

# **ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**PROCESAMIENTO, CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y  
ESTUDIO DE LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DEL MATERIAL  
CERÁMICO  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$ .**

**PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE FÍSICO**

**MARÍA LEONOR MOYANO MOYANO**  
(007moyano@gmail.com)

**DIRECTOR: LUIS RODRIGO LASCANO LASCANO**  
(luis.lascano@epn.edu.ec)

**Quito, octubre 2015**

## **DECLARACIÓN**

Yo, María Leonor Moyano Moyano, declaro bajo juramento que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentada para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

A través de la presente declaración cedo mis derechos de propiedad intelectual correspondientes a este trabajo, a la Escuela Politécnica Nacional, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normatividad institucional vigente.

---

María Leonor Moyano Moyano

## **CERTIFICACIÓN**

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por la Srta. María Leonor Moyano Moyano, bajo mi supervisión.

---

**Luis Rodrigo Lascano Lascano**  
**DIRECTOR DEL PROYECTO**

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a todas las personas que me apoyaron directa o indirectamente en este proyecto ya que sin ellos no lo habría logrado. Son muchísimos y por ello no quisiera ofender a ninguno por no nombrarlo. Sin embargo, mencionaré de manera especial a departamentos y personas que de alguna manera aportaron con su conocimiento, máquinas, materiales, informes y sobre todo paciencia en este trabajo, los cuales son:

Al Departamento de Electrocerámica del Instituto de Cerámica y Vidrio de Madrid, por las mediciones eléctricas del compuesto en estudio.

A la Ingeniera Alicia Guevara del Departamento de Metalurgia Extractiva, que me brindó su ayuda para la caracterización microestructural.

A la señora Ruth Tapia del Laboratorio de Cerámica, que me ayudó con su paciencia, conocimiento y gestionando algunos instrumentos, además de que siempre estuvo dispuesta a brindarme su apoyo y ayuda incondicional.

Al señor Wilson Reino y al Doctor César Costa del Laboratorio de Espectroscopía del Departamento de Física de la EPN, por las mediciones de espectroscopía difusa del compuesto. Además, que el Doctor César Costa me ayudó el análisis cualitativo en el equipo "LIBS" de las muestras del estudio presente y de los óxidos precursores.

Al Doctor Oswaldo Aldás que siempre estuvo apoyándome en todo momento, no sólo en este trabajo sino a lo largo de mi vida estudiantil; y quién gestionó para que el señor Josué León me ayudara con los difractogramas de las muestras.

Al Doctor Luis Lascano por haber corregido mi documento mil y dos veces, para lograr algo entendible.

A mis amigos Byron Freire, Raúl Moreno y Santiago Yépez, por acompañarme en muchos de los procesos de este proyecto de tesis.

## DEDICATORIA

A mis padres: Aníbal y Teresita  
A mis hermanos: Paola y César  
A mis sobrinos: Blondel y Simmel

# ÍNDICE

ÍNDICE .....	vi
LISTA DE TABLAS .....	viii
LISTA DE FIGURAS .....	ix
RESUMEN .....	xii
ABSTRACT .....	xiii
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN .....	1
1.1. OBJETIVO GENERAL .....	2
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	2
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO .....	3
2.1. MATERIALES CERÁMICOS .....	3
2.2. LA ESTRUCTURA PEROVSKITA .....	3
2.3. PIEZOELECTRICIDAD Y FERROELECTRICIDAD .....	5
2.3.1. PIEZOELECTRICIDAD .....	6
2.3.2. FERROELECTRICIDAD .....	8
2.3.3. DOMINIOS FERROELÉCTRICOS .....	9
2.3.4. HISTÉRESIS FERROELÉCTRICA .....	11
2.4. FERROMAGNETISMO .....	12
2.5. CONDUCTIVIDAD IÓNICA EN CRISTALES .....	15
2.6. EL COMPUESTO BiFeO <sub>3</sub> (BFO) .....	18
2.6.1. ESTRUCTURA DEL COMPUESTO BiFeO <sub>3</sub> .....	18
2.6.2. DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	19
2.6.3. MÉTODOS DE SÍNTESIS DEL COMPUESTO BFO .....	20
2.7. DOPADO DE MATERIALES Y PROPIEDADES ELÉCTRICAS .....	21
2.7.1. CATIONES DE Ti Y La USADOS EN EL DOPADO DEL BFO .....	22
2.8. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN: DRX, MEB, EIC Y ERD .....	23
2.8.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) .....	23
2.8.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) .....	24
2.8.3. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA COMPLEJA .....	25
2.8.4. ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA .....	29
CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....	34
3.1. SÍNTESIS DEL COMPUESTO Bi <sub>0,7</sub> La <sub>0,3</sub> Fe <sub>0,9</sub> Ti <sub>0,1</sub> O <sub>3,05</sub> .....	34

3.2. SINTERIZACIÓN DEL COMPUESTO .....	37
3.3. MEDIDA DE LA DENSIDAD .....	39
3.4. CARACTERIZACIÓN DEL COMPUESTO $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$ MEDIANTE MEB .....	41
3.4.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS .....	41
3.4.2. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE MEB .....	41
3.5. DETERMINACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DEL COMPUESTO $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$ .....	42
3.6. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA .....	43
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	45
4.1. ANÁLISIS MEDIANTE DRX DEL POLVO CALCINADO DE $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$ .....	45
4.2. DENSIDAD DE PASTILLAS SINTERIZADAS .....	50
4.3. MICROESTRUCTURA DE LAS MUESTRAS SINTERIZADAS A 1000°C .....	52
4.4. ANÁLISIS QUÍMICO DE LAS MUESTRAS SINTERIZADAS A 1000°C .....	56
4.5. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DEL COMPUESTO $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$ ....	59
4.5.1 ARCOS DE IMPEDANCIA COMPLEJA .....	59
4.5.2 DEPENDENCIA DE LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA CON LA TEMPERATURA.....	61
4.6. DETERMINACIÓN DE LA BANDA PROHIBIDA DE ENERGÍA DEL COMPUESTO $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$ .....	71
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	74
5.1. CONCLUSIONES.....	74
5.2. RECOMENDACIONES .....	75
BIBLIOGRAFÍA.....	76



## LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1: Algunos materiales ferroeléctricos. [15, 27].....	9
Tabla 3.1: Óxidos utilizados para la síntesis de 50g de $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$ . ....	35
Tabla 4.1: Temperaturas de calcinación de la muestra en polvo y las fases. ....	49
Tabla 4.2: Peso real, peso aparente y densidad de las muestras sinterizadas a diferentes temperaturas. ....	50
Tabla 4.3: Tamaño de grano ( $\mu\text{m}$ ), Frecuencias (F, %F, FA y %FA) de 300 granos tomados al azar de la pastilla de $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$ con tratamiento térmico.....	53
Tabla 4.4: Tamaño de granos ( $\mu\text{m}$ ), Frecuencias (F, %F, FA y %FA) de 300 granos tomados al azar de la pastilla de $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$ con ataque químico de HCl por 20s.....	54
Tabla 4.5: Valores de las concentraciones de los elementos presentes en una región de una pastilla de $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$ .....	57
Tabla 4.6. Energía de activación calculada a partir de la ecuación de Arrhenius. ....	66
Tabla 4.7. Conductividad de $\text{BiFeO}_3$ y de $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$ a los 750 °C, con su Energía de activación y constante pre-exponencial. ....	69
Tabla 4. 8. Conductividad y energía de activación para $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-y}$ [81] .....	70

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Estructura perovskita (celda unidad cúbica de BaTiO <sub>3</sub> ). [11].....	4
Figura 2.2: Interrelación de materiales piezoeléctricos y subgrupos en base a su simetría. [20].....	6
Figura 2.3: Fenómeno piezoeléctrico (a) directo y (b) inverso (i) contracción; (ii) expansión. [11] .....	7
Figura 2.4: Estructura de dominios en un material policristalino (a) sin campo eléctrico aplicado y (b) con campo eléctrico aplicado ( $E$ ). [21]. .....	10
Figura 2.5: Lazo de histéresis ferroeléctrica. [24].....	11
Figura 2.6: Ordenamiento de spines electrónicos [36] .....	13
Figura 2.7: Energía de interacción de intercambio magnético como una función del cociente entre el espaciado atómico y el diámetro de la órbita 3d para algunos elementos de transición 3. [38] .....	14
Figura 2.8: Defectos de cristales a) por vacantes, b) intersticiales, c) por sustitución con radio menor; d) por sustitución de radio mayor [42].....	15
Figura 2.9: Defectos en cristales: a) Schottky y b) Frenkel, en 2D [42] .....	16
Figura 2.10: Esquema de la estructura perovskita de BiFeO <sub>3</sub> a temperatura ambiente. [52] .....	19
Figura 2.11: Diagrama de Fases de BiFeO <sub>3</sub> [53]. .....	19
Figura 2.12: Esquema de difracción de Rayos X en planos de un cristal. [62]. .....	24
Figura 2.13: Diagrama de Nyquist (Cole-Cole). [45].....	26
Figura 2.14: Diagramas de Nyquist y la representación de sus circuitos equivalentes. [68] .....	28
Figura 2.15: Modelo con diagramas de Nyquist para la espectroscopía de impedancias. [69].....	28
Figura 2.16: Modelo con diagramas de Nyquist [71]. .....	29
Figura 2.17: Interacción de la luz con la muestra [73] .....	30
Figura 2.18: Esquema de dispersión de la luz [74]. .....	30
Figura 2.19: Ejemplo de extrapolación para determinación del gap a partir de un ajuste lineal realizado a la gráfica $(FKM(h\nu))^2$ vs. Energía de ZnO [76]. .....	33
Figura 3.1: Esquema para la Síntesis del material Bi <sub>0,7</sub> La <sub>0,3</sub> Fe <sub>0,9</sub> Ti <sub>0,1</sub> O <sub>3,05</sub> . .....	34
Figura 3.2: Molino y jarra de alúmina. ....	35
Figura 3.3: Horno programable. ....	36
Figura 3.4: Muestra en polvo pasando por el tamiz de 45 $\mu$ m. ....	36

Figura 3.5: Tratamiento térmico para la calcinación: temperatura en función del tiempo. ....	37
Figura 3.6: Prensa Hidráulica de marca Carver. ....	38
Figura 3.7: Troquel. ....	38
Figura 3.8: Pastilla en cámara de troquel. ....	39
Figura 3.9: Balanza analítica y montaje para medir la densidad. ....	40
Figura 3.10: Pastillas pulidas en lija. ....	41
Figura 3.11: MEB de marca Vega LMU. ....	42
Figura 3.12: Montaje de equipo para espectroscopía de reflectancia difusa. ....	43
Figura 4.1: Difractograma del polvo calcinado a 800°C. ....	45
Figura 4.2: Difractograma del polvo calcinado a 850°C. ....	46
Figura 4.3: Difractograma del polvo calcinado a 900°C. ....	47
Figura 4.4: Difractograma del polvo calcinado a 950°C. ....	47
Figura 4.5: Difractogramas de RX de las muestras de BFO calcinadas a distintas temperaturas. ....	49
Figura 4.6: Densidad en función de la temperatura de sinterización. ....	50
Figura 4.7: Fotografía tomada por MEB de una pastilla con tratamiento térmico. ....	52
Figura 4.8: Frecuencia en función de tamaño de grano en $\mu\text{m}$ , de la muestra sinterizada a 1000°C y con tratamiento térmico. ....	53
Figura 4.9: Fotografía tomada por MEB de una pastilla con ataque químico de HCl durante 20s. ....	54
Figura 4.10: Frecuencia en función de tamaño de grano en $\mu\text{m}$ , de la muestra sinterizada a 1000°C y con ataque químico con HCl. ....	55
Figura 4.11: Fotografía obtenida por MEB de $\text{BFO}_3$ correspondiente la superficie agrietada [81]. ....	56
Figura 4.12: Espectro EDS de una región de una pastilla de $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$ sinterizada a 1000°C. ....	57
Figura 4.13: Mapa de abundancia de los elementos químicos en una región de una pastilla de $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$ sinterizada a 1000°C. ....	58
Figura 4.14: Arco de impedancia a la temperatura de 160°C. ....	59
Figura 4.15: Arco de impedancia a la temperatura de 220°C. ....	60
Figura 4.16: Arco de impedancia a la temperatura de 400°C. ....	60
Figura 4.17: Arco de impedancia a la temperatura de 480°C. ....	61
Figura 4.18: Arcos de impedancias a la temperatura de 220°C, indicando los cortes con el eje real. ....	62
Figura 4.19: Conductividad frente a la temperatura del grano. ....	63

