarrojo para determinar los posibles modos de vibración. La confiabilidad de la deconvolución es determinada por la diferencia entre el espectro experimental y el calculado.

1.4.1.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización no destructiva que permite determinar las fases presentes en un material, el tamaño de cristalito y los

parámetros de red de la estructura. Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda del orden de 0.1 nm. Cuando un haz de rayos X incide en un material sólido cristalino, una parte de ésta radiación incidente es reemitida con la misma frecuencia que la radiación incidente. La dispersión elástica de los rayos X por los átomos, cuando se tiene un sistema ordenado da lugar a fenómenos de difracción con la observación de máximos de intensidad solo en determinadas direcciones del espacio. En el caso de difracción de polvos, si se representa la intensidad de radiación del haz difractado frente al ángulo 2θ , aparecerá un pico cuando se cumpla la condición de Laue o de Bragg, a dicha representación se la denomina diagrama de difracción o difractograma. Como en un cristal hay distintas familias de planos, con distintos espaciados, existirán también distintas direcciones de difracción. El conjunto de espaciados de un cristal y las intensidades de los haces difractados son característicos para cada especie cristalina por lo que no existen dos sistemas cristalinos que tengan un diagrama de difracción idéntico. Se dice que el diagrama de difracción es como la huella dactilar del sistema.

Los difractogramas obtenidos en esta investigación fueron analizados con la base de datos del programa X'PertHighScore. En la figura 1.10 se observa el patrón de difracción del BiFeO_3 utilizado para comparar y determinar semejanzas entre los difractogramas de las muestras obtenidas y el patrón mencionado.

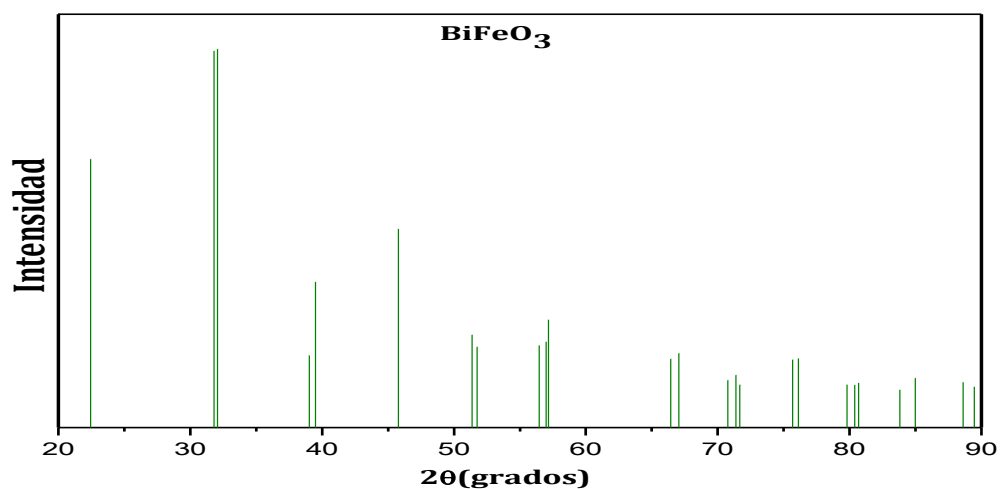


Figura 1.10 Patrón BiFeO_3 consignado en la base de datos X'Pert (pdf: 01-072-2321)

1.4.2 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

1.4.2.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

El microscopio electrónico de barrido es un tipo de microscopio con capacidad para producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra. Debido a la manera en la cual es creada la imagen, las imágenes de MEB tienen apariencia tridimensional que las caracteriza y son útiles para analizar la microestructura superficial de una muestra así como el tamaño de partícula, distribución de poros, geometría y orientación de los cristales [64]. La técnica consiste en analizar las distintas emisiones de una muestra sólida, cuando sobre ella incide un haz de electrones debidamente focalizado. El control y focalización del haz se realiza mediante dos sistemas de lentes electromagnéticas (una condensadora, que controla el tamaño del haz al variar su corriente, y otra llamada objetivo, que focaliza el haz sobre la muestra). La columna de un MEB posee varios diafragmas cuya finalidad es descartar los haces de electrones que se apartan del eje óptico y pueden ser debidamente focalizados. La columna de un MEB así como sus espectrómetros, están sometidos a alto vacío (Presión < 10^{-4} Torr) con la finalidad que el haz de electrones no se disperse ni adsorba así como para minimizar la absorción de los rayos X por el aire, especialmente en los elementos ligeros, cuya emisión es menos energética [65]. Las emisiones originadas por la interacción de los electrones incidentes con la materia (electrones secundarios y retrodispersados, rayos X característicos, fotones de distintas energías, etc.) son detectadas, convertidas en señales electrónicas y amplificadas convenientemente, suministrando distintos tipos de información morfológica, de contraste por número atómico, composición y distribución de elementos [64].

1.4.3 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

1.4.3.1 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA COMPLEJA (EIC)

La espectroscopía de impedancia compleja es una técnica no destructiva que permite determinar la conductividad en materiales conductores iónicos como polímeros electrolíticos y cristales conductores iónicos. La impedancia compleja,

$Z(\omega)$ está definida de manera análoga a la resistencia de un circuito de corriente continua, por la razón entre el voltaje y la corriente compleja, de acuerdo a la ecuación 2.1.

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} \quad (1.1)$$

En el procedimiento experimental para el estudio de la impedancia, se aplica una pequeña señal de potencial V sinusoidal a un electrodo y se mide su respuesta en corriente I a diferentes frecuencias. La respuesta en corriente también es sinusoidal con la misma frecuencia pero desplazada en fase ϕ , es decir:

$$E(t) = E_0 e^{j\omega t} \quad (1.2)$$

$$I(t) = I_0 e^{j(\omega t - \phi)} \quad (1.3)$$

De tal forma que la impedancia se representa como número complejo de la forma:

$$Z(\omega) = Z_0 e^{j\phi} = Z_0 \cos \phi + jZ_0 \sin \phi \quad (1.4)$$

$$Z(\omega) = Z' + jZ'' \quad (1.5)$$

Donde $j = \sqrt{-1}$, con Z' la parte real y Z'' la parte imaginaria de la impedancia. Las partes real e imaginaria son llamadas resistencia y reactancia respectivamente. Los valores de impedancia obtenidos experimentalmente se representan mediante diagramas de Nyquist o Bode. En los diagramas de Nyquist (Figura 1.11(a)) se representa la parte imaginaria de la impedancia frente a la real a través de arcos simples o múltiples, pero la información que presentan no es suficiente ya que no indican la frecuencia a la que fueron realizadas las medidas de impedancia.

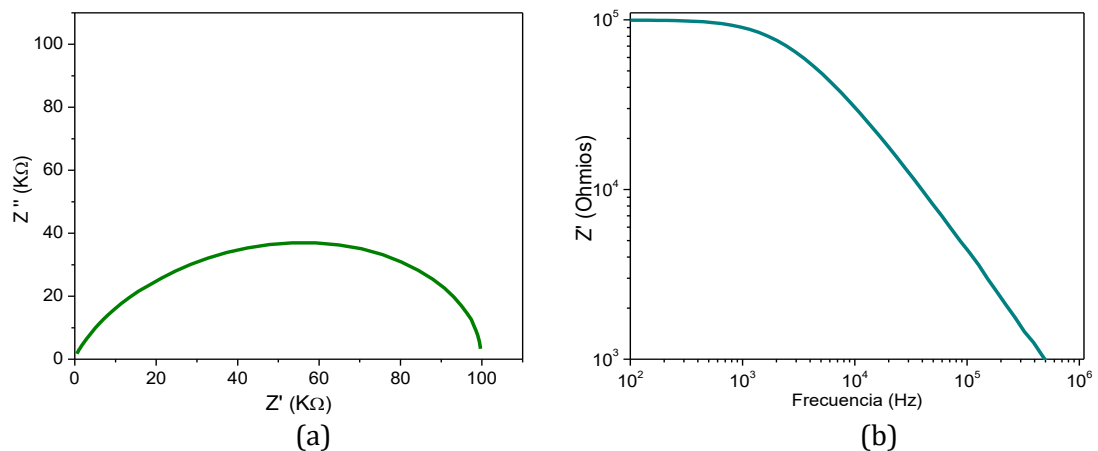


Figura 1.11 Ejemplos de (a) Diagrama de Nyquist y (b) Diagrama de Bode: Z' como función del $\log(\omega)$.

Por otro parte, los diagramas de Bode permiten representar toda la información obtenida, ya que en este tipo de diagramas suele representarse el ángulo de fase y el logaritmo de la magnitud de la impedancia frente al logaritmo de la frecuencia, aunque en ocasiones se representa el logaritmo de la parte real e imaginaria de la impedancia frente al logaritmo de la frecuencia (Figura 1.11(b)).

En los materiales ferroeléctricos, es usual caracterizar la dependencia de la permitividad con la temperatura a una frecuencia fija (Ver apartado 1.1.3). El estudio de esta dependencia permite conocer cómo es el paso del estado ferroeléctrico al estado paraeléctrico. La relación entre la permitividad y la impedancia de un material analizado por espectroscopía de impedancias depende de la geometría del sistema utilizado para realizar dichas medidas, esta relación está descrita por las siguientes ecuaciones:

$$\varepsilon' = \frac{-Z''}{\omega C_0 (Z'^2 + Z''^2)} \quad (1.6)$$

$$\varepsilon'' = \frac{Z'}{\omega C_0 (Z'^2 + Z''^2)} \quad (1.7)$$

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon''} \quad (1.8)$$

Con $C_0 = \varepsilon_0 A/l$, donde ε_0 es la permitividad eléctrica del vacío, A es el área transversal y l el espesor de la pastilla medida.

1.4.4 CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA

1.4.4.1 MAGNETIZACIÓN DC (SQUID)

Los SQUIDS son dispositivos superconductores de interferencia cuántica, acrónimo inglés para Superconducting Quantum Interference Devices. Estos dispositivos presentan un conjunto de anillos superconductores enlazados con uniones Josephson fundamentadas en la cuantización del flujo magnético en el interior de un anillo superconductor. A través de ésta técnica es posible evaluar variaciones del campo magnético de hasta 10^{-15} T.

Para la obtención de las medidas de magnetización se desplaza la muestra con la ayuda de un motor a través de unas bobinas, en las que se induce una corriente proporcional al momento magnético de la muestra. Esta corriente se hace pasar a través de unas bobinas de entrada que están acopladas inductivamente al anillo SQUID y generan el flujo externo ϕ_{ext} que es el parámetro a medir. Así, cuando la corriente supera la corriente crítica se produce una transición cuántica que conlleva un cambio de energía.

En la práctica, para detectar este cambio energético en el anillo SQUID, se acopla éste a un circuito resonante LC que oscila con una frecuencia RF (circuito tanque) y que lee los cambios que se producen en el anillo. Este circuito induce corrientes RF en el anillo SQUID (superpuestas a la corriente DC inducida por la bobina de entrada con el flujo de la muestra). En la figura 1.12 se ha representado un esquema del anillo SQUID, la bobina de entrada y el circuito tanque. El método de trabajo consiste en ajustar el circuito tanque para que el máximo de corriente que se induce en el anillo exceda la corriente crítica I_0 , de manera que en cada ciclo induce transiciones energéticas en el anillo. Cada vez que se produce una transición cuántica, la impedancia efectiva del circuito tanque cambia bruscamente, reduciéndose el nivel de las oscilaciones. La reducción es temporal; ya que el proceso se repite, inmediatamente el voltaje del circuito vuelve a crecer hasta alcanzar el nivel inicial.

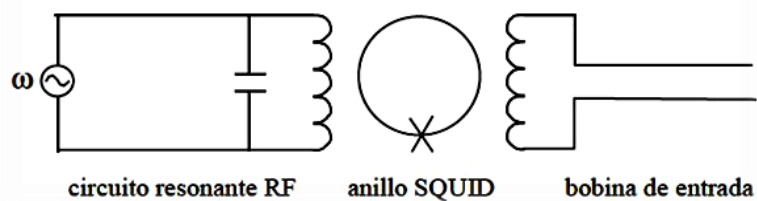


Figura 1.12 Esquema básico de un magnetómetro SQUID

A través de ésta técnica pudieron obtenerse curvas de histerésis magnéticas (mencionadas en el apartado 1.1.1) a través de las cuales se pudo determinar el tipo de magnetismo que presentaron los polvos cerámicos obtenidos.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describirá el procedimiento experimental seguido para la obtención del BiFeO_3 en las diferentes configuraciones propuestas ($\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$, $\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ y $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$) así como el tratamiento térmico utilizado para sintetizarlos.

2.1 SINTESIS DEL BiFeO_3 POR EL METODO CITRATO-GEL

Para la obtención del sistema BiFeO_3 dopado con lantano y cobalto a través del método citrato-gel se emplearon los siguientes precursores:

- Subnitrato de Bismuto ($\text{Bi}_5\text{O}(\text{OH})_9(\text{NO}_3)_4$, Merck 98%)
- Nitrato de Hierro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, Aldrich 97%)
- Óxido de Lantano (La_2O_3 , Aldrich 99%)
- Acetato de Cobalto ($(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3\text{Co}$, AcrosOrganic 98%)
- Ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, Panreac 99%)

La relación molar entre ácido cítrico y cationes, utilizada en el proceso de obtención de los polvos cerámicos fue 4:1. Inicialmente se disuelve el ácido cítrico en 10 ml de agua destilada sobre una plancha a 70°C y en continua agitación hasta que se obtiene una solución homogénea y transparente (figura 2.1(a)). Los precursores, previamente disueltos en una solución 3M de ácido nítrico (figura 2.1

(b, c)), son adicionados a la disolución inicial obteniéndose una solución que debe ser transparente confirmando la no formación de precipitados (figura 2.2(a)). Luego la temperatura es aumentada a 120°C para lograr la evaporación del agua y facilitar el proceso de gelificación. Después de la obtención del gel (figura 2.2 (b)), el sistema se trata a una temperatura ~300°C en un horno hasta que experimenta un proceso de combustión con el fin de facilitar la reacción y obtener polvos de fácil molienda (figura 2.2 (c)).

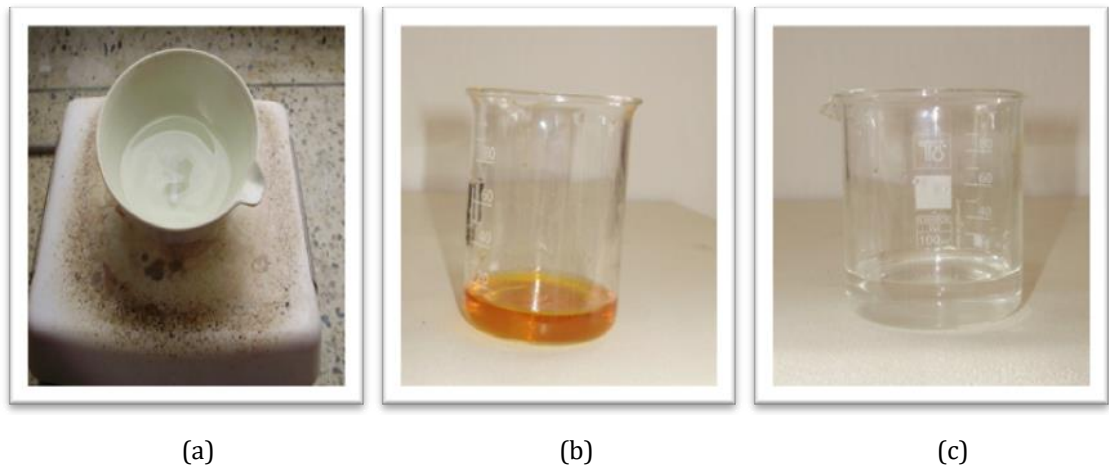


Figura 2.1 Precursores utilizados en el método gel citrato: (a) Acido Cítrico disuelto en agua, (b) Nitrato de hierro y (c)Subnitrato de bismuto, ambos disueltos en una solución de HNO₃.

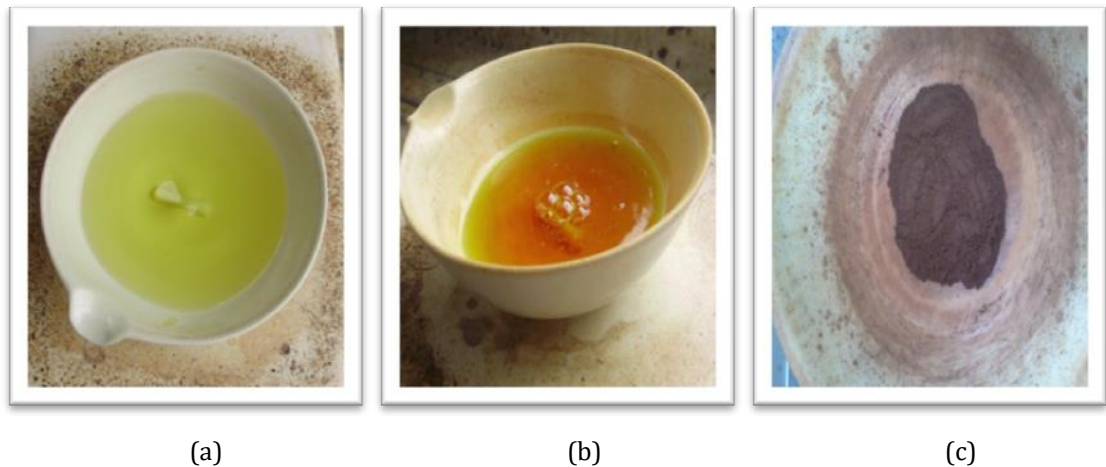


Figura 2.2.(a) Mezcla de los precursores, (b) Obtención del gel a ~120°C,(c) Polvos cerámicos después del proceso de combustión.

Los polvos obtenidos a través de este proceso contienen material orgánico por lo que son tratados térmicamente para lograr su eliminación y favorecer la cristalización del sistema; éste tratamiento térmico se realizó en un horno a 750°C

durante tres horas. En la figura 2.3 se muestra el esquema del método gel citrato seguido para la obtención de los polvos de BFO.



Figura 2.3 Esquema del método gel-citrato utilizado para la obtención de los polvos cerámicos $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$, $\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ y $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$

En la figura 2.4 se puede observar la rampa de temperatura utilizada para el tratamiento térmico de los polvos cerámicos obtenidos a partir del método gel-citrato. Como se puede observar el programa de calentamiento contiene una rampa a 400°C durante 1 hora, esto se realiza para garantizar la eliminación de posibles residuos orgánicos derivados del proceso de síntesis. Posterior a éste tratamiento térmico, se someten los polvos cerámicos a 750°C durante 3 horas para favorecer la cristalización de la fase perovskita.

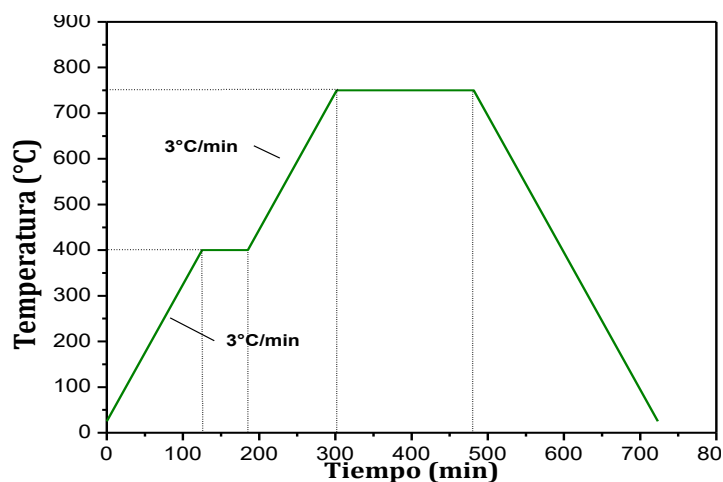


Figura 2.4 Curva de calentamiento empleada para el tratamiento térmico para la obtención de los polvos cerámicos.

2.1.1 PROCESO DE LIXIVIACIÓN

La lixiviación es un proceso en el que un disolvente líquido se pone en contacto con un sólido pulverizado para que se produzca la disolución de uno de los componentes del sólido. En la obtención de polvos cerámicos la lixiviación es utilizada después del proceso de síntesis para la eliminación de fases no deseadas, este proceso en general consiste en la adición de los polvos cerámicos a una disolución compuesta por un ácido ó una base, la determinación del ácido ó la base depende de la naturaleza química del componente que se desea disolver. El proceso de lixiviación empleado en esta investigación consistió en añadir los polvos cerámicos a una solución con una concentración 0.5M de ácido nítrico en continua agitación a temperatura ambiente durante dos horas. Luego la solución fue secada para rescatar los polvos cerámicos y éstos fueron posteriormente tratados a 650°C durante dos horas.