Figura 4.20: Conductividad frente a la temperatura del borde de grano. ....	64
Figura 4.21: Comparación de los valores de conductividad del grano y del borde de grano. ....	64
Figura 4.22: Conductividad total frente al inverso de la temperatura. ....	65
Figura 4.23. Resistividad total frente a la temperatura de $\text{BiFeO}_3$ [51]. ....	66
Figura 4.24: Extrapolación de la figura 4.22. ....	67
Figura 4.25: Conductividad de $\text{BiFeO}_3$ a altas temperaturas [83]. ....	68
Figura 4.26: Comparación de conductividades entre $\text{BiFeO}_3$ y $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$ después de la temperatura de Néel. ....	69
Figura 4. 27: Porcentaje de reflectancia en función de la longitud de onda obtenido de la muestra del compuesto $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$ . ....	71
Figura 4.28: Curva suavizada de los datos obtenidos en la reflectancia del compuesto $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$ . ....	72
Figura 4.29: FKM vs. longitud de onda. ....	72
Figura 4.30: Determinación del gap a partir de un ajuste lineal realizado a la gráfica $(\text{FKM}(h\nu))^2$ vs. Energía. ....	73

## RESUMEN

En el presente trabajo de carácter experimental, se sintetizó el material cerámico  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$ , es decir, al compuesto ferrita de bismuto se lo dopó con lantano y titanio en las proporciones indicadas. Esto se realizó mediante el método convencional de mezcla de óxidos en estado sólido con un alto grado de pureza en los reactivos (>99,9%), y calcinación a diferentes temperaturas.

Se determinaron las fases del compuesto mediante difracción de rayos X (DRX) en cada calcinación, estableciendo que se forma prácticamente una sola fase a la temperatura de calcinación de 950 °C.

Se midió la densidad del compuesto sinterizado a diferentes temperaturas mediante el método de Arquímedes, obteniéndose un valor máximo de 7,558 g/cm<sup>3</sup> para muestras sinterizadas a 1000 °C. Posteriormente, se determinó el tamaño de grano del compuesto sinterizado mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y se calculó el tamaño de grano promedio cuyo valor es de 0,847 μm, para la muestra atacada térmicamente; y para la muestra observada previo ataque químico el promedio de tamaño de grano es de 0,535 μm.

También se determinaron valores de conductividad eléctrica del material en función de la temperatura, concluyéndose que la conducción ocurre mediante iones, debido a que la conductividad aumenta mientras aumenta la temperatura. Además, la conductividad sigue la ley de Arrhenius, con una variación de la energía de activación en torno a los 300 °C, que sería a su vez la temperatura de Néel del compuesto.

Finalmente, mediante reflectancia difusa del polvo del compuesto  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$  se estimó el ancho de la banda prohibida de energía, dando un valor de 2,1 eV.

**Palabras clave:**  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$ , síntesis, sinterización, caracterización mediante DRX, MEB, EIC, ancho de banda prohibida.

## ABSTRACT

In this experimental work, the ceramic material  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$  was synthesized, i.e., the bismuth ferrite material was doped with lanthanum and titanium in the proportion indicated. This was done by the conventional method, of mixing the oxide in solid state with the reactive in a high degree of purity (>99,9%) and calcination at different temperatures.

The phases of the compound were determined by X-ray diffraction (DRX) for each calcination, it was established that practically forms a single phase to the calcination temperature of 950 °C.

The density of the sintered composite at different temperatures was measured by the Archimedes method, obtaining a maximum value of  $7,558\text{g/cm}^3$  for samples sintered at 1000 °C. Subsequently, the grain size of the compound was determined by scanning electron microscopy (SEM) the average grain size whose value is  $0,847\ \mu\text{m}$  was calculated, for thermal attacked; and for sample observed previous chemical attack, the average grain size of  $0,535\ \mu\text{m}$ .

Also values of electrical conductivity of the material is determined, these are in function of the temperature, concluding that conduction occurs through ion, because the conductivity increases with the temperature increases. Furthermore, the conductivity follows the Arrhenius law, with a variation of the activation energy at around 300 °C, which would turn Néel temperature of the compound.

Finally, by diffuse reflectance of the powder of the compound  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$  the width of the band-gap was estimated, giving a value of 2,1 eV.

**Keywords:**  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$ , synthesis, sintered, characterization by XDR, SEM, CIS, band gap.

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Existen muy pocos materiales que exhiben múltiples propiedades funcionales, una clase de estos materiales son los llamados multiferroicos [1], los cuales exhiben simultáneamente propiedades ferromagnéticas y ferroeléctricas y un acoplamiento entre ellas. Como consecuencia, los multiferroicos ofrecen conceptos físicos interesantes y aplicaciones en nuevos dispositivos, lo cual despierta gran interés por investigarlos [2, 3]. El  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) es uno de los compuestos multiferroicos estudiado desde puntos de vista experimental y teórico; sin embargo, se deben superar algunos problemas antes de poner al BFO y a otros compuestos similares en uso tecnológico.

Uno de los problemas más importantes es la conductividad eléctrica relativamente alta que presenta el BFO, dificultando su polarización y reduciendo su aplicabilidad como material ferroeléctrico; se estima que al dopar este material con otros elementos, su conductividad puede disminuir [4]. Por esta razón, en este proyecto de carácter experimental, se procesó polvo cerámico del compuesto  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$ , es decir, al compuesto  $\text{BiFeO}_3$  se lo dopó con lantano en las posiciones del bismuto y con titanio en las posiciones del hierro; las cantidades de los elementos dopantes garantizan la neutralidad eléctrica del material. La formulación del compuesto sintetizado se eligió por cuanto se conoce que la composición  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$  está en una frontera morfotrópica de fase romboédrica – ortorrómbica [5], y de modo similar el compuesto  $\text{Bi}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_3$  está en la frontera entre las fases romboédrica y tetragonal [6], por lo que sus propiedades ferroeléctricas mejoran significativamente, lo cual expresa también que la conductividad eléctrica se ha reducido.

En el presente trabajo se sintetiza entonces un material cerámico que correlacione las dos composiciones anteriores, es decir, el material con composición  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$ , y posteriormente se analiza, en particular, su conductividad eléctrica.

## 1.1. OBJETIVO GENERAL

Procesar el material cerámico  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$ , caracterizar su estructura cristalina, su microestructura y estudiar su conductividad eléctrica.

## 1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtener, mediante síntesis por reacción en estado sólido, el material cerámico  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$  monofásico.
- Analizar la microestructura del material sinterizado.
- Determinar la conductividad eléctrica del material procesado y compararla con otros estudios similares.



## CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1. MATERIALES CERÁMICOS

Los materiales cerámicos son compuestos químicos constituidos por metales y no metales, enlazados principalmente por enlaces iónicos y/o enlaces covalentes. La composición química de los materiales cerámicos varía considerablemente desde compuestos simples hasta mezclas de muchas fases complejas [7]. A este grupo pertenecen los óxidos, nitruros, minerales de arcilla, cemento, vidrio, carburo, etc.

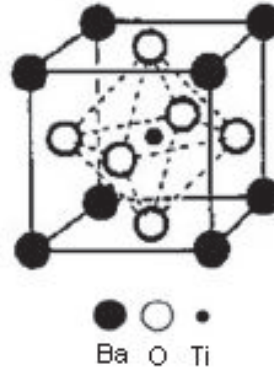
Con respecto a las propiedades generales de los materiales cerámicos, se ha observado que presentan mayor dureza que los metales y plásticos, no son combustibles ni oxidantes, presentan una gran resistencia a la tensión y compresión uniaxial, aunque son tenazmente frágiles. Desde el punto de vista eléctrico, pueden ser materiales cerámicos aislantes, dieléctricos para capacitores, semiconductores, cerámicas ferroeléctricas con efecto piezoeléctrico y superconductores. Desde el punto de vista térmico se ha observado que son resistentes a temperaturas elevadas, y que tienden a endurecerse con éstas gracias a la estabilidad de sus enlaces fuertes. [8, 9]

En relación con las estructuras que muestran los materiales cerámicos pueden ser de tipo: cloruro de sodio, cloruro de cesio, fluoruro de zinc, fluorita, perovskita, corindón, espinela, grafito, amorfa, etc. La estructura que tenga lugar depende del valor de la carga eléctrica de los iones componentes y de los tamaños relativos de los cationes y aniones [7, 8], entre otros aspectos.

### 2.2. LA ESTRUCTURA PEROVSKITA

La estructura cristalina que interesa en este estudio es la tipo perovskita, puesto que es la del compuesto  $BiFeO_3$ . La estructura perovskita es la más común de los cerámicos eléctricos usados en la industria; su fórmula general es  $ABO_3$ , donde  $A$  y  $B$  representan un catión o la mezcla de dos o más cationes, y  $O$  es el oxígeno

[10, 11]. Una descripción de la celda unidad sitúa al catión  $B$  de menor tamaño en el centro de un cubo, el catión más grande  $A$  en los vértices y los oxígenos en el centro de las caras [12]. En esta configuración, los cationes pequeños adoptan una coordinación octaédrica con los oxígenos vecinos, y el ión de mayor tamaño una coordinación dodecaédrica con los mismos, tal como se observa en la figura 2.1. [11, 13]



**Figura 2.1:** Estructura perovskita (celda unidad cúbica de  $\text{BaTiO}_3$ ). [11]

Analizando la geometría de la estructura perovskita  $\text{ABO}_3$ , se deduce que idealmente existe una relación entre los radios de los iones  $A$ ,  $B$  y  $O$ , la que se expresa por:

$$R_A + R_O = \sqrt{2}(R_B + R_O) \quad (2.1)$$

donde  $R_A$ ,  $R_B$  y  $R_O$  son los radios de los iones  $A$ ,  $B$  y  $O$ , respectivamente [12, 14, 15]. Sin embargo, hay que tomar en cuenta que las estructuras perovskitas reales presentan distorsiones de esta celda unidad ideal, ya que los radios de los iones no cumplan con la relación (2.1). Las distorsiones pueden deberse principalmente a factores como diferencias entre los radios iónicos reales, la presencia de defectos como vacantes y variaciones estructurales con la temperatura. Para tomar en cuenta tal desviación se introduce un factor de tolerancia  $t$  que permite predecir empíricamente la estructura perovskita:

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (2.2)$$

El factor de tolerancia es un parámetro que cuantifica la estabilidad de la estructura. Los valores típicos de tolerancia están entre 0,8 y 1,0 aproximadamente [12, 14], pero existen otras investigaciones que sitúan los valores de tolerancia entre 0,7 y 1,2 [13]. Para valores fuera de este rango se obtienen estructuras no perovskitas estables, como son la estructura tipo pirocloro ( $A_2B_2X_6Z$ ) y las estructuras tipo tungsteno tetragonal [13, 15]. Además del factor de tolerancia, hay que tomar en cuenta que la estructura debe ser eléctricamente neutra por lo que la carga de  $A$  y  $B$  debe sumar + 6.

Las distorsiones en la celda unidad ideal se aprecian por las variaciones o desviaciones de la estructura cúbica de la celda. Esto permite asociar estructuras específicas para distintos valores del factor de tolerancia. Si la tolerancia se encuentra entre 0,96 y 1 la celda tenderá a una romboédrica; cuando  $t < 0,96$  la estructura tenderá a ser una ortorrómbica; por otra parte, cuando  $t = 1$  se tendrá el caso ideal y por tanto una estructura cúbica. Por último, para valores de tolerancias mayores que 1 la estructura cristalina será cúbica o tetragonal [11, 12, 16, 17, 18].

Los compuestos con estructura perovskita han sido ampliamente estudiados. Se los puede sintetizar usando diferentes métodos y ofrecen una gran variedad de aplicaciones. Ciertos materiales con esta estructura poseen algunas propiedades según su composición y estequiometría, tales como magnetismo, ferroelectricidad, piezoelectricidad, entre otras [18, 19].

### **2.3. PIEZOELECTRICIDAD Y FERROELECTRICIDAD**

Los cristales se clasifican en 32 grupos puntuales según su simetría cristalográfica. De estos 32 hay 21 que no tienen centro de simetría y los otros 11 sí son centrosimétricos. De los 21 grupos sin centro de simetría, 20 grupos puntuales (el grupo 432 es la excepción) presentan propiedades piezoeléctricas; estos grupos siguen subdividiéndose hasta llegar a los cristales ferroeléctricos (figura 2.2) [20, 21].