2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2.2.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER

Los espectros de infrarrojo presentados en este trabajo se obtuvieron usando el espectrofotómetro Termo Electrón Nicolet IR200 FT-IR (Figura 2.5) que pertenece a los grupos de Catálisis y CYTEMAC de la Universidad del Cauca y tiene un rango de medida de 4000 a 400 cm^{-1} . Para la preparación de las pastillas se mezclaron los

polvos sintetizados con bromuro de potasio previamente tratado térmicamente, con el fin de disminuir la región de la banda asociada al grupo funcional del agua.



Figura 2.5 .Espectrómetro de Infrarrojo (FTIR), Termo Electrón Nicolet IR200

2.2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Esta técnica fue aplicada a los polvos de BiFeO_3 y a las muestras dopadas con lantano y con cobalto con el fin de identificar las fases cristalinas presentes en los compuestos. Los difractogramas fueron obtenidos a temperatura ambiente con el Difractómetro de Rayos X Philips, modelo PW3710 con ánodo de Cu de $\alpha_1=1.54056\text{\AA}$ y $\alpha_2=1.54439\text{\AA}$ (Figura 2.6) que pertenece al laboratorio de Caracterización de materiales del Centro Atómico de Bariloche (Argentina), dirigido por el Dr. Alberto Caneiro.



Figura 2.6.Difractómetro de Rayos X Philips, modelo PW3710.

2.2.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Las micrografías obtenidas fueron tomadas con el Microscopio Electrónico de Barrido FEI modelo Nova Nano SEM 230 (Figura 2.7) del Centro Atómico de Bariloche (Argentina) bajo la supervisión del Dr. Alberto Caneiro.

Para la toma de las micrografías los polvos fueron previamente dispersados en alcohol isopropílico de pureza analítica y goteados sobre una película de carbón ubicada en la superficie del porta-muestras metálico, después de que el agente dispersante se evaporara totalmente la muestra fue recubierta con una capa fina de oro para facilitar la conducción electrónica.



Figura 2.7. Microscopio Electrónico de Barrido FEI modelo Nova Nano SEM 50 series.

2.2.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA COMPLEJA

Los diagramas de impedancia analizados en este trabajo se obtuvieron utilizando el impedancímetro perteneciente al laboratorio de Caracterización de Materiales del Centro Atómico de Bariloche, Argentina, dirigido por el Dr. Alberto Caneiro (Figura 2.8).



Figura 2.8. Impedancímetro perteneciente al laboratorio de caracterización de materiales del Centro atómico de Bariloche.

2.2.5 MAGNETÓMETRO DC (SQUID)

Las curvas de histeré debate magnéticas de los polvos de BFO y de las muestras dopadas con lantano y cobalto fueron obtenidas utilizando el magnetómetro dc SQUID Quantum Design modelo MPMS 5S perteneciente al laboratorio de Bajas Temperaturas del Centro Atómico de Bariloche (Argentina). (Figura 2.9).



Figura 2.9. Magnetómetro SQUID Quantum Design MPMS 5S.

RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

3.1.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER

✓ BiFeO₃ dopado con lantano

Los espectros de infrarrojo obtenidos de las muestras de Bi_{1-x}La_xFeO₃ para las distintas concentraciones estudiadas se muestran en la figura 3.1. Se puede observar que los espectros de los polvos dopados con lantano presentan dos regiones características, la primera región está ubicada entre 3500 y 3000 cm⁻¹ y es atribuida a enlaces O-H [66], posiblemente asociados a la absorción de agua presente en el ambiente tanto de los polvos cerámicos como del KBr utilizado en la preparación de los polvos para la realización de esta técnica.

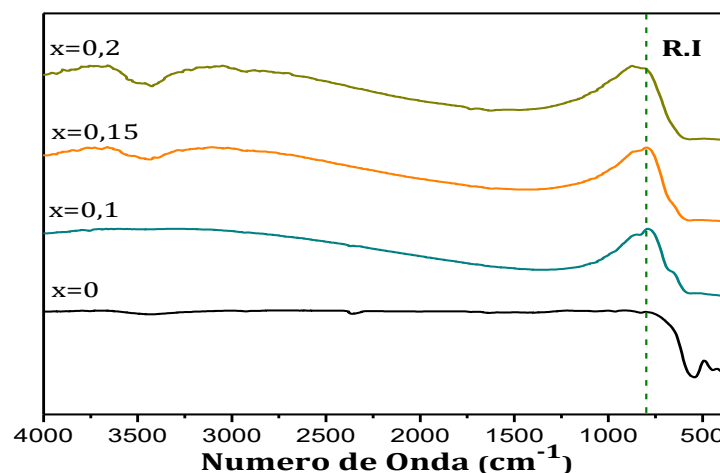


Figura 3.1 Espectros IR de los polvos cerámicos Bi_{1-x}La_xFeO₃ para diferentes concentraciones.

La segunda región se encuentra entre 3000 y 900 cm⁻¹, en este rango se presenta una banda considerablemente ancha por lo que es necesario realizar un proceso de deconvolución y así facilitar la identificación de los modos vibracionales asociados a las bandas superpuestas. Los resultados obtenidos se presentan en la figura 3.2 para las distintas concentraciones estudiadas.

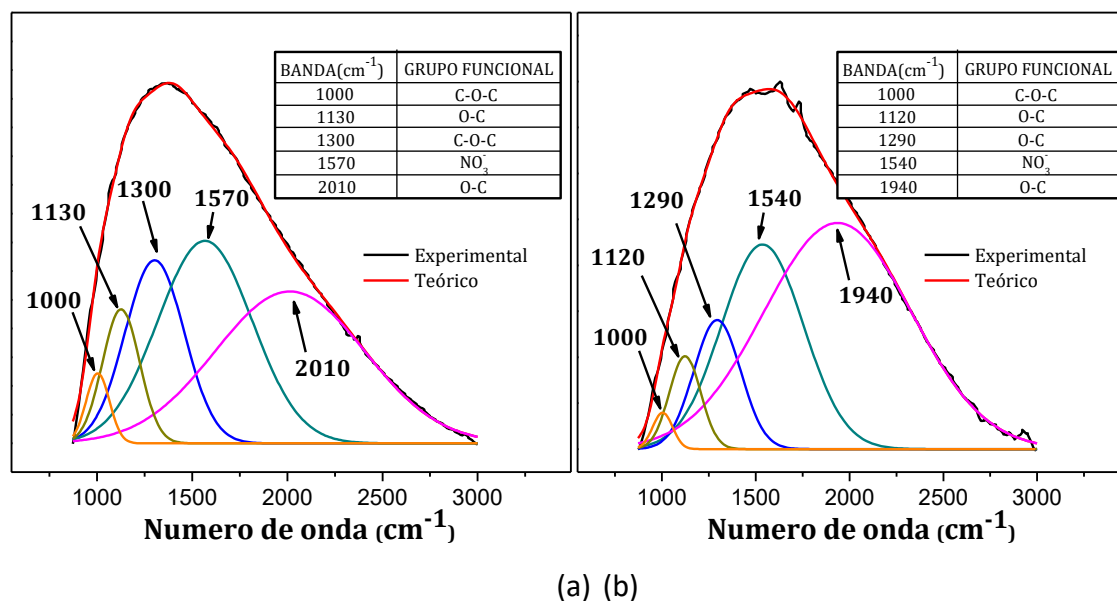


Figura 3.2 Deconvolución de la región entre 3000-800cm⁻¹ de los espectros FTIR obtenidos para el sistema Bi_{1-x}La_xFeO₃ con (a) x=0.1, (b) x=0.2

En la figura 3.2 (a) se puede observar la deconvolución obtenida para la región entre 3000 y 800 cm⁻¹ del espectro correspondiente a la muestra Bi_{1-x}La_xFeO₃ con x=0.1. Se pueden apreciar bandas ubicadas a 1000 y 1300 cm⁻¹ que indican la presencia del modo vibracional tipo stretching del enlace carbonato (C-O-C) [67, 68]. También se evidencian bandas a 1130 y 2010 cm⁻¹ correspondientes a enlaces (O-C) posiblemente asociadas a monóxido de carbono absorbido por la muestra [69, 70] y una banda ubicada a 1570 cm⁻¹ atribuida al modo vibracional tipo stretching de los grupos nitrato, que indica que el proceso de síntesis está incompleto [71]. Para la concentración x=0.20 (figura 3.2 (b)) se observa la banda alrededor de ~1290 cm⁻¹ asociada al acoplamiento del enlace (C-O stretching) y la deformación de grupos O-H relacionados con los ácidos presentes en la solución [72]. Las bandas a 1120 y 1940 cm⁻¹ están asociadas a enlaces (C-O) [73], también se puede apreciar una banda 1540 cm⁻¹ que es atribuida a grupos nitratos en el sistema [74]. La presencia de los grupos funcionales antes mencionados indica la no eliminación total de material orgánico proveniente de los precursores utilizados en el proceso de síntesis. La región entre 400 y 800 cm⁻¹ ha sido denominada *Región de Interés RI*, ya que las bandas presentes en este rango están asociadas a enlaces metal-oxígeno y pueden ser evidencia de la formación de la estructura perovskita en el sistema [75, 76, 77], además de dar información sobre

las modificaciones que pueda experimentar la estructura por la adición de dopantes. Las bandas superpuestas en la región RI también fueron identificadas por deconvolución a través del software Fityk, los resultados se muestran en la figura 3.3.

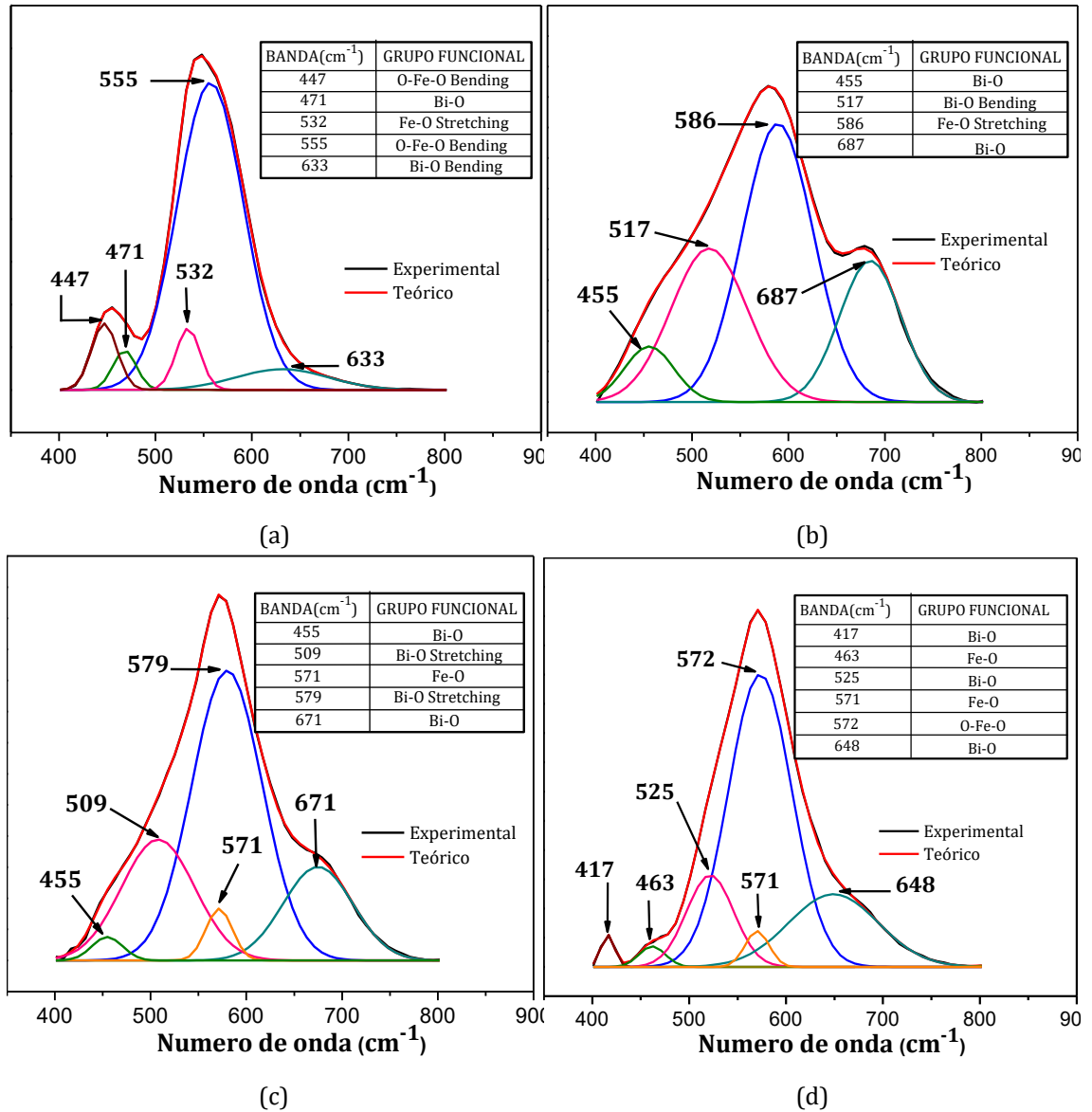


Figura 3.3 Deconvolución de los espectros FTIR del sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ para diferentes concentraciones (a) $x=0.0$, (b) $x=0.1$, (c) $x=0.15$, (d) $x=0.2$.

En la figura 3.3(a) se puede observar la deconvolución obtenida para la muestra de BFO sin dopante cuyo espectro se presenta en la figura 3.1. Las bandas alrededor de 447 cm^{-1} y 555 cm^{-1} son atribuidas a vibraciones bending del enlace O-Fe-O dentro del octaedro FeO_6 característicos de la estructura perovskita BiFeO_3 [78, 79,80]. La banda a 471 cm^{-1} se asocia con enlaces Bi-O en el octaedro $[\text{BiO}_6]$ [81,

82]. La banda alrededor de 532 cm^{-1} está asociada a modos vibracionales del enlace Fe-O tipo stretching, este tipo de vibraciones también son propias del octaedro FeO_6 presente en el sistema BFO [83]. Las vibraciones tipo bending del enlace Bi-O pueden observarse a través de la banda 633 cm^{-1} [78, 84].

En las figuras 3.3(b-d) se presenta la deconvolución realizada a los espectros de la figura 3.1 correspondientes al BFO dopado con lantano, en ellas se puede apreciar que el dopaje con lantano produce el corrimiento de las bandas distintivas del sistema BFO sin dopaje. En la figura 3.3(b) se muestran las bandas obtenidas de la deconvolución realizada a la región de interés de la muestra $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ con $x=0.1$. La banda alrededor de 471 cm^{-1} , asignada a enlaces Bi-O, experimenta un corrimiento hacia menores números de onda (455 cm^{-1}), esto podría ser una consecuencia del incremento en el grado de distorsión que sufre la estructura como consecuencia de la inclusión del dopante en el sistema [81, 85, 86]. También se puede apreciar la aparición de la banda alrededor de 517 cm^{-1} asociada a modos vibracionales tipo bending del enlace Bi-O en el grupo bismutato (BiO_3) [87]. La vibración tipo stretching del enlace Fe-O se puede observar a través de la banda $\sim 586\text{ cm}^{-1}$ [88]. Se puede apreciar que la incorporación de lantano también produce el corrimiento de la banda alrededor de 633 cm^{-1} , asignada a enlaces Bi-O, presente en el espectro del BFO hacia la banda 687 cm^{-1} , la cual también presenta un aumento significativo en la intensidad de absorción [89]. Para la concentración $x=0.15$ (figura 3.3(c)) se observa (al igual que en la figura 3.3(b)), el desplazamiento de las bandas asociadas a los enlaces del bismuto, descritos anteriormente, como resultado de la distorsión estructural [81]. La aparición de una banda 571 cm^{-1} atribuida a vibraciones del enlace Fe-O en el octaedro $[\text{FeO}_6]$ indica la formación de la fase perovskita, la cual presenta este tipo de octaedros [90]. También se observa la aparición de las bandas ubicadas alrededor de 509 y 579 cm^{-1} correspondientes a vibraciones tipo stretching del enlace Bi-O en el poliedro $[\text{BiO}_6]$ [81, 86, 91]. La banda 633 cm^{-1} (asociada a enlaces Bi-O) presente en el sistema BFO sin dopante sufre un corrimiento hacia mayores números de onda 671 cm^{-1} permitiendo inferir la posible sustitución de algunos cationes de bismuto por cationes de lantano [81, 86]. Un análisis similar se puede realizar a la

figura 3.3(d) en la que se encuentra el resultado de la deconvolución realizada al espectro de la muestra de BFO dopada con 20% de lantano. Al comparar las figuras 3.3(a) y(d), correspondientes a los espectros de las muestras sin dopante y con 20% de lantano respectivamente, se puede observar que las bandas asociadas a enlaces Fe-O, 532 y 555 cm^{-1} , presentes en el espectro del BFO sin dopar son desplazadas hacia las bandas 571 y 572 cm^{-1} respectivamente. La presencia de las bandas aproximadamente a 417, 525 y 648 cm^{-1} pone en manifiesto la formación de la estructura perovskita ya que estas bandas pertenecen a vibraciones del enlace Bi-O en el octaedro $[\text{BiO}_6]$ [85, 92,93]. La banda alrededor de $\sim 463 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a modos vibracionales del enlace Fe-O localizado en el octaedro $[\text{FeO}_6]$ característico de la estructura perovskita [94]. La modificación de estas bandas puede estar asociada a la diferencia de radios iónicos del bismuto +3 y lantano +3, siendo para el primero 0,97 Å y para el segundo un valor mucho mayor 1,22 Å.

✓ **BiFeO₃ dopado con cobalto**

En la figura 3.4 se muestran los espectros IR obtenidos para el sistema $\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ para las concentraciones estudiadas ($y=0.03, 0.06, 0.09$). Se puede observar que los espectros presentan una banda alrededor de 3400 cm^{-1} correspondiente a modos vibracionales de enlaces O-H, atribuidas a la presencia de agua en la muestra. Algunos de los espectros presentan una banda casi imperceptible alrededor de 1400 cm^{-1} asociada al modo vibracional del grupo carboxilo $[\text{COO}]^-$ que probablemente proviene del ácido cítrico usado como precursor. Para todas las concentraciones estudiadas no se perciben diferencias apreciables entre estos espectros para números de onda mayores que 800 cm^{-1} .

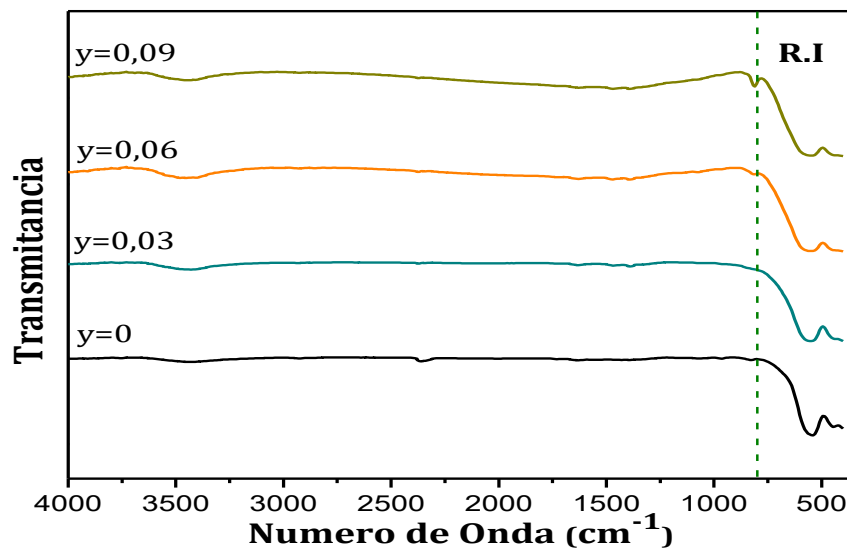


Figura 3.4 Espectros IR de los polvos cerámicos $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ para diferentes concentraciones.

Al igual que para los espectros presentados en la figura 3.1, se ha delimitado una región entre 400 y 800 cm^{-1} para ser estudiada minuciosamente mediante el proceso de deconvolución, que permite analizar la modificación de las bandas producida por el agente dopante, en este caso el cobalto. En la figura 3.5 se muestran las deconvoluciones obtenidas de los espectros presentados en la figura 3.4 para las muestras de BiFeO_3 dopadas con cobalto ($\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$), para las concentraciones $y=0.03$ (a) y $y=0.09$ (b).