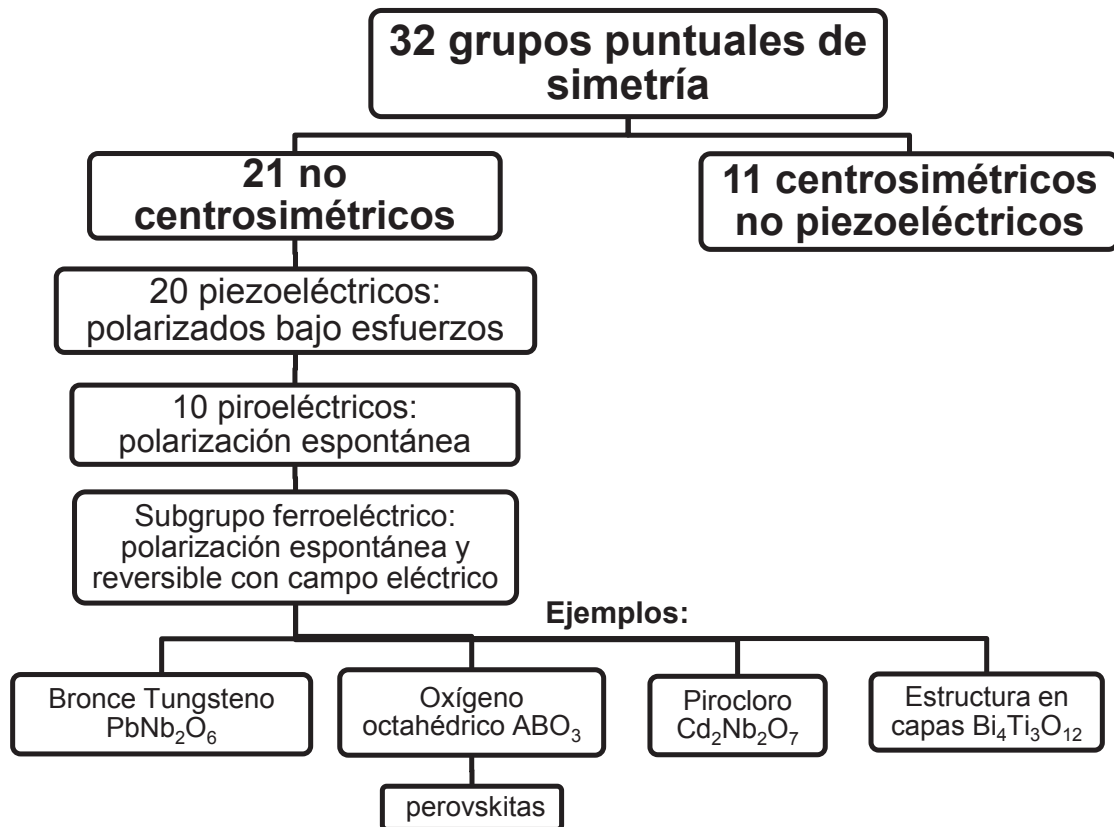
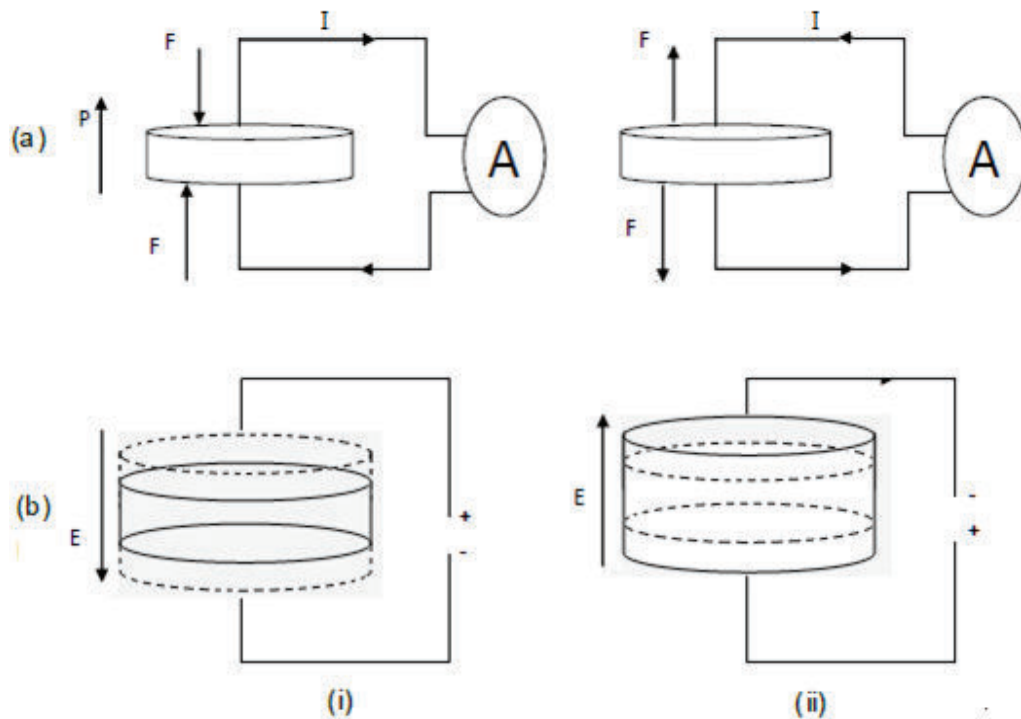


Figura 2.2: Interrelación de materiales piezoeléctricos y subgrupos en base a su simetría. [20]

### 2.3.1. PIEZOELECTRICIDAD

La piezoelectricidad es un fenómeno físico por el cual se produce una diferencia de potencial eléctrica entre las caras de un material cristalino cuando se lo somete a un esfuerzo mecánico. Este fenómeno también se produce de manera inversa, es decir, si se aplica un campo eléctrico a una muestra cristalina, ésta experimenta distorsiones mecánicas o deformaciones [11, 22].

El fenómeno directo se debe al desplazamiento de los iones en cristales con celda unitaria asimétrica. Cuando se aplica esfuerzo mecánico en un cristal, los iones de todas las celdas se desplazan produciendo una polarización en las mismas y, debido a la regularidad de la estructura cristalina, estos desplazamientos se acumulan en todas las celdas dando como resultado una diferencia de potencial eléctrica entre determinadas caras del cristal [15].



**Figura 2.3:** Fenómeno piezoeléctrico (a) directo y (b) inverso (i) contracción; (ii) expansión. [11]

Para el caso del fenómeno inverso, cuando se aplica un campo eléctrico sobre el cristal las fuerzas electrostáticas producen un desplazamiento de los iones de cada celda; estos efectos son acumulativos lo que hace que estos desplazamientos provoquen deformaciones mecánicas en el material (figura 2.3).

Es importante mencionar que los materiales policristalinos por lo general no son piezoeléctricos, aún si los cristales individuales que constituyen el material lo son, debido a que las polarizaciones de dichos cristales se anulan al estar aleatoriamente orientadas [15]. Para que un material cerámico sea piezoeléctrico se deben satisfacer dos condiciones: primero, los cristales individuales que constituyen el cerámico deben ser ferroeléctricos, es decir, que sean capaces de invertir su polarización espontánea y, segundo, el material debe polarizarse mediante la aplicación de un campo eléctrico con la finalidad de orientar los ejes polares de los cristales individuales en aquellas direcciones permitidas por la simetría del material, y que son más cercanas a las del campo eléctrico [23].