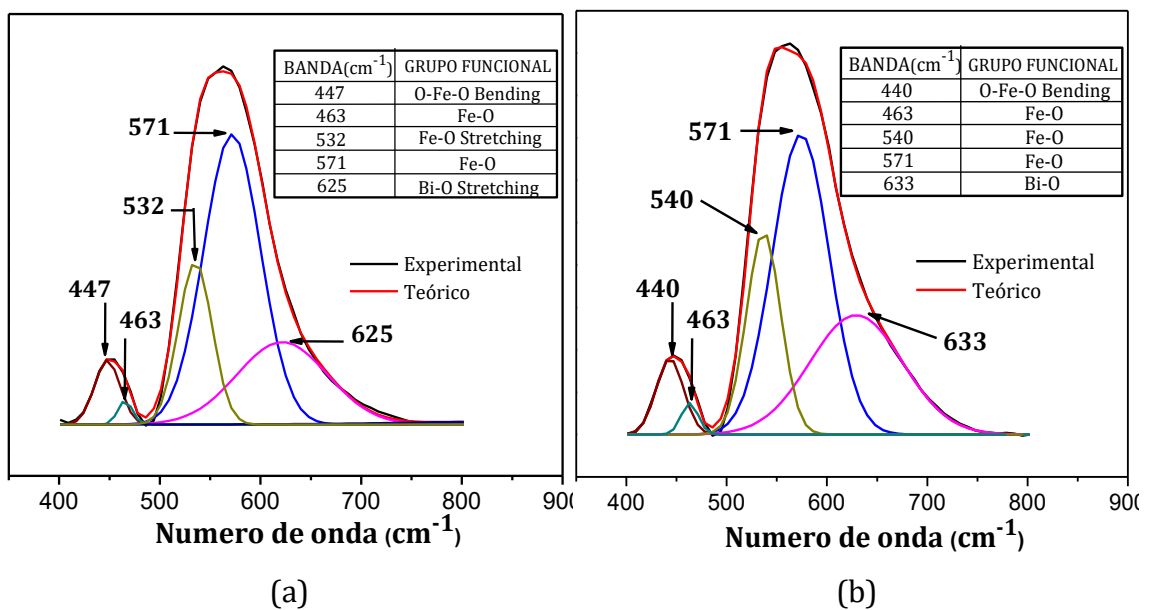


Figura 3.5 Deconvolución de los espectros FTIR del sistema $\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ para diferentes concentraciones (a) $y=0.03$, (b) $y=0.09$.

La figura 3.5(a) corresponde a la deconvolución realizada a los espectros del sistema $\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ con $y=0.03$ en la que se hace evidente la presencia de las bandas ubicadas alrededor de 447 cm^{-1} y 532 cm^{-1} (enlaces O-Fe-O y FeO respectivamente) observadas también en el espectro del BFO sin dopar (Figura 3.3 (a)), cuando se dopa con 9% de cobalto la primera banda experimenta un desplazamiento a 440 cm^{-1} (Figura 3.5(b)). La banda ubicada a 532 cm^{-1} , asociada a enlaces Fe-O, presenta un aumento en la intensidad con la adición de 3% de cobalto, al aumentar el porcentaje de cobalto a 9% sigue aumentando en intensidad y experimenta desplazamiento a 540 cm^{-1} [95]. La banda alrededor de 463 cm^{-1} corresponde a modos vibracionales del enlace Fe-O localizado en el octaedro $[\text{FeO}_6]$ característico de la estructura perovskita. La banda ubicada a 555 cm^{-1} , asociada a enlaces O-Fe-O en el BiFeO_3 sin dopar, experimenta desplazamiento a un número de onda mayor para las dos concentraciones de cobalto, 571 cm^{-1} [96]. Por último, la banda ubicada a 633 cm^{-1} (enlaces Bi-O) experimenta sólo un leve corrimiento y aumento en intensidad. De lo anterior se puede concluir que el espectro del BFO se ve menos afectado por la inclusión de cobalto que por la de lantano, esto puede deberse a la casi imperceptible modificación que este catión produce en la estructura cristalina, ya que los radios iónicos de estos elementos son muy similares, 0.64 \AA para el Co^{+3} y 0.67 \AA para el Fe^{+3} mientras que para el lantano y el bismuto la diferencia de radios es considerablemente grande siendo para el Bi^{+3} 0.97 \AA y para el La^{+3} 1.22 \AA .

✓ **BiFeO_3 dopado con lantano y cobalto**

A través de ésta técnica también fueron analizados polvos del sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ para concentraciones de lantano $x=0.10, 0.15, 0.20$, los espectros obtenidos se muestran en la figura 3.6. Se puede observar que estos espectros son similares a los presentados en la figura 3.1 correspondientes a las muestras dopadas sólo con lantano, lo que permite concluir que este catión modifica de forma más considerable el espectro del BFO que el cobalto.

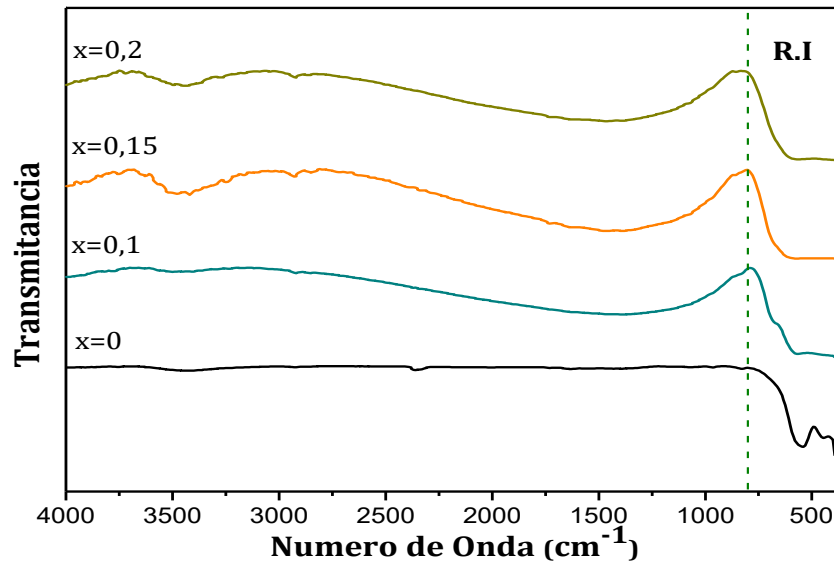


Figura 3.6 Espectros infrarrojo de los polvos cerámicos del sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{O}_3$ para diferentes concentraciones de lantano.

Se realizó un proceso de deconvolución a la región de interés, RI, de todos los espectros mostrados en la figura 3.6, los resultados que se tuvieron correspondientes a las muestras dopadas fueron similares por lo que en la figura 3.7 solo se presenta el resultado obtenido para el espectro del sistema con $x=0.2$.

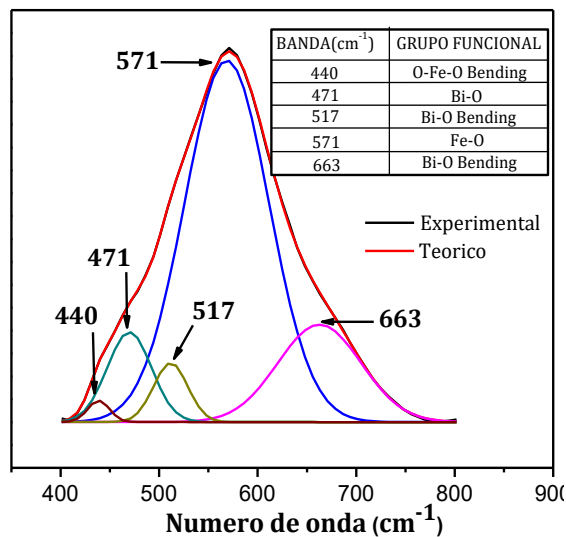


Figura 3.7 Deconvolución de los espectros FTIR del sistema $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{O}_3$

Como se puede observar, las bandas presentes son similares a las presentadas en la figura 3.3 correspondiente a la deconvolución de los espectros del BFO dopado

sólo con lantano, se puede concluir que la modificación que este catión produce en la red del BFO enmascara cualquier alteración que el cobalto pueda generar.

3.1.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En la figura 3.8 se presenta el difractograma de rayos X para la muestra de BiFeO_3 sin dopar y tratada térmicamente a 750°C por 3 horas. Los patrones de difracción muestran que los compuestos cristalizan en una fase mayoritaria, asociada al BiFeO_3 , con un mínimo porcentaje de impurezas. Las dos fases secundarias presentes fueron identificadas como una fase deficiente de bismuto $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (01-072-1832) y otra con exceso de bismuto $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (00-046-0416). La aparición de estas fases podría estar asociada a la cinética de formación del BiFeO_3 de fase en el sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [97, 98]. En el difractograma del BiFeO_3 sin dopante se presentan picos de difracción característicos de la fase perovskita con simetría romboédrica y grupo espacial $R3m$, según el análisis realizado con el software X'Pert High Score.

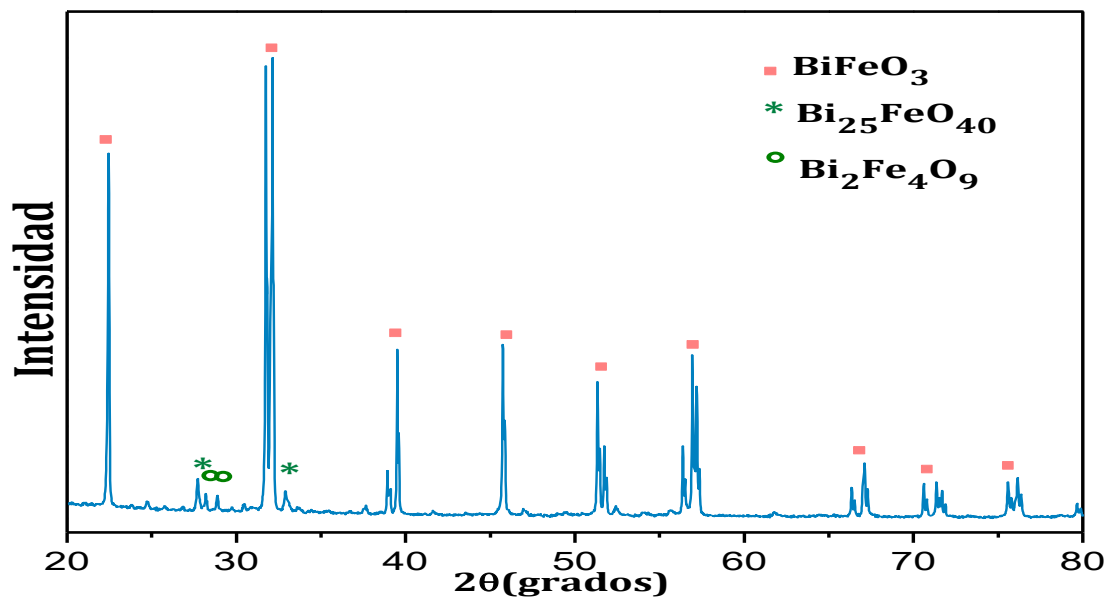


Figura 3.8 Difractograma del sistema BiFeO_3 sin dopar

✓ BiFeO_3 dopado con lantano

La figura 3.9 corresponde a los difractogramas de los polvos cerámicos del sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ para $x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$. Se puede evidenciar la presencia de la

fase espuria $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ siendo que las concentraciones que presentan picos mas intensos asociados a esta fase son las de $x=0.15$ y $x=0.20$; también se puede observar que la fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ se elimina totalmente con la adición de lantano, como lo reporta K. Sen[99]. En estos patrones de difracción también se puede observar que los picos correspondientes a las reflexiones más intensas, en el rango de 30° - 33° , se superponen cuando aumenta el porcentaje de dopaje de lantano. En general los patrones experimentan un corrimiento a ángulos mayores con el aumento de la concentración de lantano (figura 3.10). A través del software *Checkcellse* pudo analizar que este corrimiento es debido a la variación de los parámetros de celda del sistema [100] presentandose una transformación de fase de romboédrica ($R3m$) a Ortorrómbica ($Pbnm$). Esta transformación puede tener origen en la diferencia de radio iónico entre el bismuto ($r_{\text{Bi}^{3+}} = 1.14\text{\AA}$) y el ion de lantano ($r_{\text{La}^{3+}} = 1.22\text{\AA}$) como lo reportan ZhiwuChen [101] y Munévar[102], lo que conlleva a una distorsión en la red.

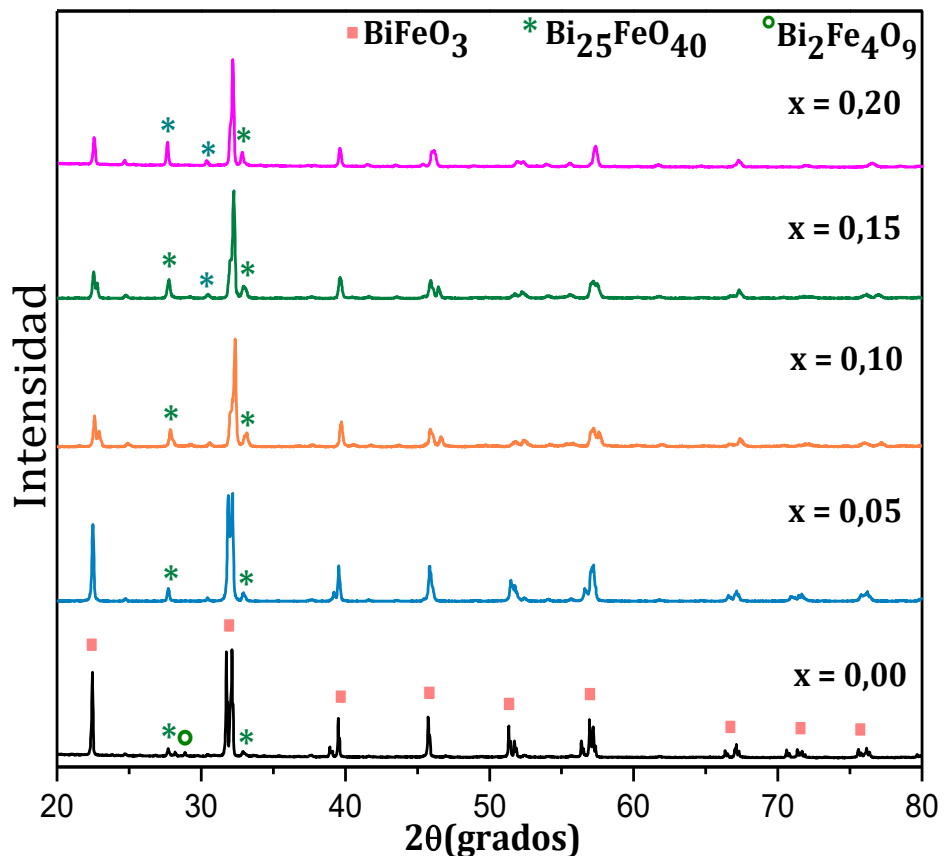


Figura 3.9 Difractogramas del sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ para diferentes concentraciones de lantano ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$)

El ion de La^{+3} introduce desplazamientos de los iones de hierro y oxígeno en relación al centro de la celda unitaria, originando un cambio en el volumen y en la simetría del cristal, lo que conlleva a una nueva estructura cristalina. No obstante, no hay un acuerdo en el tipo de estructura cristalina asignada al $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ principalmente para $x > 0.20$. Según Jiang [103] y Zaleskii [104], con el aumento de la concentración del dopante (lantano) la estructura va cambiando de romboédrica (R3c) a ortorrómbica (C222). Otros autores, entre los que se cuenta Gabbasova [105] y Yuan [106] sugieren una estructura triclínica (P1).

Se puede observar en la figuras 3.9 que el espectro del $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ con un dopaje de lantano igual o superior al 10%, se va asemejando al difractograma del LaFeO_3 ortorrómbico (figura 3.10).

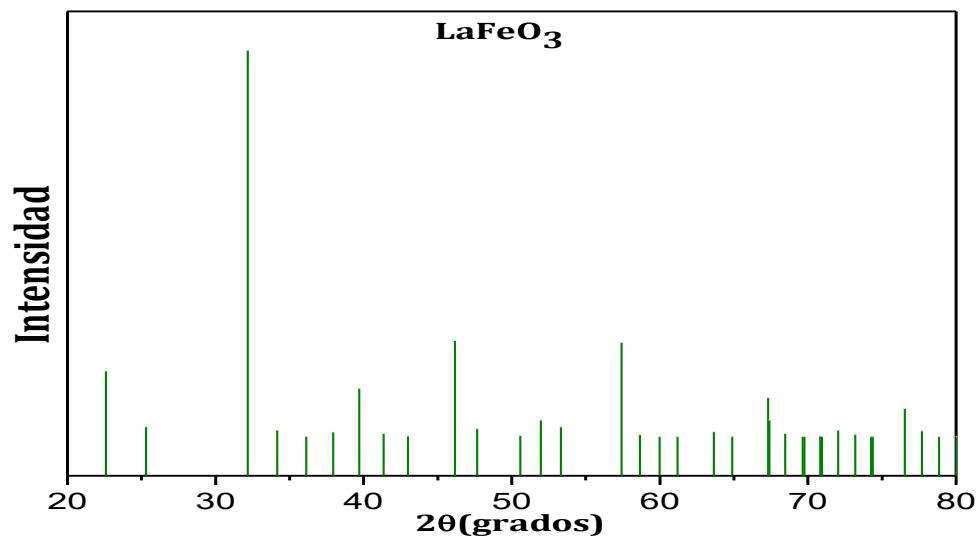


Figura 3.10 Patrón LaFeO_3 consignado en la base de datos X'Pert (pdf01-074-2203)

En la figura 3.11 se puede observar el cambio de dos picos presentes en el difractograma de la figura 3.9, es evidente un cambio estructural en el BiFeO_3 dopado con lantano.

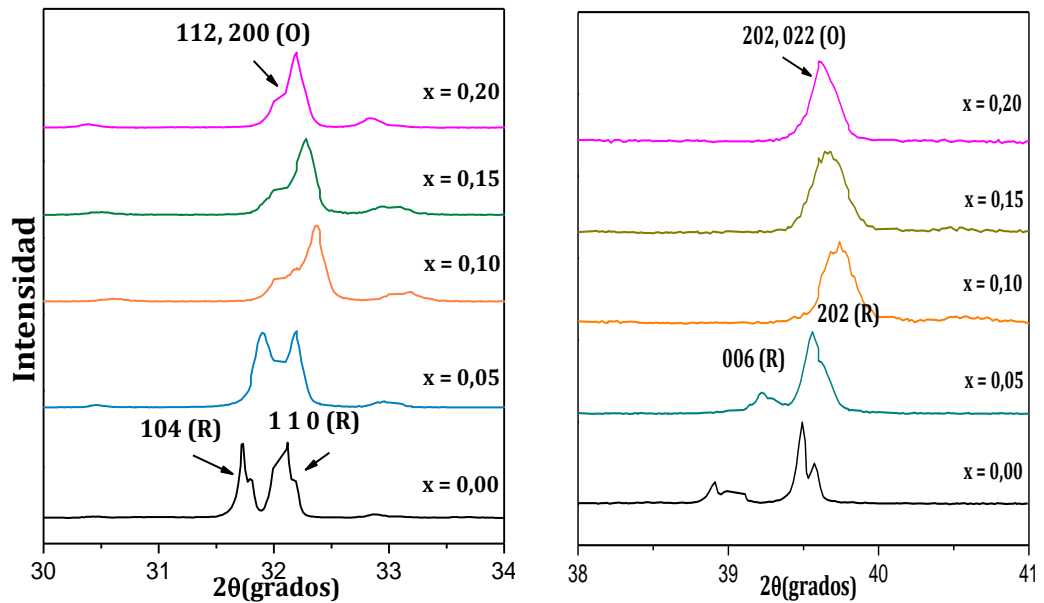


Figura 3.11 Difractogramas del sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ para diferentes concentraciones de lantano ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) en los rangos de (a) 30° a 34° y (b) 38° a 41° . La fase romboédrica está representada por la letra R, la O representa la fase ortorrómbica

✓ BiFeO_3 dopado con cobalto

En la figura 3.12 se presentan los difractogramas de los polvos cerámicos del sistema $\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ para las diferentes concentraciones analizadas en este trabajo ($y=0.03, 0.06$ y 0.09). Se puede observar que para todas estas concentraciones se obtiene como fase mayoritaria la correspondiente a la estructura del BiFeO_3 con presencia de las mismas fases espurias $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ y $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Se puede evidenciar también que con la adición de cobalto varía el porcentaje de estas fases secundarias, presentándose una mayor cantidad para la concentración $x=0.03$ y en menor cantidad para $y=0.09$.

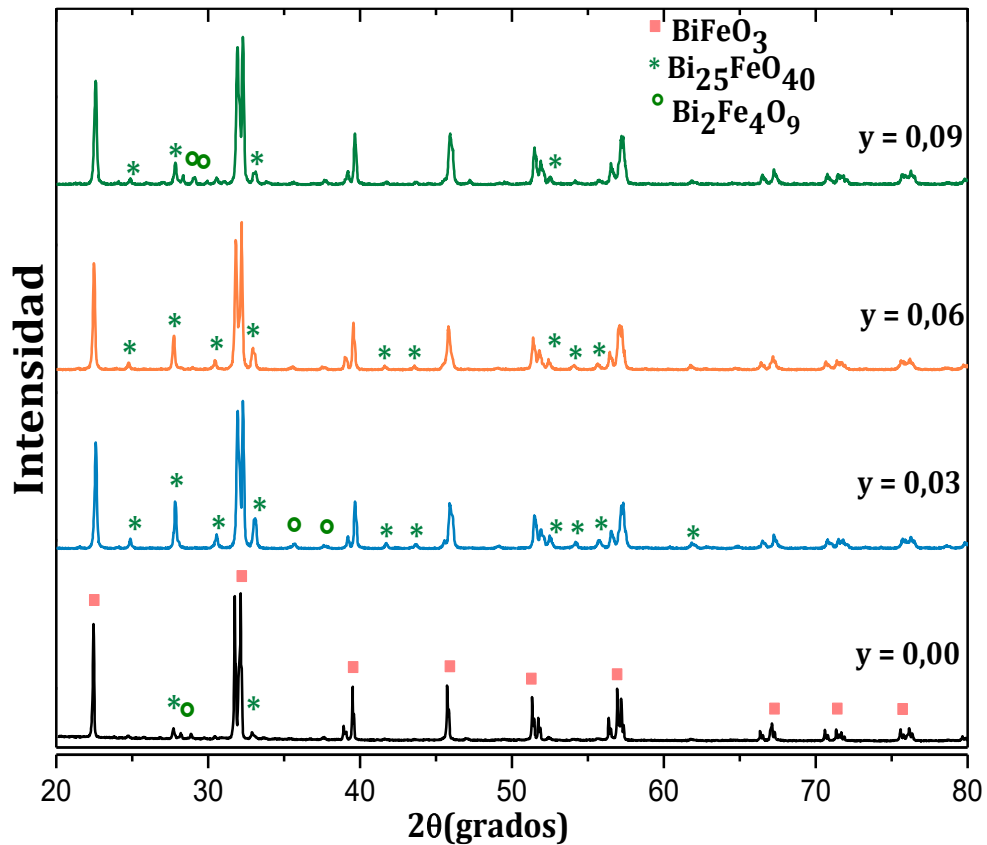


Figura 3.12 Difractogramas del sistema $\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ para diferentes concentraciones de cobalto ($y=0, 0.03, 0.06, 0.09$)

En la figura 3.13 se presenta el rango de 25° a 36° de los difractogramas mostrados en la figura 3.12. Se puede observar que el pico alrededor de 32° experimenta un leve corrimiento a ángulos mayores, lo que puede ser debido a la variación de los parámetros de celda de las muestras obtenidas, como pudo corroborarse a través del software *Checkcell*, sin generarse por ello un cambio en la simetría cristalina[100]. El cambio en los parámetros de red del sistema $\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ puede estar asociado al efecto de la sustitución catiónica del hierro por cobalto ya que existe una pequeña diferencia entre los radios iónicos del hierro ($0,67\text{\AA}$) y el cobalto ($0,64\text{\AA}$). De acuerdo a los anteriores resultados es razonable concluir que los iones de cobalto han sido incorporados en la estructura cristalina del BiFeO_3 [107].

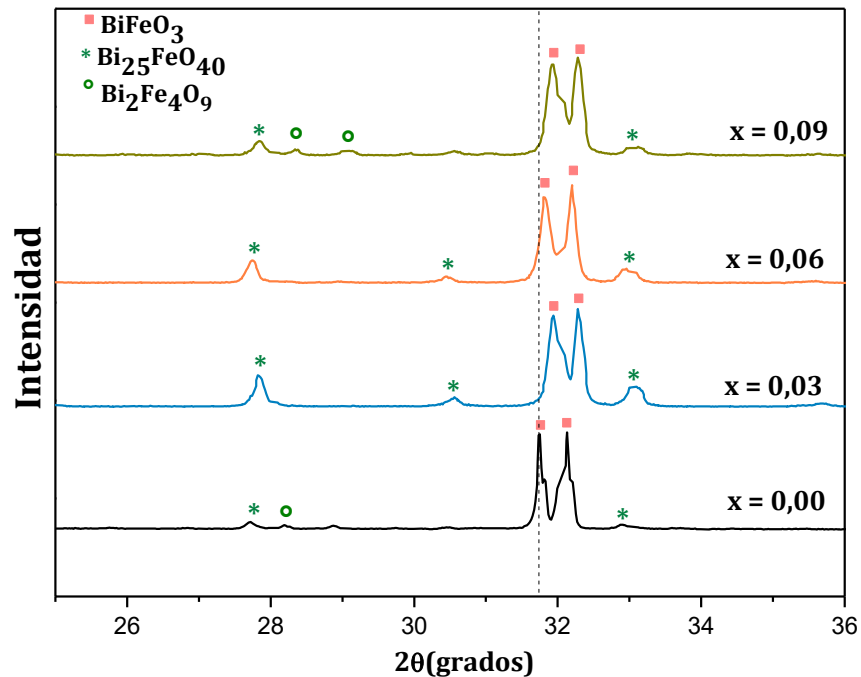


Figura 3.13 Difractogramas del sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ para diferentes concentraciones de cobalto ($x=0, 0.03, 0.06, 0.09$) en el rango de 25° a 36°

✓ BiFeO_3 dopado con lantano y cobalto

La figura 3.14 corresponde a los difractogramas de los polvos cerámicos del sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ para una concentración de cobalto de 3% acompañada con una variación de lantano de 10%, 15% y 20%. Los difractogramas correspondientes a las concentraciones $y=0.06$ ($x=0.10, 0.15, 0.20$) y $y=0.09$ ($x=0.10, 0.15, 0.20$) son similares a los de la figura 3.9, por lo tanto solo se presentan los de la figura 3.14. En estos difractogramas se puede observar que la fase mayoritaria es la asociada al BFO coexistiendo con la fase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ [108]. También es evidente que se presenta una transformación de fase semejante a la observada cuando el BFO se dopa sólo con lantano, lo que fue analizado anteriormente.

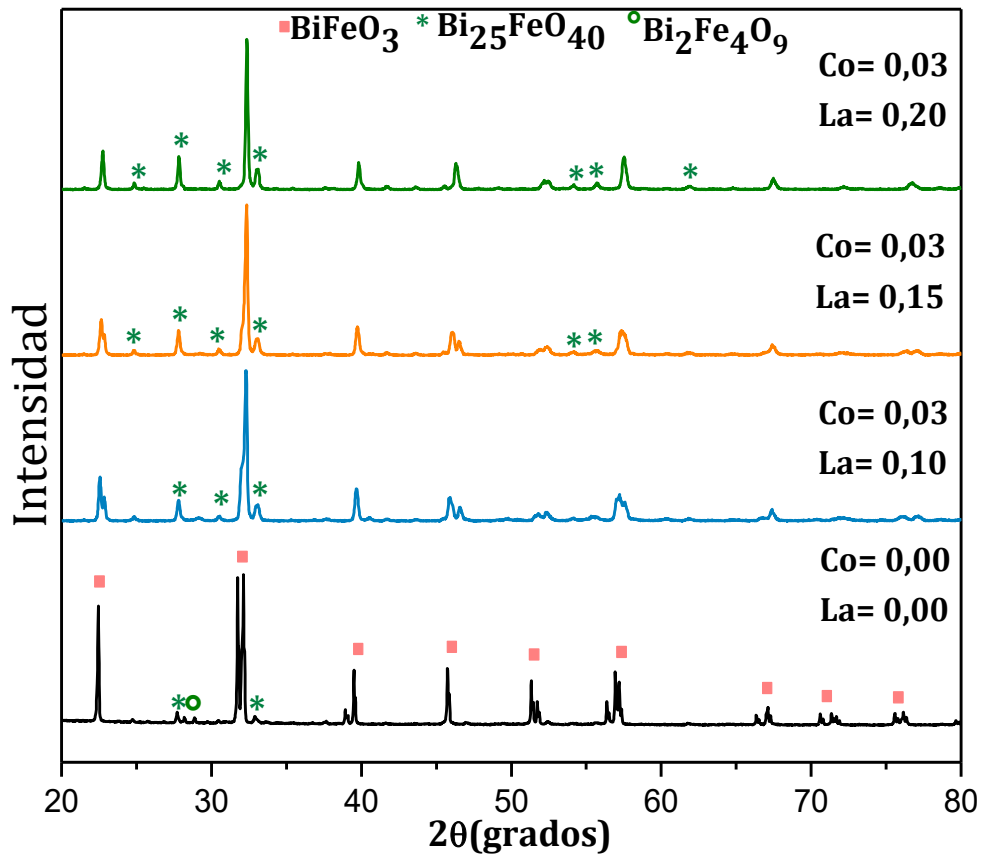


Figura 3.14 Difractogramas del sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ para las concentraciones $y=0.03$ ($x=0.1, x=0.15, x=0.20$)

3.1.2.1 PROCESO DE LIXIVIACIÓN

✓ BiFeO_3 sin dopar

Como se pudo observar en el difractograma de la figura 3.8, los polvos cerámicos de BiFeO_3 sin dopar presentaron fases secundarias por lo que fueron lixiviados con diferentes concentraciones de ácido nítrico HNO_3 para tratar de eliminar esas impurezas [97, 97, 109]. Se realizaron tres concentraciones de ácido nítrico 0.5M, 1M y 1.5M, de las cuales solo la primera permitió la eliminación de la fase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (Figura 3.15), las otras concentraciones no arrojaron los resultados esperados.

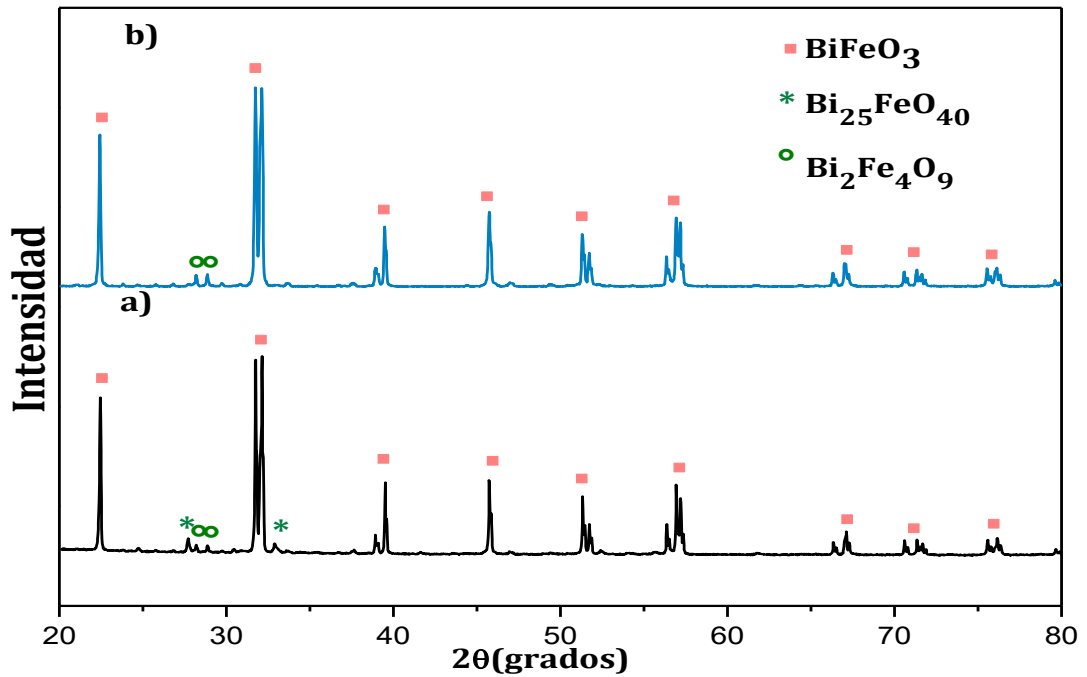


Figura 3.15 Difractograma de rayos X de polvos de BiFeO_3 sin dopar (a) antes de la lixiviación y (b) después de lixiviación

✓ BiFeO_3 dopado con cobalto

Los polvos cerámicos de BiFeO_3 dopados con cobalto también fueron sometidos a proceso de lixiviación. Los difractogramas obtenidos para las diferentes concentraciones de cobalto se presentan en la figura 3.16, se puede observar que se conserva como mayoritaria la fase BiFeO_3 y que el proceso de lavado permite notablemente la disminución de la fase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ lo que es más evidente para los polvos dopados con 3% de cobalto. Para todas las concentraciones de dopaje estudiadas se observa que las fases espurias no son totalmente eliminadas mediante el proceso de lixiviación utilizado.

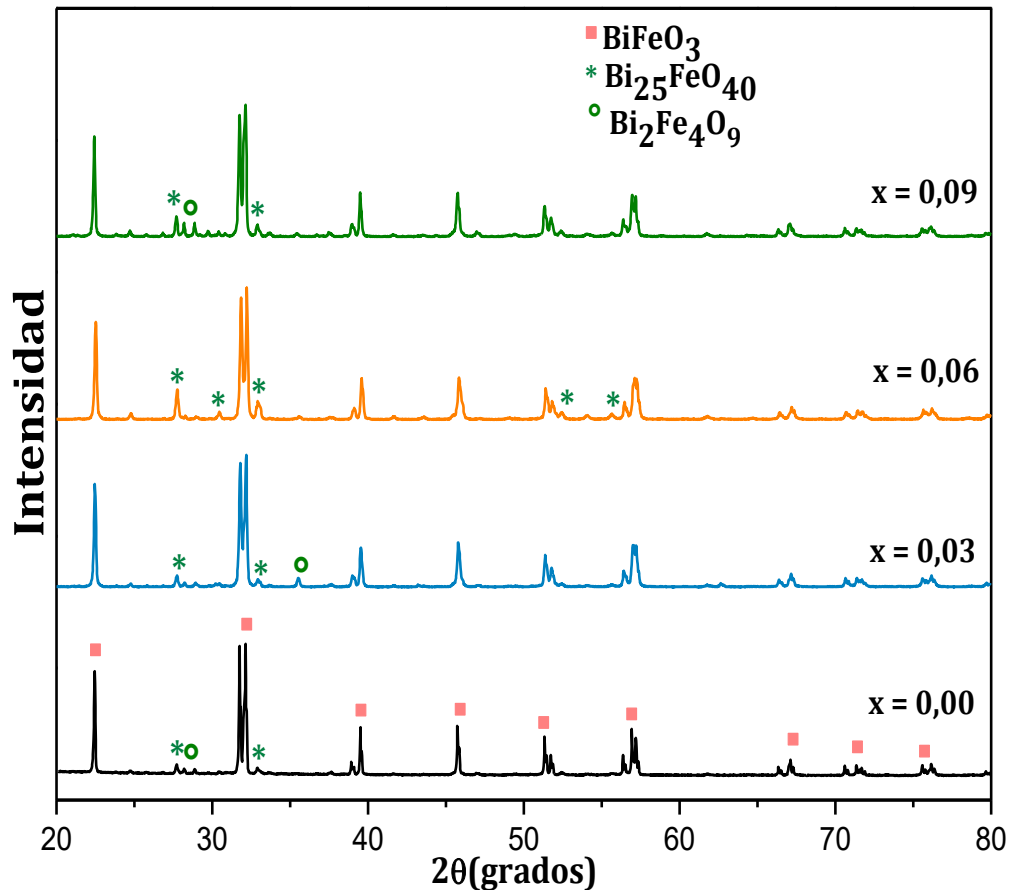


Figura 3.16 Difractogramas del sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ después del proceso de lixiviación para diferentes concentraciones de cobalto ($x=0, 0.03, 0.06, 0.09$)

3.2 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

3.2.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Para analizar la morfología y tamaño de partícula de los polvos obtenidos se realizaron micrografías utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM). En la figura 3.17(a) y 3.17(b) se muestran las micrografías obtenidas con electrones secundarios correspondientes a los polvos cerámicos de BiFeO_3 como son sintetizados (sin tratamiento térmico). Se puede observar que hay formación de aglomerados con un tamaño aproximado de 10-20 μm . Después de tratar térmicamente los polvos cerámicos de BFO a 750 $^\circ\text{C}$ durante 3 horas (figura 3.17(c)) se observa que la formación de partículas de tamaño micrométrico que experimentan un proceso de presinterización, apreciándose la formación de cuellos y granos mas o menos esféricos (figura 3.17(d)).

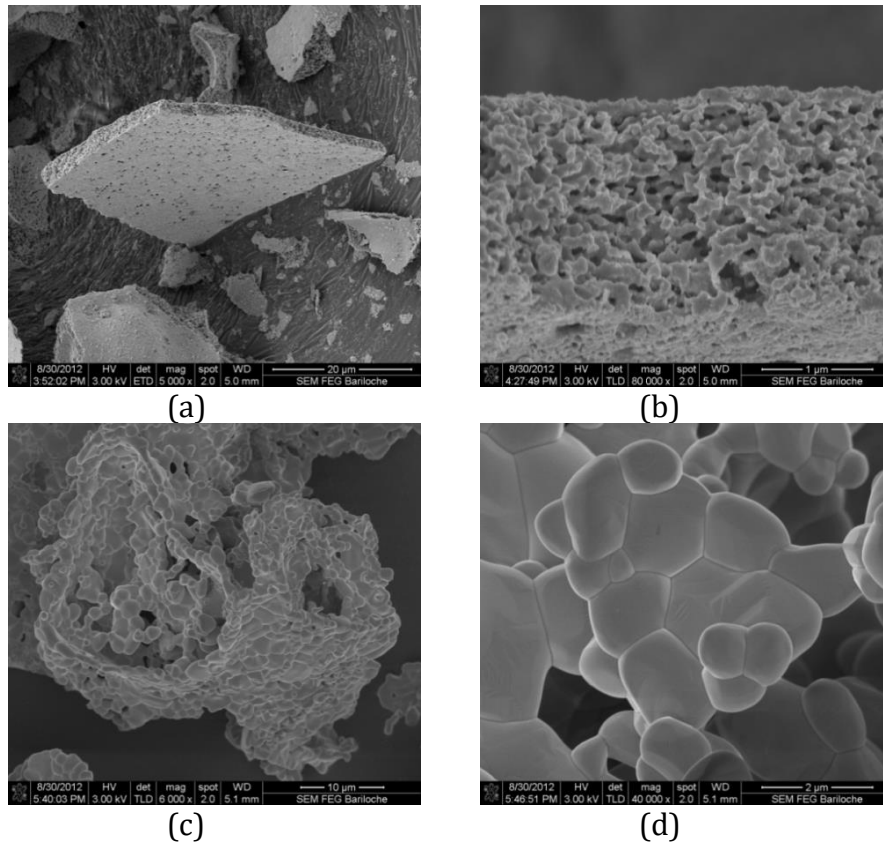


Figura 3.17. MEB de los polvos cerámicos del sistema BiFeO_3 sin dopaje (a), (b) antes y (c), (d) después del tratamiento térmico a $750\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas.

En la figura 3.18 se presentan las micrográficas correspondientes a los polvos cerámicos de BiFeO_3 sometidos a un proceso de lixiviación con una solución 0.5M de ácido nítrico. En ellas se puede observar que las partículas tienen forma de dodecaedros no homogéneos, se aprecia también la formación de pequeños aglomerados ($\sim 3\text{ }\mu\text{m}$).