### 2.3.2. FERROELECTRICIDAD

Existen algunos cristales cuya estructura es tal que los iones positivos no tienen una disposición simétrica con respecto a los negativos; esto puede dar a lugar un momento dipolar neto y, por lo tanto, a una polarización espontánea en ausencia de campo eléctrico aplicado o tensión mecánica ejercida. Otros cristales son capaces de generar dipolos eléctricos al ser calentados, es decir, adquieren carga positiva y negativa en extremos opuestos al entregárseles energía térmica; a este tipo de materiales se los conoce como piroeléctricos [23, 24].

Se define la ferroelectricidad como el fenómeno por el cual los cristales piroeléctricos experimentan una inversión en la dirección de su polarización espontánea al aplicarse un campo eléctrico externo. Así pues, algunos autores definen a un cristal ferroeléctrico como un cristal piroeléctrico con polarización reversible [23, 24, 25]. Entonces, un cristal ferroeléctrico es aquel que muestra polarización espontánea en ausencia de campo eléctrico exterior, por debajo de una cierta temperatura, y además es posible revertir la dirección de polarización aplicando un campo eléctrico. No todos los dieléctricos son materiales ferroeléctricos.

Existe un valor de temperatura sobre la cual los materiales ferroeléctricos pasan a ser materiales paraeléctricos [26], es decir, sin polarización espontánea. La temperatura de transición entre las fases ferroeléctrica y paraeléctrica se denomina Temperatura de Curie ( $T_c$ ).

Las transiciones ferro-paraeléctricas pueden ser de primer, segundo y más órdenes. La transición de primer orden se distingue por un cambio discontinuo en la polarización del material [27], es decir, la polarización adquiere de manera súbita un valor diferente de cero por debajo de la temperatura  $T_c$ . Las transiciones de segundo orden o más tienen un cambio continuo en la polarización, en otras palabras, la polarización crece continuamente desde cero conforme la temperatura desciende desde  $T_c$  [27].

Existe una gran variedad de materiales ferroeléctricos clasificados, por ejemplo, de acuerdo con su composición química y su estructura. Cada material tiene diferente valor de temperatura de Curie y de la polarización espontánea. En la tabla 2.1 se listan ciertos materiales ferroeléctricos.

**Tabla 2.1:** Algunos materiales ferroeléctricos. [15, 27]

Estructura	Compuesto	$T_c$ (K)	$P_s$ <sup>a</sup> ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$T$ (K)
Sal de Rochelle PLZT	$\text{NaK}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_4\text{H}_2\text{O}$	297	0.25	278
	$\text{Pb}_{0.88}\text{La}_{0.08}\text{Zr}_{0.35}\text{Ti}_{0.65}\text{O}_3$	370	47	293
Tipo KDP	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	123	5.3	96
	$\text{KD}_2\text{PO}_4$	213	4.5	180
	$\text{RbH}_2\text{PO}_4$	147	5.6	90
	$\text{RbH}_2\text{AsO}_4$	111	-	-
	$\text{KH}_2\text{AsO}_4$	96	5.0	80
	$\text{GeTe}$	670	-	-
Tipo TGS	Sulfato de Triglicina	322	2.8	293
	Seleniato de Triglicina	295	3.2	273
Perovskitas	$\text{BaTiO}_3$	393	26.0	296
	$\text{SrTiO}_3$	32	3.0	4
	$\text{KNbO}_3$	712	30.0	523
	$\text{PbTiO}_3$	763	>50	300
	$\text{LiTiO}_3$	890	23.0	720
	$\text{SrNbO}_3$	1470	300	-

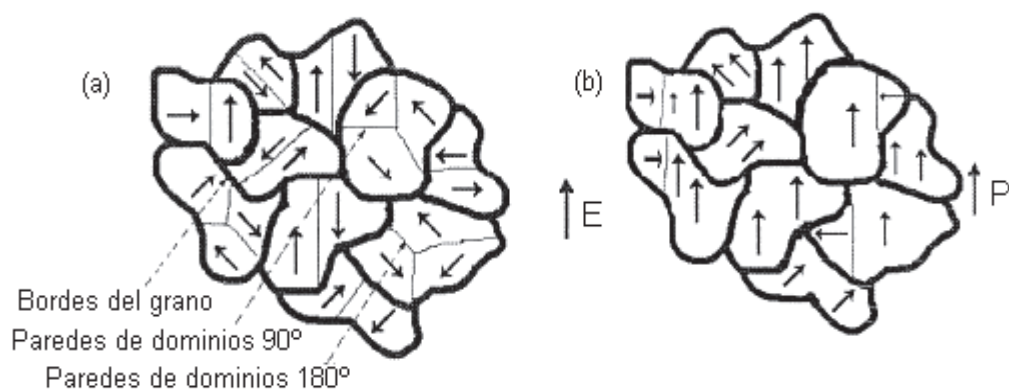
### 2.3.3. DOMINIOS FERROELÉCTRICOS

Los dominios ferroeléctricos se definen como regiones de un cristal ferroeléctrico con un ordenamiento homogéneo de la polarización espontánea [28, 29], es decir, con la misma dirección y el mismo módulo. Este hecho implica que la polarización neta del cristal dependa de la configuración de dominios.

La formación de dominios ferroeléctricos es un mecanismo que tienen los cristales para la reducción de la energía libre del sistema y la liberación de tensiones [28]. Para el caso de cerámicas ferroeléctricas, el tipo y la configuración de los dominios dependen de la composición, la estructura cristalina, la presencia de aditivos y de la microestructura obtenida durante el proceso de sinterización de la cerámica [15].

Los materiales ferroeléctricos policristalinos se componen de monocristales o pequeños granos cristalinos que se distribuyen de manera aleatoria en el material; estos monocristales están unidos entre sí a través de los bordes del grano. La polarización de cada monocristal es distinta de cero; sin embargo, la polarización neta del material es cero si no hay un campo eléctrico externo aplicado, ya que las contribuciones a la polarización neta de los monocristales se cancelan en ausencia de campo eléctrico [30].