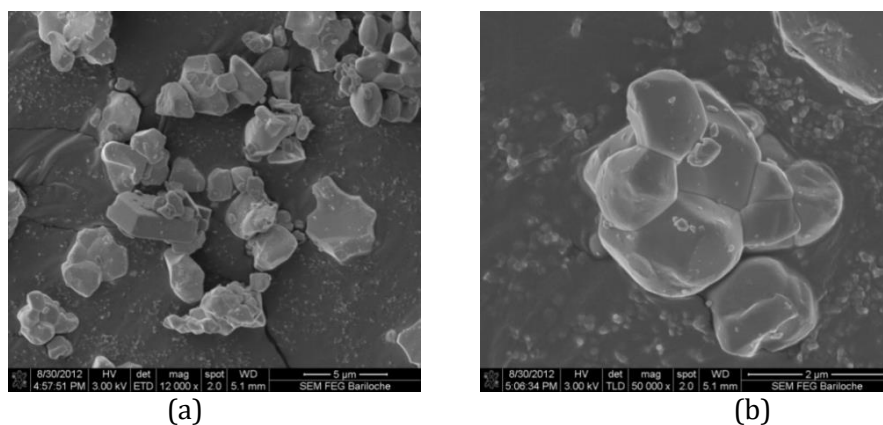


Figura 3.18. MEB de los polvos cerámicos del sistema BiFeO_3 después del proceso de lixiviación para diferentes aumentos (a) $12000\times$ y (b) $50000\times$.

✓ **BiFeO₃dopado con lantano**

En la figura 3.19 se presentan las micrograffias obtenidas para los polvos cerámicos de Bi_{1-x}La_xFeO₃ para las concentraciones x=0.05 (a y b) y x=0.2 (c y d).

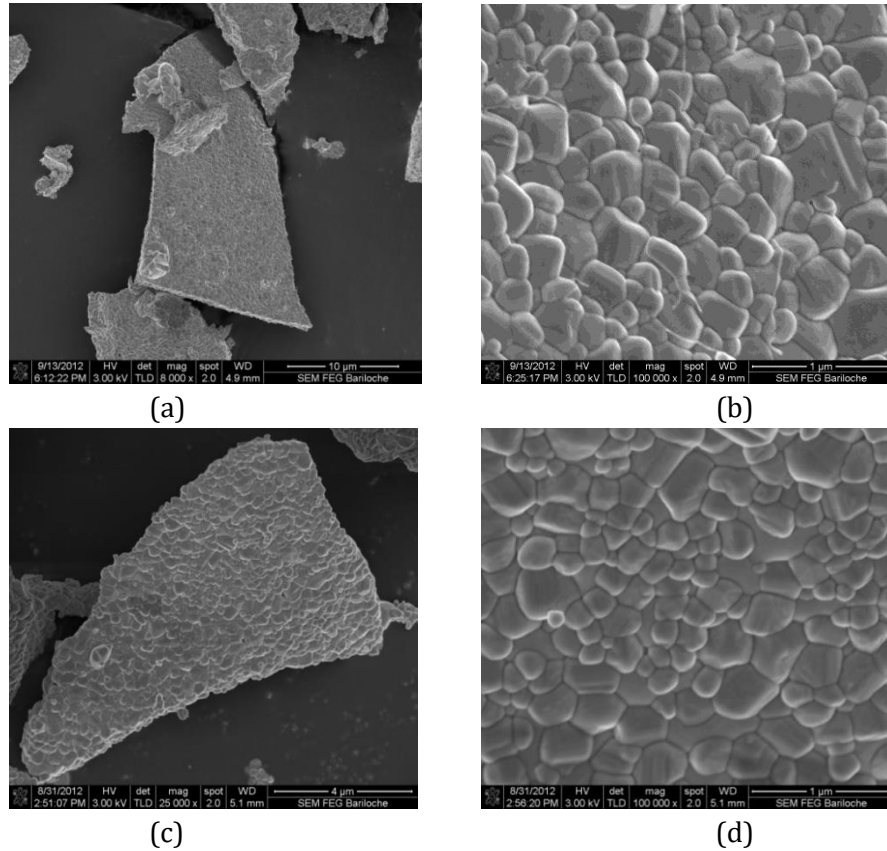


Figura 3.19. MEB de los polvos cerámicos del sistema Bi_{1-x}La_xFeO₃ para las concentraciones (a), (b) x=0.05 y (c), (d) x=0.2

Se puede observar que para las dos concentraciones de lantano utilizadas ocurre un proceso de sinterización que resulta del tratamiento térmico realizado a los polvos a una temperatura de 750°C durante tres horas, lo que genera la formación de placas densas, sin porosidad, con un tamaño uniforme de grano de aproximadamente 250 nm. Se observa claramente que la sustitución con lantano disminuye notablemente el tamaño de grano respecto a los polvos de BiFeO₃ sin dopar. Al aumentar la concentración de dopante disminuye el tamaño de partícula, para las dos concentraciones se obtuvieron aglomerados conformados por partículas nanométricas.

✓ **BiFeO₃dopado con cobalto**

En la figura 3.20 se muestran las micrografías obtenidas para los polvos cerámicos del sistema BiFe_{1-y}Co_yO₃ para y=0.03, 0.06 y 0.09, sometidos a un proceso de lavado para intentar eliminar las fases no deseadas. En estas micrografías se presentan los polvos tal como se obtienen del proceso de síntesis y los que resultan del proceso de lixiviación.

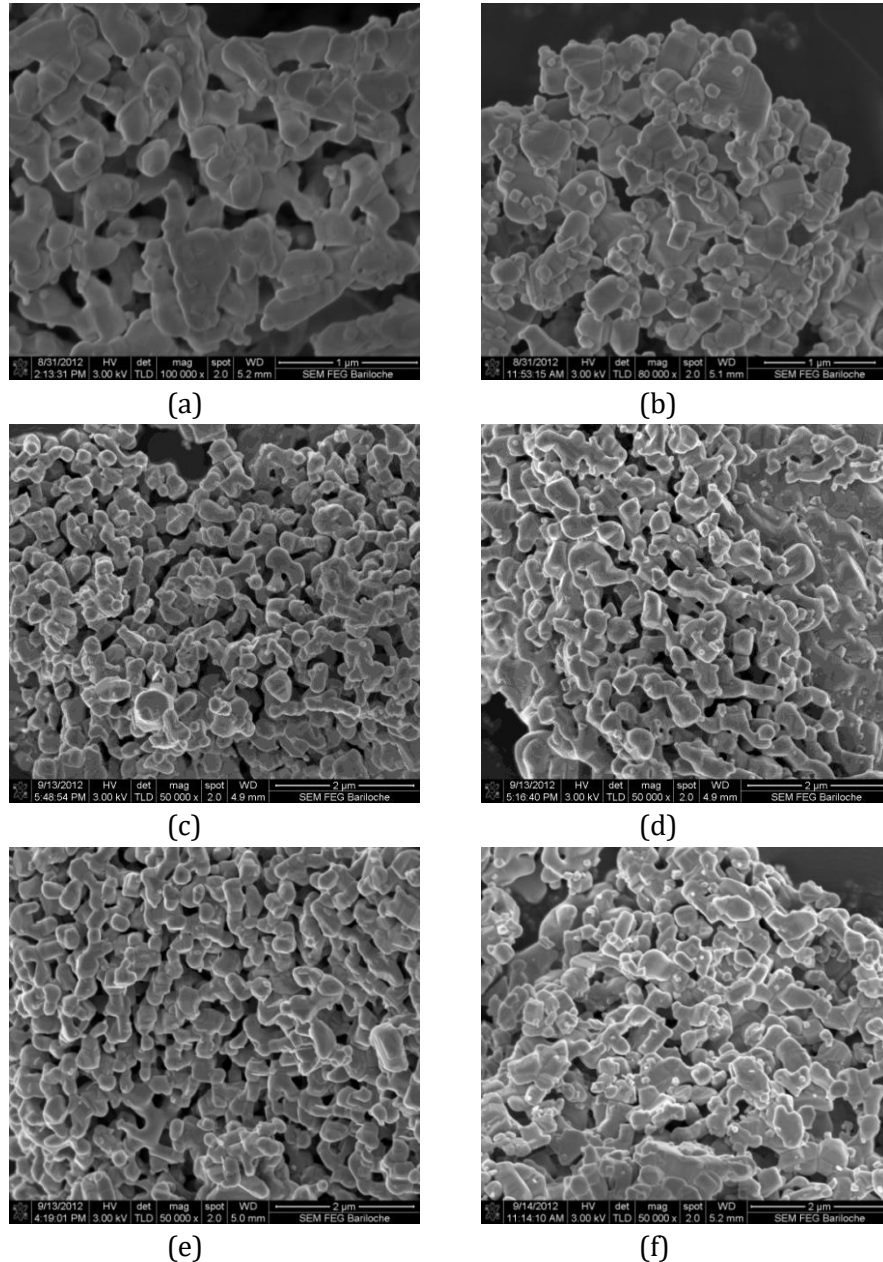


Figura 3.20. MEB de los polvos cerámicos del sistema BiFe_{1-y}Co_yO₃ para y=0.03 (a y b), y=0.06 (c y d), y=0.09 (e y f), antes (a, c y e) y después (b, d y f) del proceso de lixiviación.

Se puede observar la formación de aglomerados relativamente homogéneos en tamaño (~250 nm) con formas no definidas. En las figuras se puede apreciar que el dopaje disminuye significativamente el tamaño de partícula.

✓ BiFeO₃ dopado con lantano y cobalto

En la figura 3.21 se muestran las micrografías de los polvos de Bi_{1-x}La_xFe_{0.97}Co_{0.03}O₃ para x=0.10, 0.15, 0.20. En este sistema la concentración de cobalto es constante mientras que la cantidad de lantano es variable. Se puede observar que el efecto del dopaje con lantano es significativo sobre la distribución y tamaño de grano de los polvos cerámicos obtenidos. A medida que se incrementa el porcentaje de lantano disminuye el tamaño de los granos y su distribución es más homogénea. También se aprecia en todas las micrografías que para estos polvos se da un proceso de sinterización espontánea permitiendo la conformación de placas considerablemente densas, característica que también se pudo evidenciar en las micrografías de los polvos de BFO dopados sólo con lantano.

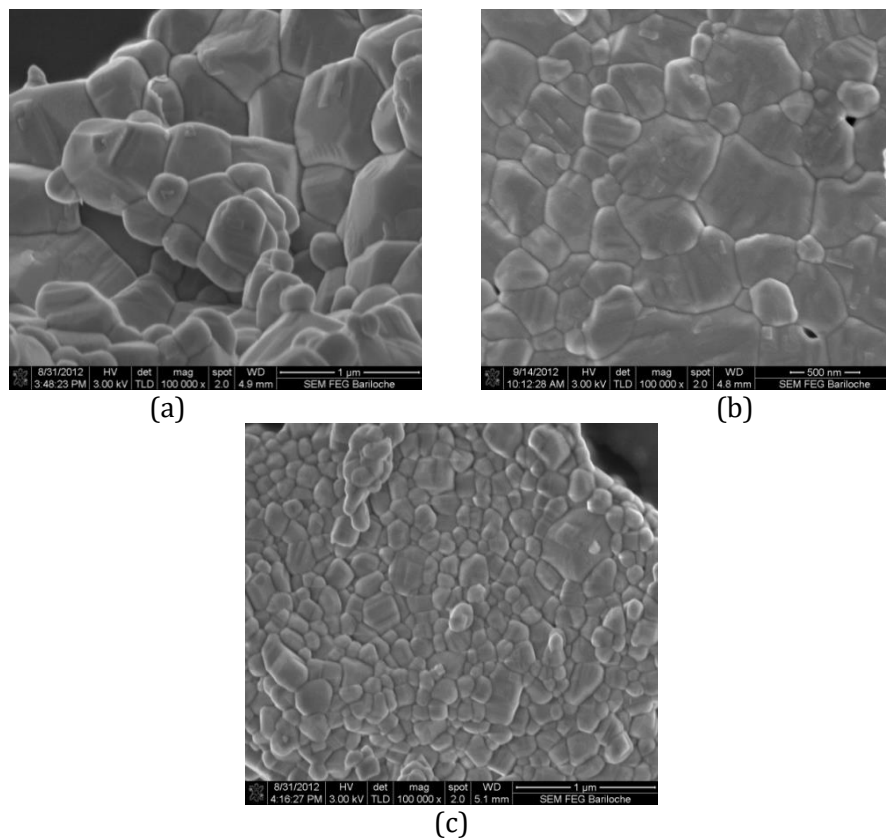


Figura 3.21. MEB de los polvos cerámicos del sistema Bi_{1-x}La_xFe_{0.97}Co_{0.03}O₃ para las concentraciones (a) x=0.10, (b) x=0.15 y (c) x=0.20

3.3 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

3.3.1 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA COMPLEJA

La figura 3.22 presenta la relación de la impedancia (parte real e imaginaria) y la frecuencia para un amplio rango de temperaturas; para el BFO dopado sólo con lantano las medidas no se pudieron realizar ya que la muestra presentó un alto grado de conducción. En las figuras 3.22 (a, c y e) se presenta la variación de la parte real de la impedancia, esto es la resistencia, con la frecuencia; en las figuras se observa que Z' decrece monótonamente con el aumento de la frecuencia lo que indica un aumento de la conductividad ac con el incremento de frecuencia [110]. Todos los materiales sintetizados muestran una dependencia de la resistencia con la frecuencia, no obstante, para el BFO sin dopantes se presenta sólo para temperaturas menores a 250°C , para el sistema $\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($y=0.03$) para $T < 225^{\circ}\text{C}$, y para el sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($x=0.10$, $y=0.03$) para $T < 100^{\circ}\text{C}$; para la muestra dopada simultáneamente con cobalto y lantano se observa el desplazamiento de la región donde se fusionan las curvas hacia el lado de altas frecuencias y para la muestra dopada con cobalto se registra un leve desplazamiento de esta región hacia menores frecuencias. La fusión de las curvas de la parte real de la impedancia (Z') en el dominio de altas frecuencias indica una posible liberación de cargas espaciales y una consecuente reducción de la barrera en estos materiales [111]. En la figura 3.22 también se presenta la parte imaginaria de la impedancia (b, d y f) vs la frecuencia, que representa el espectro de pérdidas. La dependencia de Z'' con la frecuencia indica la presencia de cargas espaciales puesto que el comportamiento eléctrico de las cargas espaciales es dependiente de la frecuencia [112].

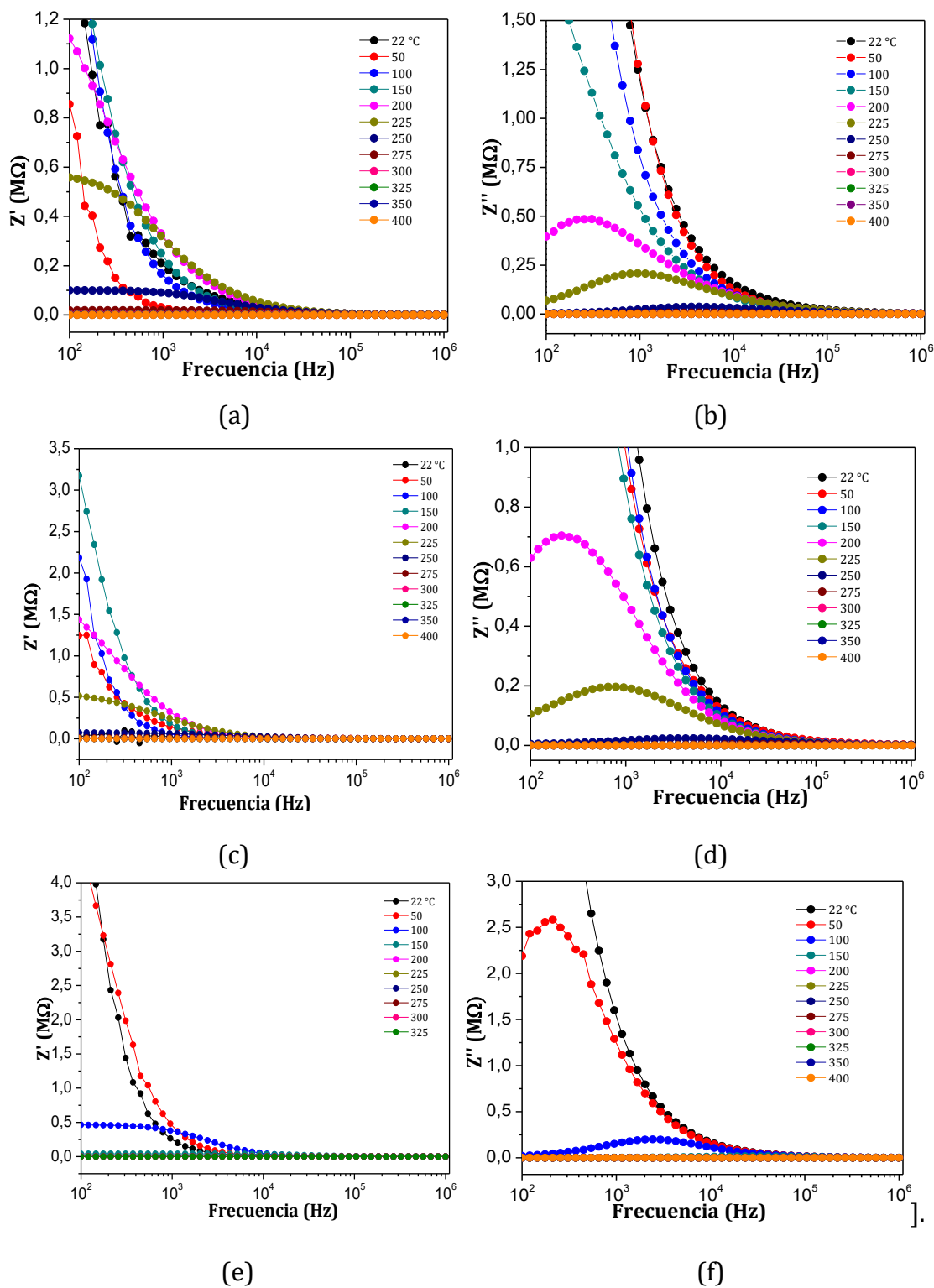


Figura 3.22 Espectros de impedancia Z' , Z'' vs. frecuencia correspondientes a los sistemas (a, b) BiFeO_3 sin dopar, (c, d) $\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ para $y=0.03$ y (e, f) $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ para $x=0.1$ y $y=0.03$

Se puede observar en estas gráficas la aparición de máximos en el espectro de pérdidas, lo que permite evidenciar procesos de relajación eléctrica en el material [110], con aumento en el tiempo de relajación para menores temperaturas, pudiendo encontrarse este tiempo a través de la anchura del pico [113]. Este comportamiento se manifiesta a las temperaturas 200 y 225°C para los sistemas sin dopaje y dopado con 3% de cobalto, por lo que algunas especies, como defectos, pueden ser responsables de la conducción eléctrica en el material debido al movimiento de electrones/vacancias de oxígeno/defectos localizados, entre los sitios disponibles [112]. Para el sistema dopado con lantano y cobalto simultáneamente se puede observar que los picos están desplazadas hacia la región de altas frecuencias, esto puede indicar que los procesos eléctricos se vuelven más lentos cuando se realiza esta sustitución catiónica, debido a la acumulación de carga espacial. La fusión del espectro en la región de altas frecuencias, independientemente de la composición de la muestra, proporciona una evidencia de que las cargas espaciales gobiernan los procesos eléctricos en la región de alta frecuencia, ya que estas cargas tienen menor tiempo disponible para la relajación y así la polarización de estas cargas se reduce con el incremento de la frecuencia conduciendo a la fusión. El desplazamiento de los picos hacia el lado de alta frecuencia se atribuye a un fenómeno asociado con el efecto capacitivo del dopante [111]. Esto, a su vez, sugiere una posible mejora en la impedancia neta de los materiales, mejorando así sus propiedades de barrera. La disminución de el valor máximo de Z'' (Z''_{\max}) en cada una de las curvas con el aumento de la temperatura denota la disminución de la resistencia del material, puesto que $Z''_{\max} = R/2$ [112].

En la figura 3.23 se presentan las curvas de constante dieléctrica (a, c y e) y las pérdidas (b, d y f) contra la frecuencia, que están relacionadas con los diversos mecanismos de polarización que conducen a la aparición de dipolos dentro del material cerámico. Se puede observar que todas las muestras presentan una tendencia decreciente en ϵ y $\tan\delta$ con el incremento de la frecuencia de 100 Hz a 1 MHz, estas observaciones pueden ser explicadas por el fenómeno de relajación

dipolar [114], esto es debido a la inhabilidad de los dipolos eléctricos para “seguir” la frecuencia del campo aplicado [114].

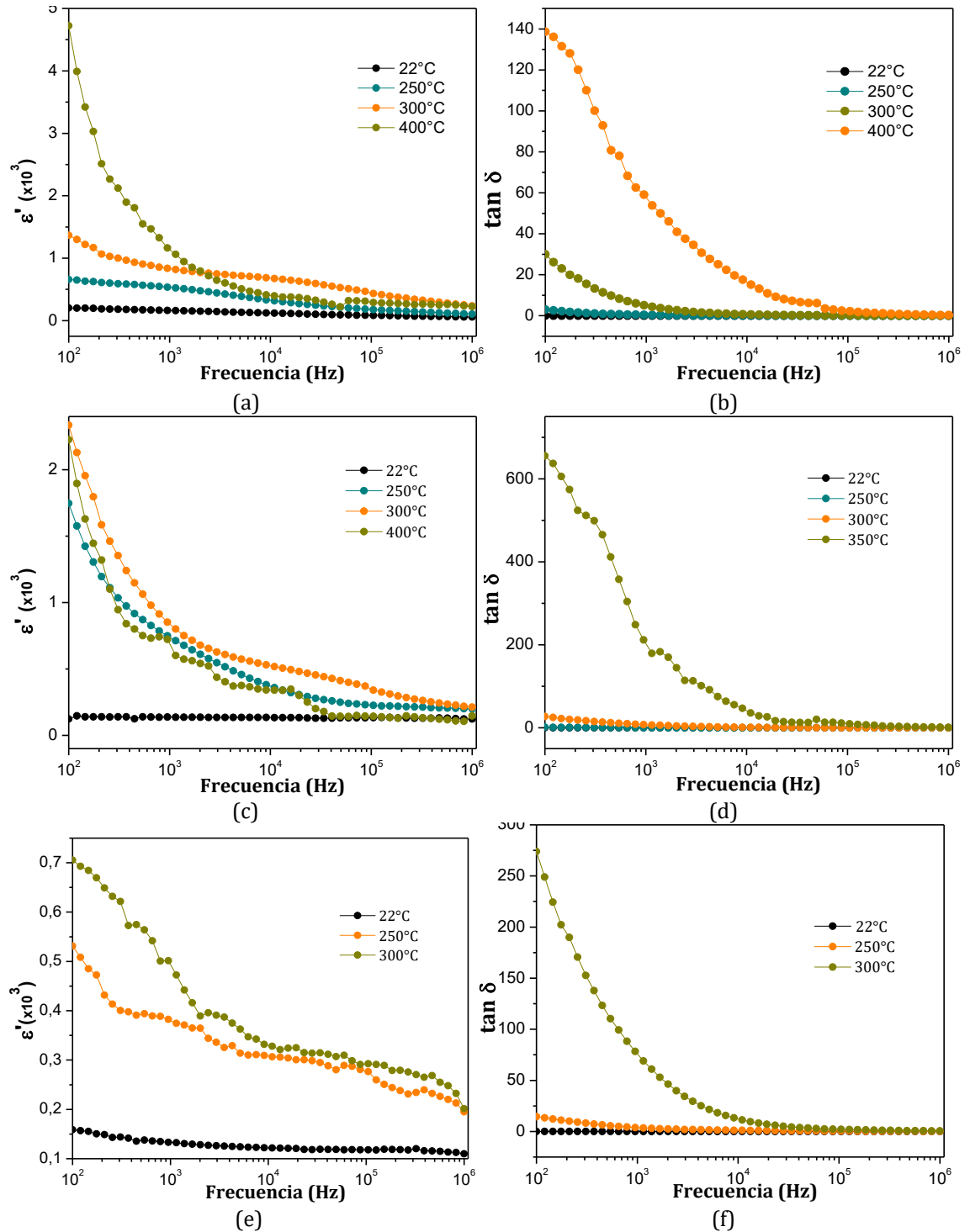


Figura 3.23 Constante dieléctrica y tangente de pérdidas vs. frecuencia correspondientes a los sistemas (a, b) BiFeO₃ sin dopar, (c, d) BiFe_{1-y}Co_yO₃ para y=0.03 y (e, f) Bi_{1-x}La_xFe_{1-y}Co_yO₃ para x=0.1 y y=0.03

Se observan valores relativamente altos de ϵ a bajas frecuencias, estos no dependen de las propiedades intrínsecas de las muestras, más bien están asociados con defectos (cargas) y su comportamiento con la frecuencia del campo [115], latendencia que se observa muy similar a la presentada por los materiales ferroeléctricos [116]. Todas las muestras presentan dispersión con la frecuencia, este comportamiento ha sido reportado para ferritas y es causada por su microestructura peculiar, granos semiconductores rodeados por contornos de grano con resistencia relativamente alta [117]. Ha sido reportado que en el proceso de eliminación de muchos iones provenientes de los precursores utilizados en la síntesis del BFO, tales como $(OH)^-$, $(NO_3)^-$ se pueden generar vacancias de oxígeno y para lograr la compensación eléctrica en el material gran parte del hierro trivalente (Fe^{3+}) cambia a hierro divalente (Fe^{2+}) [118]. Una pequeña cantidad de hierro divalente puede hacer que el BFO presente conducción, debido al salto de los electrones entre el Fe^{2+} y el Fe^{3+} [118]. En las gráficas se observa que ϵ disminuye con la incorporación de dopante, obteniéndose el menor valor para la muestra dopada en los sitios A y B, lo que nos dice que la sustitución de los iones dentro de la estructura genera portadores de carga que hacen que la conductividad en el material aumente. Se observa que la constante dieléctrica, para todas las estequiometrias analizadas, aumenta con el incremento de la temperatura para todas las frecuencias, esto se puede explicar con el comportamiento de los portadores de carga ya que el salto de estos es activado térmicamente, así la polarización dieléctrica incrementa, generando un incremento en la constante dieléctrica [119].

La dependencia del espectro de impedancia compleja con la temperatura es presentada en la figura 3.24. El valor de la impedancia cambia con la incorporación de dopantes. Para todas las muestras estudiadas se presenta un solo arco que se atribuye a la contribución del bulk [120]. En todas las figuras se observa que el centro de los semicírculos están situados en el eje real (Z') indicando que el proceso de relajación no corresponde a un proceso de Debye, con una distribución de tiempos de relajación en vez de un proceso simple de relajación [120]. El intercepto de los arcos semicirculares sobre el eje real decrece con el aumento de

la temperatura lo que demuestra que la relajación en las muestras varia con la temperatura en el rango de frecuencias estudiadas. La disminución de la impedancia, surge de la agitación térmica y el incremento de la conductividad iónica [120].

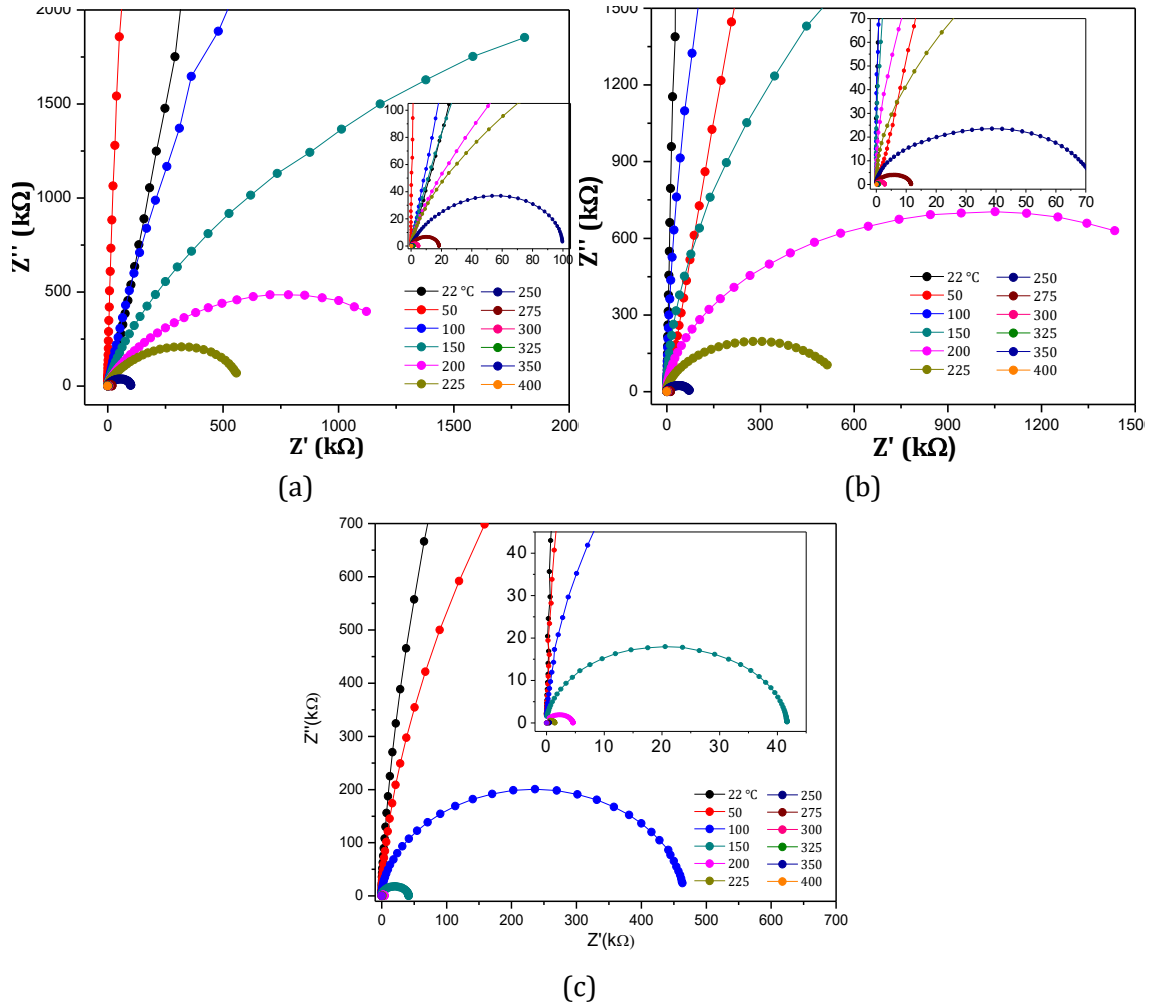


Figura 3.24 Espectros de impedancia compleja vs temperatura correspondientes a los sistemas (a) BiFeO_3 sin dopar, (b) $\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ para $y=0.03$ y (c) $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ para $x=0.1$ y $y=0.03$

Los semicírculos en el espectro de impedancia tienen un pico característico que se da a una única frecuencia de relajación ($\omega_r=2\pi f_r$). Esto puede ser expresado como $\omega_r RC=\omega_r \tau=1$; además [120]:

$$f_r = \frac{1}{2\pi\tau} = \frac{1}{2\pi RC} \quad (3.3)$$

Donde τ es el tiempo de relajación, R y C representan la resistencia y la capacitancia debido a los efectos del grano o contorno de grano. En la figura 3.25 (a)

y b) se presenta la dependencia de la temperatura de la parte real de la constante dieléctrica (ϵ') y del factor de disipación ($\tan \delta$) para el BFO sin dopar.

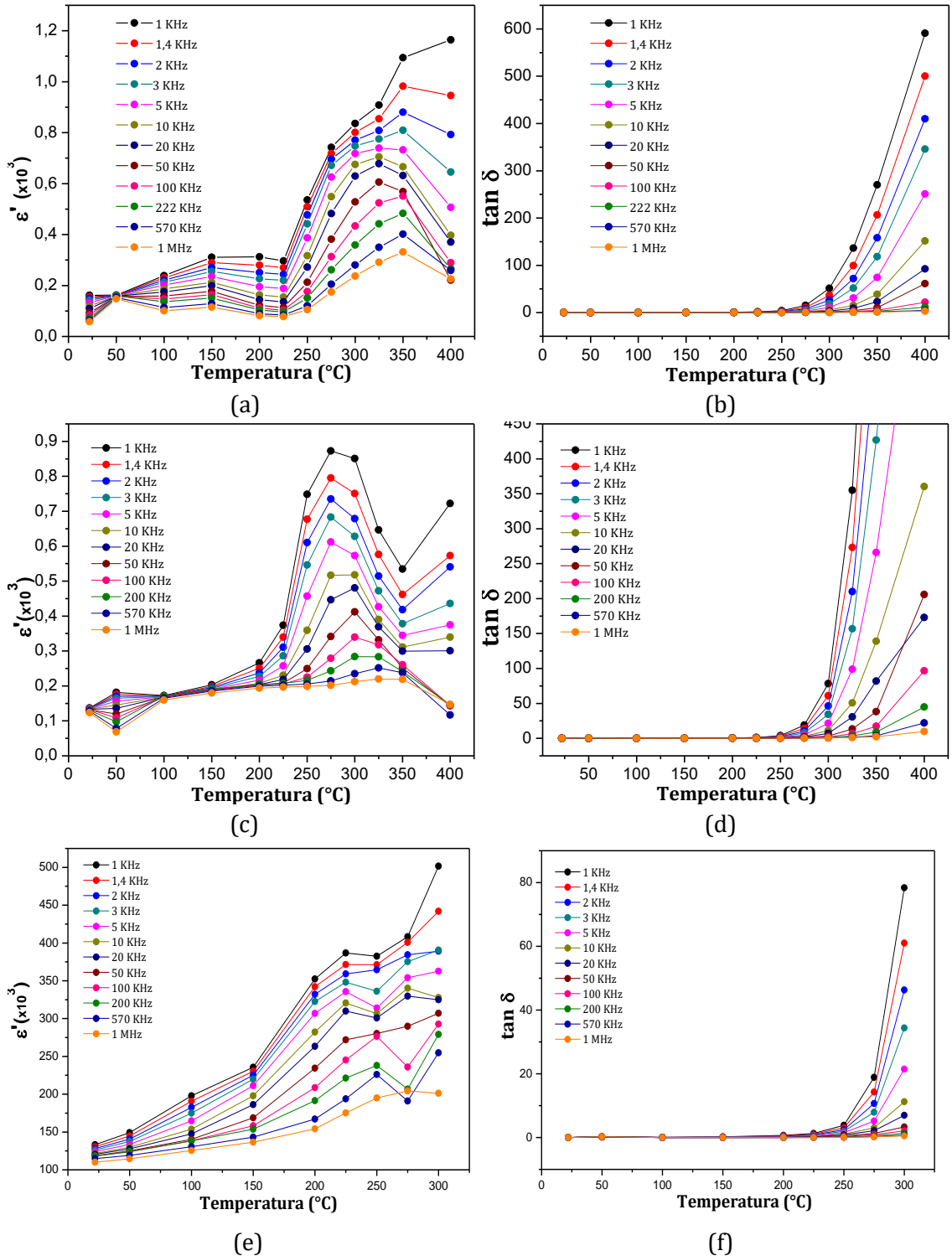


Figura 3.25 Constante dieléctrica y tangente de pérdidas vs. Temperatura correspondientes a los sistemas (a, b) BiFeO₃ sin dopar, (c, d) BiFe_{1-y}Co_yO₃ para y=0.03 y (e, f) Bi_{1-x}La_xFe_{1-y}Co_yO₃ para x=0.1 y y=0.03

Un patrón difuso dieléctrico anormal que contiene un pico con alto valor de constante dieléctrica (del orden de 10^3) se observa alrededor de 325°C en un rango de frecuencias $5\text{ kHz} < f < 50\text{ kHz}$. El máximo de constante dieléctrica cambia a temperaturas mayores cuando se incrementa la frecuencia, reflejando el típico comportamiento de un relaxor ferroeléctrico [121]. La anomalía alrededor de 330°C corresponde a la transición de fase de antiferromagnética a paramagnética alrededor de la temperatura de Néel [121]. La anomalía dieléctrica puede significar el acoplamiento entre polarización y magnetización, como es esperado en un sistema multiferroico tal como el BFO [121]. Los altos valores de disipación son debido a las altas corrientes de fuga presentes en este sistema. Para las muestras dopadas con cobalto y simultáneamente con cobalto y lantano la temperatura donde se presenta esta anomalía disminuye.

3.4 CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA

3.4.1 MAGNETIZACIÓN DC (SQUID)

Las medidas de magnetización vs campo magnético fueron realizadas a temperatura ambiente ($\sim 298\text{K}$) con un barrido entre -10 y 10 kOe , para todas las muestras analizadas. En la figura 3.26 se puede observar la respuesta magnética obtenida para la muestra de BiFeO_3 sin dopaje tratada térmicamente a 750°C durante 3 horas. La parte ampliada de la curva M-H permite observar la no-linealidad de ésta, se puede evidenciar una magnetización remanente de aproximadamente 0.001 emu/g y un campo coercitivo de $\sim 100\text{ Oe}$, manifestando ferromagnetismo débil a temperatura ambiente, estos valores concuerdan con lo reportado por Jia y colaboradores [121]. Es conocido que el sistema BiFeO_3 presenta un ordenamiento antiferromagnético tipo G, pero también exhibe un momento magnético residual causado por su estructura tipo spin “canted” (ferromagnetismo débil); el débil orden ferromagnético es el resultado de la no-colinealidad (canted) del arreglo de espines en las dos subredes [121, 122].

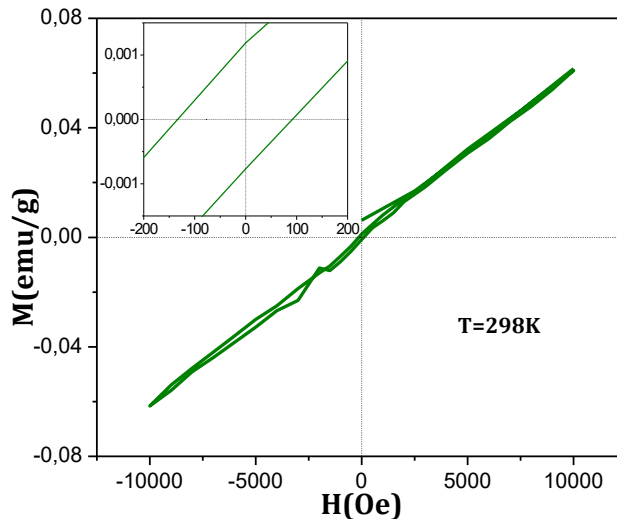


Figura 3.26. Curva M-H obtenida para el sistema BiFeO_3 sin dopaje tratada térmicamente a 750°C durante 3 horas.

✓ BiFeO_3 dopado con lantano

Las curvas de magnetización vs. campo magnético del sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ para $x=0.05$ y 0.2 son presentadas en la figura 3.27. En los difractogramas presentados en la figura 3.9 del apartado 3.1.2, correspondiente a los polvos cerámicos dopados con lantano, se pudo observar la presencia tanto de la fase perovskita como de la fase espuria $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, se ha reportado [123] que esta última fase no es ferroeléctrica ni tienen ordenamiento magnético, por tanto su presencia no influye sobre los resultados obtenidos en este apartado. En las dos muestras dopadas con lantano, se observa una desviación de la linealidad que es más evidente para la muestra dopada con 5% de lantano, lo que podría deberse al efecto inducido por la deformación de la red (discutido en el apartado 3.1.2), que genera una interacción ferromagnética a nanoescala. El efecto de la inclusión de este dopante en las propiedades magnéticas del BiFeO_3 es claramente perceptible a través de la evolución del ciclo de histéresis, lo que permite establecer que el dopaje con este catión contribuye a la respuesta ferromagnética débil observada [124]. El origen de la mejora de las propiedades magnéticas puede atribuirse aun incremento en el “efecto canting” debido a una distorsión estructural o por la no compensación de la magnetización antiparalela perteneciente a las subredes, debido al dopante [125, 126]. Debido a la presencia de una estructura cicloidal de espines en el BFO, el eje

antiferromagnético rota a través del cristal con un periodo cuya longitud de onda es de ~ 62 nm, cancelando así la magnetización macroscópica e inhibiendo el efecto magnetoeléctrico lineal [127].