Hay una clasificación de dominios dependiendo del tipo de orientación que tengan las polarizaciones de los dominios ferroeléctricos vecinos; las orientaciones relativas pueden ser de  $180^\circ$  o de distinto ángulo a  $180^\circ$  (figura 2.4). Los dominios con orientación de  $180^\circ$  se denominan dominios de inversión; la formación de este tipo de dominios tiene alteraciones sobre la energía elástica del cristal, debido a las distorsiones de la red cristalina en la dirección de polarización [21, 30]. Las alteraciones de energía elástica pueden relajarse gracias a la formación de regiones con polarizaciones que formen un cierto ángulo entre sí (diferente de  $180^\circ$ ); estas regiones se conocen como dominios ferroelásticos [30]. Para materiales con estructura cúbica tetragonal, el ángulo entre los dominios ferroelásticos es de  $90^\circ$ , y habitualmente se los denomina dominios de  $90^\circ$ . En otro tipo de estructuras, como las romboédricas los ángulos entre este tipo de dominios son  $71^\circ$  y  $109^\circ$ . [30, 31, 32]



**Figura 2.4:** Estructura de dominios en un material policristalino (a) sin campo eléctrico aplicado y (b) con campo eléctrico aplicado ( $E$ ). [21].



Las fronteras entre los dominios definen las llamadas paredes de dominio, las cuales se caracterizan por el ángulo entre las orientaciones de las polarizaciones de los dominios vecinos, por la orientación de la pared y por la energía de la pared [33].

### 2.3.4. HISTÉRESIS FERROELÉCTRICA

Una característica distintiva de los materiales ferroeléctricos es su lazo de histéresis, es decir, el comportamiento de la polarización bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado [24]. Este comportamiento puede ser apreciado en el diagrama P-E (Polarización-Campo Eléctrico) que se muestra en la figura 2.5.

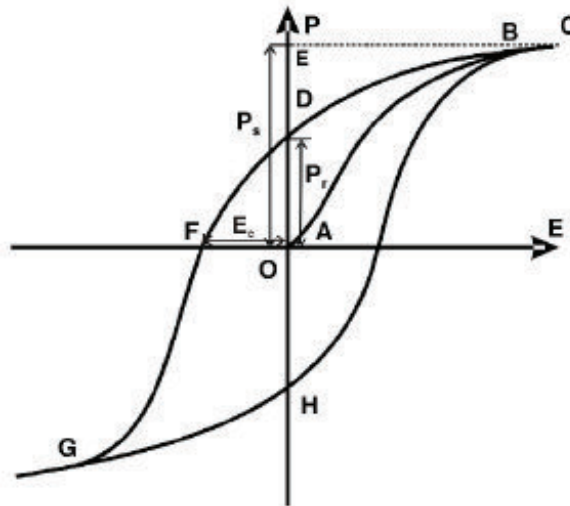


Figura 2.5: Lazo de histéresis ferroeléctrica. [24]

En el punto A de la figura 2.5 se tiene una polarización neta cero; al aplicar un campo eléctrico los dominios con polarizaciones de orientaciones diferentes al campo cambian su orientación para tratar de coincidir con la dirección del campo, esto hace que la polarización neta aumente, lo que se aprecia en el segmento AB de la figura 2.5. En el punto C se alcanza la polarización de saturación  $P_s$ , lo que indica que todos los dominios han alineado sus polarizaciones en direcciones cercanas al campo. Si se reduce el campo eléctrico hasta llegar a cero (segmento CD), la polarización disminuye hasta alcanzar un valor de polarización remanente

$P_r$  diferente de cero, esto se debe a que los dominios conmutados tienden a mantenerse. Para hacer que la polarización neta vuelva al valor original de cero es necesario aplicar un campo en dirección contraria, denominado campo coercitivo  $E_c$ , lo que se observa en el segmento DF de la figura 2.5. El ciclo de histéresis se cierra con los segmentos FGHC con fenómenos similares a los descritos anteriormente [24].

Para valores pequeños del campo eléctrico externo, la polarización tiende a incrementar linealmente con la amplitud del campo [34], de acuerdo con la siguiente expresión:

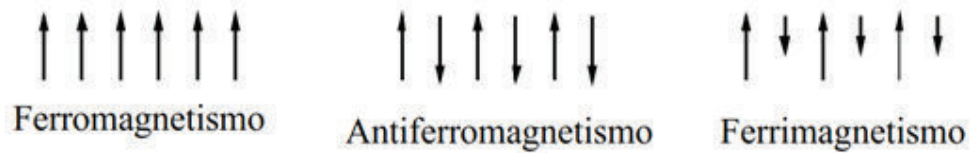
$$P_i = \chi_{ij} E_j \quad (2.3)$$

donde  $P_i$  es la polarización en la dirección "i",  $\chi_{ij}$  es la componente "ij" del tensor de susceptibilidad dieléctrica del material y  $E_j$  es el campo eléctrico aplicado en la dirección "j". La relación lineal se da porque el pequeño campo eléctrico no es lo suficientemente fuerte como para cambiar la orientación de los dominios que tienen la polarización desfavorable, respecto a la dirección del campo.

El lazo de histéresis ideal es usualmente simétrico, es decir,  $+E_c = -E_c$  y  $+P_r = -P_r$ . En ciertos casos se tiene que el campo coercitivo, las polarizaciones remanentes y espontáneas, y la forma del lazo se ven afectados por muchos factores, tales como esfuerzos mecánicos, condiciones de preparación y de tratamiento térmico de las muestras [34, 35].

## 2.4. FERROMAGNETISMO

Un material ferromagnético posee una magnetización espontánea, es decir, en ausencia de un campo magnético. Esto sugiere que los spines electrónicos y los momentos magnéticos están dispuestos de una manera ordenada, como se indica en la figura 2.6. [36]



**Figura 2.6:** Ordenamiento de spines electrónicos [36]

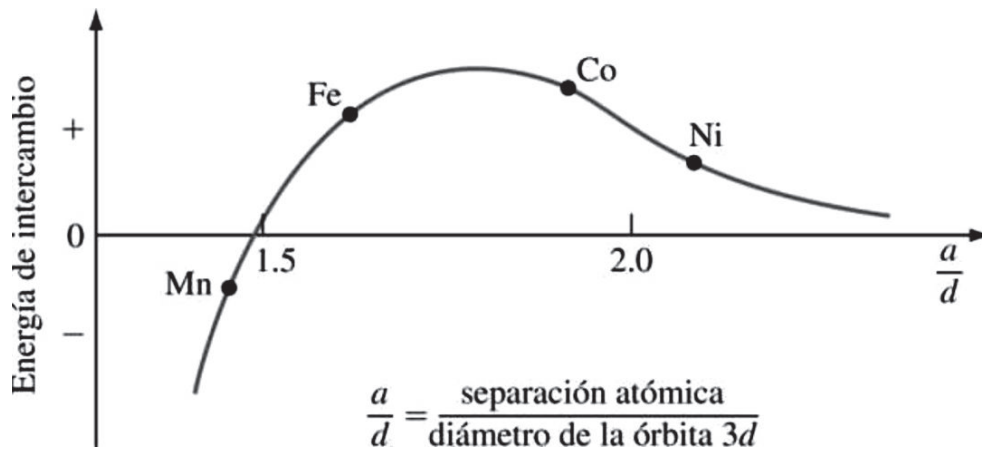
De manera que los materiales ferromagnéticos poseen una magnetización permanente, que alcanzan un máximo para temperaturas cercanas a 0K y va reduciéndose hasta hacerse cero cuando alcanza cierta temperatura, llamada temperatura de Curie ( $T_C$ ); para  $T > T_C$  el material es paramagnético [36, 37]. A la temperatura de Curie ocurre entonces una transición de fase ferromagnética-paramagnética.