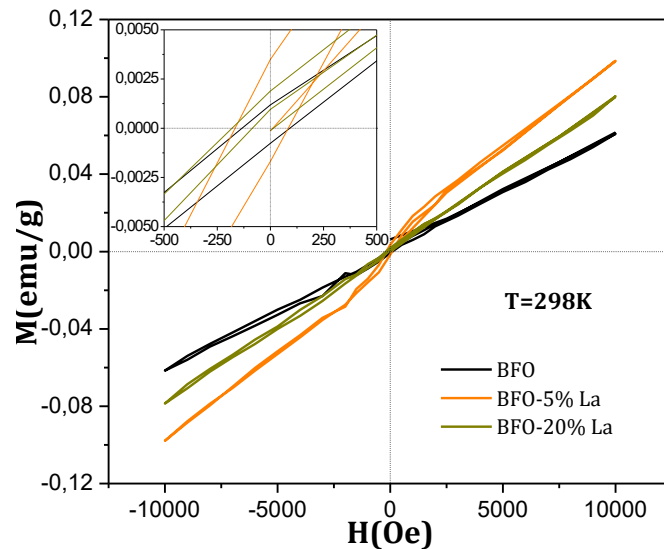


Figura 3.27. Curvas M-H obtenidas para el sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ con $x=0.0, 0.15$ y 0.20 tratadas térmicamente a 750°C durante 3 horas.

Entre las posibles causas que originan el aumento de la magnetización en la ferrita de bismuto debido al dopaje con lantano en el sitio A de la perovskita están las siguientes [123, 128, 129,130]:

- La inclusión de un elemento de tierra rara aumenta la anisotropía magnetocristalina ocasionado la distorsión de la estructura cicloidal de los espines.
- Variación en la inclinación del ángulo en los enlaces Fe-O-Fe, debido a la intracción del hierro con el catión dopante.
- El incremento en la tensión por deformación, lo que cambia el equilibrio entre las interacciones antiferromagnéticas y ferromagnéticas.

Entre otras razones reportadas están [131]: (i) la variación de la estequiometría de oxígeno que genera la presencia de iones Fe^{2+} , (ii) el cambio en la estructura como resultado de la diferencia de radios iónicos entre el elemento dopante y el bismuto [132], (iii) el magnetismo de los iones dopantes.

✓ BiFeO₃ dopado con cobalto

Las curvas $M(H)$ obtenidas a temperatura ambiente de las muestras BiFe_{1-x}Co_yO₃ para las concentraciones $x=0.03$, 0.06 y 0.09 se muestran en la figura 3.28. Se puede observar que todas las curvas presentan un comportamiento evidentemente ferromagnético, posiblemente asociado a la interacción entre los iones Co⁺³ y Fe⁺³ a través de los orbitales d⁶ y d⁵ respectivamente, ocasionado una ruptura en la estructura tipo G de los espines en la ferrita de bismuto [133]. El comportamiento ferromagnético puede explicarse también por el decremento en la aleatoriedad de la conmutación de los momentos magnéticos causado por los iones de cobalto [134]. La adición de cobalto conduce a una disminución en la distancia entre las partículas magnéticas, generando un incremento en el acoplamiento de los momentos magnéticos [134].

El origen de la magnetización puede también estar relacionado con la interacción directa Fe-O-Co proveniente de los octaedros Fe-O y Co-O adyacentes, que puede favorecer el mejoramiento de la interacción magnética [135]. En otros sistemas ferroeléctricos que poseen octaedros de hierro, se ha reportado [136] que el dopaje con cobalto promueve la inclinación de estos octaedros, generando la deformación de la estructura [137].

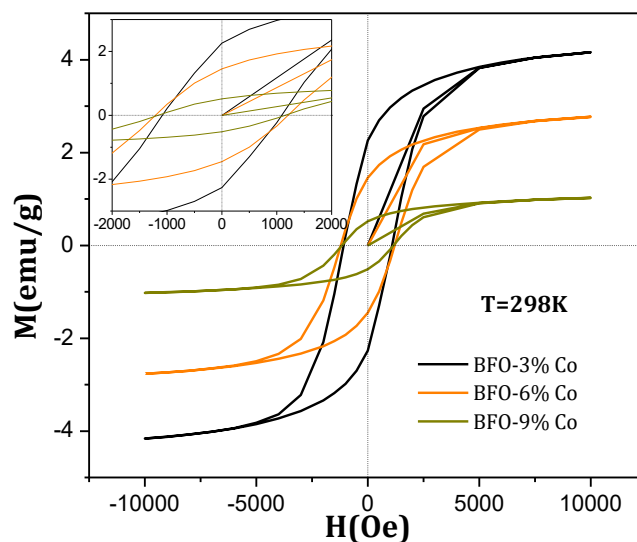


Figura 3.28. Curva M-H obtenida para el sistema BiFe_{1-y}Co_yO₃ con $x=0.03$, 0.06 y $x=0.09$ tratada térmicamente a 750°C durante 3 horas

La región ampliada permite evidenciar que el campo coercitivo no presenta ninguna variación entre los diferentes dopajes y su valor es de aproximadamente 1000 Oe, también se observa que la magnetización de saturación disminuye considerablemente con el aumento de dopante. El sistema con $y=0,03$ presenta los mayores valores en la magnetización de saturación ($M_s \sim 3.60$ emu/g) y en la magnetización remanente ($M_r \sim 2.29$ emu/g) mientras que para los otros dopajes los valores son menores. Para $y=0.06$ el valor de $M_s \sim 2.29$ emu/g y el de $M_r \sim 1.47$ emu/g y para $y=0.09$ el valor de $M_s \sim 0.82$ emu/g y el de $M_r \sim 0.52$ emu/g.

✓ BiFeO₃ dopado con cobalto y proceso de lixiviación

En la figura 3.29 se pueden observar las curvas M-H correspondientes a las muestras dopadas con cobalto después del proceso de lixiviación. Se evidencia que el comportamiento de las curvas es claramente ferromagnético, con los siguientes valores de magnetización remanente para las concentraciones 3%, 6% y 9% de cobalto 4.84 emu/g, 1.64 emu/g y 1.03 emu/g respectivamente y para las mismas concentraciones de cobalto los valores de la magnetización de saturación son: 7.44 emu/g, 2.25 emu/g y 1.46 emu/g, respectivamente.

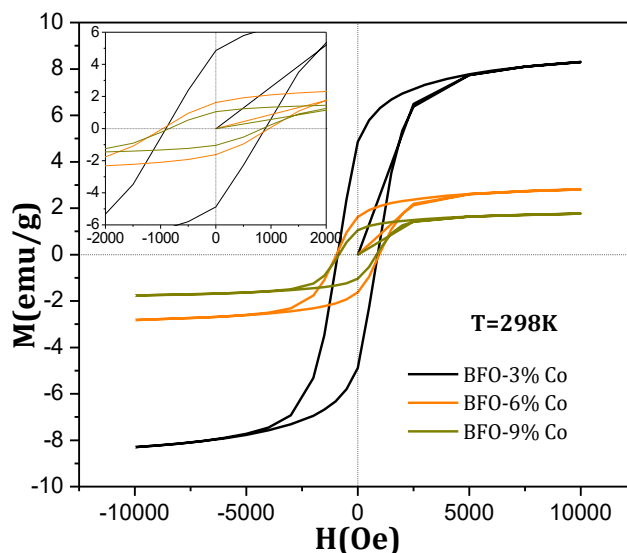


Figura 3.29. Curva M-H obtenida para polvos cerámicos del sistema BiFe_{1-y}Co_yO₃ con $x=0.03$, 0.06 y $x=0.09$ tratada térmicamente a 750°C durante 3 horas, y sometidas a un proceso de lavado.

De los datos anteriores podemos observar que los valores de magnetización de saturación y remanente son mucho mayores que los obtenidos para los polvos sin lixiviar.

✓ **BiFeO₃ dopado con lantano y cobalto**

En la figura 3.30 se observa la respuesta magnética para el sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ con $x=0.10, 0.15, 0.20$ con $y=0.03$, las curvas presentadas en esta figura son similares a las que se aprecian en la figura 3.26. El dopaje con cobalto se mantuvo constante en un 3%, para el cual se obtuvo la mejor respuesta magnética para las muestras dopadas sólo con cobalto sin embargo cuando se hace el dopaje simultáneo de lantano y cobalto este efecto magnético disminuye notablemente.

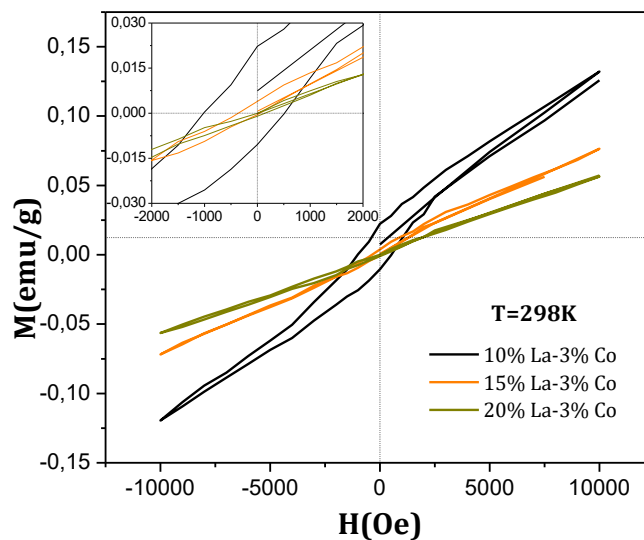


Figura 3.30. Curva M-H obtenida para polvos cerámicos del sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ con $x=0.10, 0.15, 0.20$ con $y=0.03$ tratada térmicamente a 750°C durante 3 horas, y sometidas a un proceso de lavado.

Para todos los sistemas estudiados se obtuvo un tamaño de partícula mucho mayor a 62 nm (longitud del periodo asociado al arreglo cicloidal de espines en el BFO), por tanto la respuesta magnética observada no proviene del tamaño de partícula asociado a los sistemas analizados.

CONCLUSIONES

El objetivo general de esta investigación: obtener y caracterizar cerámicas de los sistemas $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ y $\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ procesadas a partir de polvos cerámicos sintetizados por el método gel-citrato, se logró a cabalidad. Durante la realización de esta investigación, se presentaron hipótesis, confrontaron resultados y analizaron datos, a partir de los cuales se llegaron a las siguientes conclusiones:

- El método gel citrato permitió la obtención de BiFeO_3 con fase perovskita mayoritaria para todas las estequiometrias estudiadas, con un porcentaje mínimo de fases espurias, esto evidencia que la homogeneidad a nivel molecular alcanzada en este método favorece la formación de la fase deseada, obteniéndose partículas irregulares y de tamaño nanométrico.
- La inclusión de lantano en la estructura cristalina del BiFeO_3 genera una distorsión en la estructura para pequeños porcentajes, el aumento en la concentración de dopante genera una transformación estructural, tanto la distorsión como la transformación de fase afecta la respuesta magnética del sistema, debido posiblemente a la influencia de la deformación de la estructura en el ordenamiento de espines, lo que se traduce en una mejora en la respuesta magnética, obtenida a temperatura ambiente.
- El dopaje con cobalto aunque genera una menor distorsión en la estructura que el lantano, mejora considerablemente la respuesta magnética del BiFeO_3 , debido posiblemente a que la presencia del cobalto en algunos de los octaedros de la estructura perovskita hace que se vea afectado el ordenamiento de

espines proveniente de los iones de hierro, haciendo que el material obtenga una respuesta ferromagnética, obtenida a temperatura ambiente.

- El proceso de lixiviación realizado a los polvos cerámicos dopados con cobalto disminuye el porcentaje de fases espurias, lo que se ve reflejado en el considerable aumento de la respuesta magnética de las muestras lavadas. La sustitución de los iones del sitio B, afecta notablemente la respuesta magnética del material.
- Los resultados obtenidos del dopaje simultáneo nos llevan a concluir que el dopaje con grandes porcentajes de lantano afecta desfavorablemente la respuesta magnética, por tanto, ya que el lantano favorece el proceso de densificación podría doparse con menores porcentajes de lantano y dopar con cobalto para obtener una buena respuesta magnética.
- Los sistemas estudiados presentan comportamiento ferroeléctrico, reflejado en su respuesta dieléctrica y comportamiento ferromagnético reflejado en las curvas de histéresis magnética obtenidas, obtenidas a temperatura ambiente.

PASANTÍAS Y PRESENTACIONES EN EVENTOS

A1.1 PASANTÍAS

- Durante esta investigación la estudiante Adriana Marcela Nieto Muñoz realizó una pasantía con el fin de realizar Difracción de rayos X, Microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de impedancia compleja y medidas en el magnetómetro de SQUID. La instancia fue en el Centro Atómico de Bariloche a cargo del Dr Alberto Caneiro, en la ciudad de Bariloche Argentina, durante todo el mes de agosto del 2012.

A1.2 PRESENTACIONES EN EVENTOS

Las presentaciones que se realizaron durante el desarrollo de esta investigación fueron:

Presentaciones Orales

- Nieto A., Ortiz F., Villaquirán C., *Efecto del pH en las características estructurales y microestructurales del sistema multiferróico BiFeO₃*, VI Congreso Internacional de Materiales, Universidad de los Andes, Bogotá, 2011
- Nieto A., Narváez C., Villaquirán C., *Efecto de la concentración de cobalto en las características estructurales y microestructurales de polvos cerámicos del*

sistema $BiFe_{1-x}Co_xO_3$, VI Congreso Internacional de Materiales, Universidad de los Andes, Bogotá, 2011

Presentaciones tipo Póster

- Nieto A., Ortiz F., Villaquirán C., Caneiro A., *Efecto del dopante en las características estructurales y microestructurales del sistema multiferróico $BiFeO_3$* , III Congreso Nacional de Ingeniería Física, Universidad EAFIT, Medellín, 2012

TRABAJOS FUTUROS

- Optimización del proceso de lavado para minimizar las fases espurias de los sistemas obtenidos.
- Estudio del proceso de densificación, pudiendo utilizar aditivos que favorezcan el proceso de sinterización a temperaturas donde la volatilización de los elementos constituyentes del sistema sea mínima, para favorecer así la respuesta eléctrica en el material.
- Analizar teóricamente el origen del acoplamiento eléctrico y magnético para el BFO y el efecto del dopante en la respuesta eléctrica y magnética del material.

REFERENCIAS

-
- [1] Fruth V., Mitoseriu L., et al., *Preparation and characterization of BiFeO₃ ceramic*, Progress in Solid State Chemistry, 35, 193-202, 2007.
- [2] Fuentes-Montero M., *Nueva ruta para la obtención de multiferroicos magnetoeléctricos monofásicos*, Tecnociencia, 1-2, 2007.
- [3] Smith W., *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales* 2da. Edición, Mc Graw-Hill, 1993.
- [4] Vasquez J., *Propiedades magnetoeléctricas en compositos de La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃/Ba_{0.9}La_{0.067}Ti_{0.91}Zr_{0.09}O₃*, Tesis de pregrado, Universidad del Valle, 2009.
- [5] Hill N., *Why are there so few magnetic ferroelectrics?*, Journal of Physical Chemistry B, 104, 6694-6709, 2000.
- [6] Neaton J., Ederer C., et. al, *First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO₃*, Physical Review B, 71, 1-8, 2005.
- [7] Valant M., Axelsson N., et. al, *Peculiarities of a solid-state synthesis of multiferroic polycrystalline BiFeO₃*, Chemistry Materials, 19, 5431-5436, 2007.
- [8] Palewicz A., Przenioslo R., et. al, *Atomic displacements in BiFeO₃ as a function of temperature: neutron diffraction study*, Acta Crystallographica B, 63, 537-544, 2007.
- [9] Zalesky A., Frolov A., Khimich T., et. al, *⁵⁷Fe NMR study of spin-modulated magnetic structure in BiFeO₃*, Europhysics Letters, 50, 547-551, 2000.
- [10] Zhang S., Zhang Y., et. al, *Substitution-induced phase transition and enhanced multiferroic properties of Bi_{1-x}La_xFeO₃ ceramics*, Applied Physics Letters, 88, 162901, 2006.
- [11] Lin Y., Jiang Q., et. al, *Enhancement of ferromagnetic properties in BiFeO₃ polycrystalline ceramic by La doping*, Applied Physics Letters, 90, 172507, 2007.
- [12] Cheng Z., Li A., et. al, *Structure, ferroelectric properties, and magnetic properties of the La-doped bismuth ferrite*, Journal of Applied Physics, 103, 07E507, 2008.

-
- [13] Jun Y., Moon W., Chang C., et.al, *Effects of Nb-doping on electric and magnetic properties in multiferroic BiFeO₃ ceramics*, Solid State Commun, 135, 133–137, 2005.
- [14] Jun Y., Hong S., *Dielectric and magnetic properties in Co- and Nb-substituted BiFeO₃ ceramics*, Solid State Commun, 144, 329–333, 2007.
- [15] Hong D., et. al., *Sm-Ti co-substituted BiFeO₃ thin films prepared by sol-gel technique*, Current Applied Physics, 1-5, 2011.
- [16] Achary S., Jayakumar, et. al, *Multiferroic Materials*, Functional Materials: Preparation, Processing and Applications, 155-191, 2012.
- [17] Khomskii D. I., *Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 306, 1–8, 2006.
- [18] Ederer C., Spaldin N., *Recent progress in first-principles studies of magnetoelectricmultiferroics*, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 9, 128-139, 2005.
- [19] Zehetbauer, M., et. al. *Bulk nanostructure materials*, Materials Research Society, 4, 1-4, 2009.
- [20] Choi J., Lee C., Kim H., *Correlation of ferromagnetism and structures in Fe observed by high resolution X-ray diffraction*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 324, 3674-3678, 2012.
- [21] Rout P., Pradhan S., et. al, *Room temperature ferroelectricity in multiferroic HoMnO₃*, Physica B: Condensed Matter, 407, 2072-2077, 2012.
- [22] Ahmed A., Gajbhiye N., *Room temperature ferromagnetism in Mn, Ni and Co ions doped Cu₂O nanorods*, Journal of Solid State Chemistry, 183, 3100-3104, 2010.
- [23] Pintos M., Ruso J., *Magnetismo en medios materiales*, Introducción al electromagnetismo, Santiago de Compostela, 187-210, 2008.
- [24] Wang Y., Song., Yin S., et. al, *Ferromagnetism in manganese and cobalt co-doped ZnO bulk samples*, Materials Science and Engineering: B, 131, 9-12, 2006.
- [25] Zhao G., Chen L., Huang C., et. al, *Evolution of domain walls and reversal mechanism in exchange-coupled nanolayers*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 321, 2322-2326, 2009.

-
- [26] Hlawiczka P., *Ferromagnetismo*, Introducción a la Electrónica Cuántica, González J., Barcelona, 359-378, 1977.
- [27] McKeehan L., *Materialesferromagnéticos*, Magnetismo, Bernalte A., Barcelona, 89-120, 1971.
- [28] Bakaleinikov L., Gordon A., *Sideways dynamics of ferroelectric domain walls*, Physica B: Condensed Matter, 388, 359-369, 2007.
- [29] Maicas M., *Métodosnuméricosaplicados al estudio de paredes de dominos en materialesferromagnéticos (Tesis Doctoral Inédita)*, Universidad Complutense de Madrid, 1996.
- [30] Auslender M., Cabrera G., et. al, *Survey of Misconceptions and Misinterpretations Concerning the Hysteresis Loop for Ferromagnets in Textbooks and Magnetism Literature*, New Developments in Ferromagnetism Research, Murray V., New York, 2005.
- [31] Rajendram V., Marikani A., *MagneticMaterials*, Materials Sciences, Tata McGraw-Hill, New Delhi, 11.1-11.44, 2004.
- [32] Hassini A., Monique G., Roger S., et. al, *Upshidt of ferromagnetic-paramagnetic phase transition temperature of $La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{1-x}Ru_xO_3$ probed by electron spin resonance*, Solid State Sciences, 4, 907-910, 2002.
- [33] Doshi R., Solanki P., Khachar U., et. al, *First order paramagnetic-ferromagnetic phase transition in Tb^{3+} doped $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ manganite*, Physica B: Condensed Matter, 406, 4031-4034, 2011.
- [34] Srivastava J., *Ferromagnetism, Antiferromagnetism and Ferrimagnetism*, Elements of Solid State Physics, New Delhi, 437-474, 2011.
- [35] Spaldin N., *Antiferromagnetism*, Magnetic Materials: Fundamentals and Applications, United States, 96-112, 2011.
- [36] Aharoni A., *Molecular field approximation*, Introduction to the theory of ferromagnetism, United States, 12-34, 2000.
- [37] Koughia C., *Materials and Selected Applications*, Handbook of Electronic and Photonic Materials, Kasap S., Capper P., Canadá, 1143-1166, 2007.
- [38] Callister Jr. W., *Propiedades Eléctricas*, Ciencia e Ingeniería de los materiales, Anderson W., Estados Unidos, 365-394, 2001.

-
- [39] Xu Y., Mackenzie J., *A theoretical explanation for ferroelectric-like properties of amorphous $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ and $BaTiO_3$* , Journal of Non-Crystalline Solids, 246, 136-149, 1999.
- [40] Lin H., Van D., Huebner W., *Modeling the Dielectric Response and Relaxation Spectra of Relaxor Ferroelectrics*, Journal of the American Ceramic Society, 82, 2698-2704, 1999.
- [41] Smolienskii G., *Physical phenomena in ferroelectric with diffused phase transition*, Journal of Physics Society of Japan, 28, 26-30, 1970.
- [42] Kirillov V., Isupov, V., *Relaxation Polarization of $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PMN) a Ferroelectric with a Diffused Phase Transition*, Ferroelectrics, 5, 3-9, 1973.
- [43] García O., Peláiz A., Calderón F., Amorín H., *Dielectric behavior of PLZT $x/80/20$ ferroelectric ceramics*, Ferroelectrics, 294, 203-210, 2003.
- [44] Jia D., Xu J., et. al, *Structure and multiferroic properties of $BiFeO_3$ powders*, Journal of the European Ceramic Society, 29, 3099-3103, 2009.
- [45] Singh H., Kumar A., et. al, *Structural, dielectric, magnetic, magnetoelectric and impedance spectroscopy studies of multiferroic $BiFeO_3$ - $BaTiO_3$ ceramics*, Materials Science and Engineering B, 176, 540-547, 2011.
- [46] Kumar M., Palkar V., et. al, *Ferroelectricity in a pure $BiFeO_3$ ceramic*, Applied of Physics Letters, 76, 2764-2766, 2000.
- [47] Rao T., Karthik T., et. al, *Study of structural, magnetic and electrical properties on Ho-substituted $BiFeO_3$* , Solid State Communications, 152, 2071-2077, 2012.
- [48] Bernardo M., Jardiel T., et. al, *Síntesis y evolución microestructural de cerámicas de $BiFeO_3$ modificadas con ZnO* , Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 49, 47-52, 2010.
- [49] Korchagina S., Ivanov S., et. al, *Synthesis, structure and properties of solid solutions based on bismuth ferrite*, Inorganic Materials, 45, 568-573, 2009.
- [50] Shetty S., Palkar V., et. al, *Size effect study in magnetoelectric $BiFeO_3$ system*, Pramana-Journal of Physics, 58, 1027-1030, 2002.
- [51] Chen F., Zhang Q., et. al, *Sol-gel derived multiferroic $BiFeO_3$ ceramics with large polarization and weak ferromagnetism*, Applied of Physics Letters, 89, 092910, 2006.

-
- [52] Chen C., Cheng J., Yu R., et. al, *Hydrothermal synthesis of perovskite bismuth ferrite crystallites*, Journal of Crystal Growth, 291, 135-139, 2006.
- [53] Wang Y., Zhou L., et. al, *Room-temperature saturated ferroelectric polarization in BiFeO₃ ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering*, Applied Physics Letters, 84, 1731-1733, 2004.
- [54] Lu W., Wang D., Peng X., et. al, *Microwave synthesis and phase transitions in nanoscale BiFeO₃*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 51, 53-57, 2009.
- [55] Mazumder R., Chakravarty D., et. al, *Spark plasma sintering of BiFeO₃*, Materials Research Bulletin, 44, 555-559, 2009.
- [56] Caballero A., Fernández J., et. al, *ZnO-Doped BaTiO₃: Microstructure and Electrical Properties*, Journal of the European Ceramic Society, 17, 513-523, 1997.
- [57] Palkar V., Kunkaliya D., et. al, *Magnetolectricity at room temperature in the Bi_{0.9-x}Tb_xLa_{0.1}FeO₃ system*, Physical Review B, 69, 212102, 2004.
- [58] Wang D., Goh W., et. al, *Effect of Ba doping on magnetic, ferroelectric and magnetolectric properties in multiferroic BiFeO₃ at room temperature*, Applied Physics Letters, 88, 212907, 2006.
- [59] Kharel P., Talebi S., et. al, *Structural, magnetic and electrical studies on polycrystalline transition-metal doped BiFeO₃ thin films*, Journal of Physics: Condensed Matter, 21, 036001 1-6, 2009.
- [60] Xu Q., Zai H., et. al, *The magnetic properties of Bi(Fe_{0.95}Co_{0.05})O₃ ceramics*, Applied Physics Letters, 95, 112510 (1-3), 2009.
- [61] Sun D., *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Infrared Spectroscopy for food quality analysis and control, United States, 145-174, 2009
- [62] Smith B., *How an FTIR Works*, Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy, United States, 19-53, 2011.
- [63] Jiang J., Zou J., et. al, *Synthesis and characterization of wafer-like BiFeO₃ with efficient catalytic activity*, Solid State Sciences, 13, 1779-1785, 2011.
- [64] Leyva G., *Síntesis y caracterización de nano-estructuras de óxidos de metales de transición*, Tesis de pregrado, Universidad Nacional de General San Martín, 2007.

-
- [65] Costafreda J., *Geología, caracterización y aplicaciones de las rocas zeolíticas del complejo volcánico de cabo de gata (Almería)*, Universidad Politécnica de Madrid, 2008.
- [66] Chen Z., Hu Z., et. al, *Low-temperature preparation of lanthanum-doped BiFeO₃ crystallites by a sol-gel hydrothermal method*, Ceramic International, 37, 2359-2364, 2011.
- [67] Yea Y., Yua S., et. al, *A polyethylene glycol-assisted route to synthesize Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ in pure perovskite phase*, Journal of Alloys and Compounds, 480, 510–515, 2009.
- [68] Thomas R., Mochizuki S., et. al, *PZT(65/35) and PLZT(8/65/35) thin films by sol-gel process: a comparative study on the structural, microstructural and electrical properties*, Thin Solid Films , 443, 14–22, 2003.
- [69] Wasylenko W., Frei H., *Time-Resolved FT-IR Spectroscopy of CO Hydrogenation over Supported Ru Catalyst at 700 K* (Tesis Inédita), National Laboratory, University of California, 2006.
- [70] Bailey R., Dines T., et. al, *Electron-phon coupling in the molecular charge transfer cristal 2-(α -methylbensylamino)-5-nitropyridine*, Journal of Molecular Structure, 992, 52-58, 2011.
- [71] Ciomaga C., Airimioaei M., et. al, *Preparation and magnetoelectric properties of NiFe₂O₄-PZT composites obtained in-situ by gel-combustion method*, Journal of the European Ceramic Society, 32, 3325–3337, 2012.
- [72] Fernandes J., Busson B., *Ethanol electro-oxidation over Pt(h k l): Comparative study on the reaction intermediates probed by FTIR and SFG spectroscopies*, ElectrochimicaActa, 53, 6899–6905, 2008.
- [73] De Lacey A., Stadler C., et. al, *FTIR Characterization of the active site of the Fe-hydrogenase from Desulfovibriodesulfuricans*, Journal of the American Chemical Society, 122, 11232-11233, 2000.
- [74] Ivanova E., Hadjiivanov K., et. al, *FTIR study of especies arising after NO adsorption and NO+O₂ co-adsorption on CoY: comparison with Co-ZSM-5*, Microporous and Mesoporous Materials, 46, 299-309, 2001.

-
- [75] Jiang J., et. al, *Synthesis and characterization of wafer-like BiFeO₃ with efficient catalytic activity*, Solid State Sciences, 13, 1779-1785, 2011.
- [76] Chen C., *Hydrothermal synthesis of perovskite bismuth ferrite crystallites*, Journal of Crystal Growth, 291, 135-139, 2006.
- [77] Biasotto G., Simoes A., et. al, *Microwave-hydrothermal synthesis of perovskite bismuth ferrite nanoparticles*, Materials Research Bulletin, 46, 2543-2547, 2011.
- [78] Azam A., Jawad A., et. al, *Structural, optical and transport properties of Al³⁺ doped BiFeO₃ nanopowder synthesized by solution combustion method*, Journal of Alloys and Compounds, 509, 2909-2913, 2011.
- [79] Ke H., Wang W., et. al, *Factors controlling pure α -phase multiferroic BiFeO₃ powders synthesized by chemical co-precipitation*, Journal of Alloys and Compounds, 509, 2192-2197, 2011.
- [80] Lee H., Yoon Y., et. al, *Magnetic and FTIR studies of Bi_xY_{3-x}Fe₅O₁₂ (x=0,1,2) powders prepared by the metal organic decomposition method*, Journal of Alloys and Compounds, 509, 9434-9440, 2011.
- [81] Ahlawar N., Sanghi S., *Effect of Li₂O on structure and optical properties of lithium bismosilicate glasses*, Journal of Alloys and Compounds, 480, 516-520, 2009.
- [82] Pascuta P., Rada S., et. al, *Influence of europium ion on structure and crystallization properties of bismuth-alumino-borate glasses and glass ceramics*, Journal of Molecular Structure, 924-926, 214-220, 2009.
- [83] Saeid, F.; Masoumeh, Z., *Bismuth ferrite (BiFeO₃) 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
- [84] Rico-Fuentes O., Sánchez-Aguilera E., et. al, *Characterization of spray deposited bismuth oxide thin films and their thermal conversion to bismuth silicate*, Thin solid films, 478, 96-102, 2005.
- [85] Ardelean I., Cora S., Ioncu V., *Structural investigation of CuO-Bi₂O₃-B₂O₃ glasses by FT-IR, Raman and UV-VIS spectroscopies*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 8, 1843-1847, 2006.

-
- [86] Ahlawat N., Sangi S., et. al, *Influence of SiO₂ on the structure and optical properties of lithium bismuth silicate glasses*, Journal of Molecular Structure, 963, 82-86, 2010.
- [87] Ramadevudu G., et. al, *FTIR and some physical properties of alkaline earth borate glasses containing heavy metal oxides*, International Journal of Engineering Science and Technology, 3, 6998-7005, 2011.
- [88] Iordan A., Airimioaiei M., et. al, *In situ preparation of CoFe₂O₄-Pb(ZrTi)O₃ multiferroic composites by gel-combustion technique*, Journal of the European ceramic Society, 29, 2807-2803, 2009.
- [89] Baia L., Stefan R., et. al, *Vibrational spectroscopy og highly iron doped B₂O₃-Bi₂O₃ glass systems*, Journal of Non-Crystalline Solids, 324, 109-117, 2003.
- [90] Almeida E., Paiva J., et. al, *Structure of iron niobophosphate glasses investigated by DTA, infrared and Mössbauer spectroscopy*, Journal of Physics: Condensed Matter, 10, 7511-7518, 1998.
- [91] Bosca M., Pop L., et. al, *XRD and FTIR structural investigations of erbium-doped bismuth -lead-silver glasses and glass ceramics*, Journal of Allys and Compounds, 479, 579-582, 2009.
- [92] Hameed A., et. al, *FTIR and some physical properties of alkaline earth borate glasses containing heavy metal oxides*, International Journal of Engineering Science and Technology, 3, 6698-7005, 2011.
- [93] Varshney D., Kumar A., et. al, *Effect of A site and B site doping on structural, thermal, and dielectric properties of BiFeO₃ ceramics*, Journal of Alloys and Compounds, 509, 8421-8426, 2011.
- [94] Pacuta P., Vladescu A., et. al, *Structural and magnetic properties of zinc ferrite incorporated in amorphous matrix*, Ceramics International, 37, 3343-3349, 2011.
- [95] Naseri M., Saion E., et. al, *Simple synthesis and characterization of cobalt ferrite nanoparticles by a thermal treatment method*, Journal of Nanomaterials, 2010, 1-8, 2010.
- [96] Soni A., Tiwari A., et. al, *Adsorption of o-nitrophenol onto nano iron oxide and alginate microspheres: Batch and column studies*, African Journal of Pure and Applied Chemistry, 6, 161-173, 2012.

-
- [97] Prado-Gonjal J., Villafuerte-Castrejón M., et. al, *Microwave-hydrothermal synthesis of the multiferroic BiFeO₃*, Materials Research Bulletin, 44, 1734-1737, 2009.
- [98] Prado-Gonjal J., Ávila D., et. al, *Structural, microstructural and Mössbauer study of BiFeO₃ synthesized at low temperature by microwave-hydrothermal method*, Solid State Sciences, 13, 2030-2036, 2011.
- [99] Sen K., Singh K, et. al, *Dispersion studies of La substitution on dielectric and ferroelectric properties of multiferroic BiFeO₃ ceramic*, Ceramics International, 38, 243-249, 2012.
- [100] Cullity B., *Determination of Crystal Structure*, Elements of X-ray diffraction, Addison Wesley Publishing Company, Massachusetts, 340, 1978.
- [101] Chen Z., Hu J., et. al, *Low-temperature preparation of lanthanum-doped BiFeO₃ crystallites by a sol-gel hydrothermal method*, Ceramics International, 37, 2359-2369-2364, 2011.
- [102] Munévar J., *Síntese e Caracterização do sistema BiFeO₃ dopado com terras raras (La, Gd)* (Tesis Inédita), Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 2009.
- [103] Jiang H., Nan C., Shen Z., *Synthesis and properties of multiferroic La-modified BiFeO₃ ceramics*, Journal of American Ceramic Society, 89, 2123-2127, 2006.
- [104] Zalesskii A., Frolov A., et. al, *Composition-induced transition of spin-modulated structure into a uniform antiferromagnetic state in Bi_{1-x}La_xFeO₃ system studied using ⁵⁷Fe NMR*, Physics of the Solid State, 45, 141-145, 2003.
- [105] Gabbasova Z., Kuz'min M., et. al, *Bi_{1-x}R_xFeO₃ (R=rare earth): a family of novel magnetoelectrics*, Physics Letters A, 158, 491-498, 1991.
- [106] Yuan G., Baba-Kishi K., et. al, *Multiferroic properties of single-phase Bi_{0.85}La_{0.15}FeO₃ lead-free ceramics*, Journal of the American Ceramic Society, 89, 3136-3139, 2006.
- [107] Wang Y., Xu G., et. al, *Enhanced ferromagnetic properties of multiferroic BiCo_xFe_{1-x}O₃ synthesized by hydrothermal method*, Materials Letters, 62, 3806-3808, 2008.

-
- [108] Tanchete T., *Síntese e caracterização de perovskites do sistema BiFeO₃ (Tesis Inédita)*, Universidade de Trás-os-Montes e Alto-Douro, Brasil, 2007.
- [109] Puli V., Kumar A., et. al, *Transition metal modified bulk BiFeO₃ with improved magnetization and linear magneto-electric coupling*, Journal of Alloys and Compounds, 509, 8223-8227, 2011.
- [110] Tiwari B., Choudhary R., et. al, *Frequency-temperature response of Pb(Zr_{0.65-x}Ce_xTi_{0.35})O₃ ferroelectric ceramics: Impedance spectroscopic studies*, Journal of Alloys and Compounds, 493, 1-10, 2010.
- [111] Kumar A., Singh B., et. al, *Characterization of electrical properties of Pb-modified BaSnO₃ using impedance spectroscopy*, Materials Chemistry and Physics, 99, 150-159, 2006.
- [112] Coondoo I., Panwar N., et. al, *Impedance spectroscopy and conductivity studies in SrBi₂(Ta_{1-x}W_x)₂O₉ ferroelectric ceramics*, Physica B, 407, 4712-4720, 2012.
- [113] Kumar A., Choudhary R., Singh B., *Effect of strontium concentration on electrical conduction properties of Sr-modified BaSnO₃*, Ceramic International, 32, 73-83, 2006.
- [114] Singh H., Kumar A., et. al, *Structural, dielectric, magnetic, magnetodielectric and impedance spectroscopic studies of multiferroic BiFeO₃-BaTiO₃ ceramics*, Materials Science and Engineering, 176, 540-547, 2011.
- [115] Wu M., Huang Z., et. al, *Enhanced multiferroic properties of BiFeO₃ ceramics by Ba and high-valence Nb co-doping*, Solid State Communications, Available online, 2012.
- [116] Rajasree D., Mandal K., *Magnetic, ferroelectric and magnetoelectric properties of Ba-doped BiFeO₃*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 324, 1913-1918, 2012.
- [117] Mangalaraja R., Ananthakumar S., et. al, *Magnetic, electrical and dielectric behavior of Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄ prepared through flash combustion technique*, Ceramics international, 38, 397-401, 2012.
- [118] Sen K., Singh K., et. al, *Dispersion studies of La substitution on dielectric and ferroelectric properties of multiferroic BiFeO₃ ceramic*, Ceramics International, 38, 243-249, 2012.

-
- [119] Singh K., Negi N., Kotnala R., et. al, *Dielectric and magnetic properties of $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}(\text{PbTiO}_3)_x$ ferromagnetoelectric*, Solid State Communications, 148, 18-21, 2008.
- [120] Coondoo I., Panwar N., et. al, *Impedance spectroscopy and conductivity studies in $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{1-x}\text{W}_x)_2\text{O}_9$ ferroelectric ceramics*, Physica B: Condensed Matter, 407, 4712-4720, 2012.
- [121] Jia D., Xu J., et. al, *Structure and multiferroic properties of BiFeO_3 powders*, Journal of the European Ceramic society, 29, 3099-3103, 2009.
- [122] Dormann J., Nogues M., *Magnetic structures in substituted ferrites*, Journal of Physics: Condensed Matter, 2, 1123-1237, 1990.
- [123] Khomchenko V., Shvartsman V., Borisov P., et. al, *Effect of Gd substitution on the crystal structure and multiferroic properties of BiFeO_3* , Acta Materialia, 57, 5137-5145, 2009.
- [124] Varshney D., Kumar A., et. al, *Effect of A site and B site doping on structural, thermal and dielectric properties of BiFeO_3 ceramics*, Journal of Alloys and Compounds, 509, 8421-8426, 2011.
- [125] Rodrigues H., Pires G., et. al, *Study of the structural, dielectric and magnetic properties of Bi_2O_3 and PbO addition on BiFeO_3 ceramic matrix*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 71, 1329-1336, 2010.
- [126] Mishra R., Pradhan D., et. al, *Dipolar and magnetic ordering in Nd-modified BiFeO_3 nanoceramics*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 320, 2602-2607, 2008.
- [127] Lotey G. S., Verma N. K., *Structural, magnetic and electrical properties of Gd-doped BiFeO_3 nanoparticles with reduced particle size*, Journal of nanoparticle Research, 14, 3-11, 2012.
- [128] Mishra R., Pradhan D., et. al, *Effect of yttrium on improvement of dielectric properties and magnetic switching behavior in BiFeO_3* , Journal of Physics: Condensed Matter, 20, 04521823, 2008.
- [129] Sen K., Thakur S., Singh K., et. al, *Room-temperature magnetic studies of La-modified BiFeO_3 ceramic*, Materials Letters, 65, 1963-1965, 2011.

-
- [130] Yan F., Zhu T., et. al, *Enhanced multiferroic properties and domain structure of La-doped BiFeO₃ thin films*, Scripta Materialia, 63, 780-783, 2010.
- [131] Zhang X., Sui Y., et. al, *Effect of Eu substitution on the crystal structure and multiferroic properties of BiFeO₃*, Journal of Alloys and Compounds, 507, 157-161, 2010.
- [132] Chang S., Zhang Y., et. al, *Substitution-induced phase transition and enhanced multiferroic properties of Bi_{1-x}La_xFeO₃ ceramics*, Applied Physics Letters, 88, 162901, 2006
- [133] Jun Y., Hong S., *Dielectric and magnetic properties in Co- and Nb-substituted BiFeO₃ ceramics*, Solid State Communications, 144, 329-333, 2007
- [134] Lawita P., et. al, *Effects of Nd and Co co-doping on phase, microstructure and ferromagnetic properties of bismuth ferrite ceramics*, Ceramics International, In Press, available online 13 October, 2012.
- [135] Mao X., Wang W., et. al, *Multiferroic properties of layer-structure Bi₅Fe_{0.5}Co_{0.5}Ti₃O₁₅ ceramics*, Applied Physics Letters, 95, 082901, 2009.
- [136] Hervoches C., Snedden A., et. al, *Ferroelectric phase transitions in SrBi₂Nb₂O₉ and Bi₅Ti₃FeO₁₅: A Powder Neutron Diffraction Study*, Journal Solid State Chemical, 164, 280–291, 2002.
- [137] Wang C., Liu Z., et. al, *Structural, magnetic and dielectric properties of Bi_{5-x}La_xTi₃Co_{0.5}Fe_{0.5}O₁₅ ceramics*, Materials Science and Engineering: B, 176, 1243–1246, 2011.