En los materiales antiferromagnéticos, en cambio, los momentos dipolares magnéticos de los átomos están alineados en direcciones opuestas. Entonces, la magnetización del material es nula. Al aumentar la temperatura del material antiferromagnético ocurre una transición de fase al estado paramagnético, la transición tiene lugar a la llamada temperatura de Néel ( $T_N$ ) [36, 37, 38, 39].

También, en algunos materiales cerámicos de iones diferentes, los momentos dipolares magnéticos pueden alinearse de manera anti-paralela y alternadamente, pero sus magnitudes son distintas, de manera tal que existe una magnetización neta espontánea diferente de cero. Este comportamiento se denomina ferrimagnetismo [38].

El ferromagnetismo se presenta particularmente en el hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), el gadolinio (Gd) y otros compuestos que contienen estos elementos. Para que se produzca ferromagnetismo debe haber una interacción interna que cause la alineación de los spines de los electrones, dando un estado energicamente más favorable [37, 38, 39, 40]. A esta interacción se denomina interacción de intercambio, y está en relación directa con el hecho de que la distribución de la carga de un sistema de 2 spines electrónicos depende de que éstos estén orientados en el mismo sentido ( $\uparrow\uparrow$ ) o en sentido contrario ( $\uparrow\downarrow$ ); ya que

el principio de Pauli excluye que dos electrones con el mismo spin ocupen el mismo lugar al mismo tiempo, entonces la orientación de los spines afecta a la distribución de carga y por lo tanto a la interacción de Coulomb. La diferencia de energía entre uno y otro estado del sistema define la energía de interacción de intercambio. El movimiento térmico es contrario a la tendencia alineadora de la interacción de intercambio y, por ello, a temperaturas elevadas desaparece el ferromagnetismo [12, 36].



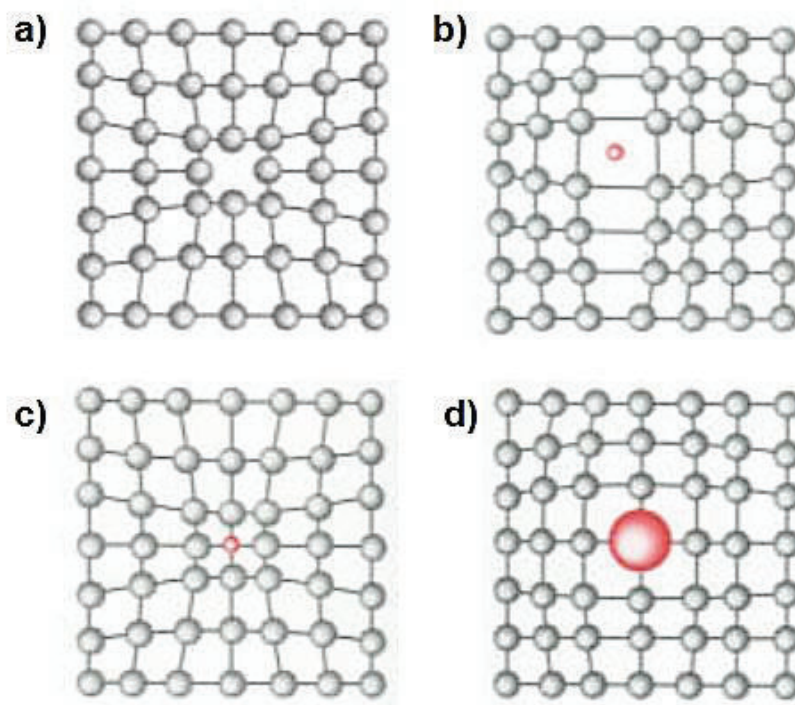
**Figura 2.7:** Energía de interacción de intercambio magnético como una función del cociente entre el espaciado atómico y el diámetro de la órbita 3d para algunos elementos de transición 3d. [38]

La figura 2.7 muestra la energía de interacción de intercambio como función del cociente entre el espacio atómico y el diámetro de la órbita 3d, para algunos elementos de transición 3d. Aquellos que tienen energías de intercambio positivas son ferromagnéticos mientras que aquellos que tienen energías de intercambio negativas son antiferromagnéticos [38].

En los sólidos, los electrones de valencia exteriores de los átomos se combinan entre sí para formar enlaces químicos, y en virtud de ellos, no hay un momento magnético importante debido a estos electrones. En los elementos Fe, Co y Ni los electrones 3d interiores no apareados son responsables del ferromagnetismo que estos elementos exhiben. El átomo de hierro tiene cuatro electrones 3d no apareados, el átomo de cobalto tres y el de níquel dos.

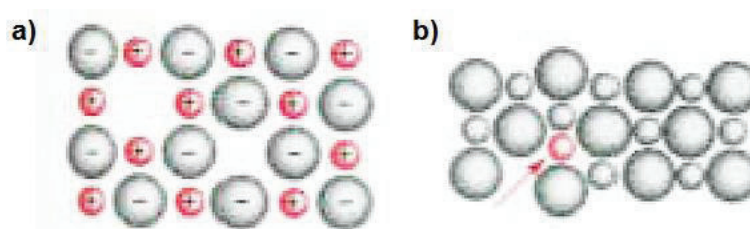
## 2.5. CONDUCTIVIDAD IÓNICA EN CRISTALES

Cuando los átomos de ciertas sustancias presentan una elevada diferencia de electronegatividad se puede considerar que los electrones se desplazan al más electronegativo formándose iones. Los iones cargados de manera opuesta se atraen entre ellos a través de fuerzas electrostáticas, formando un compuesto iónico. Estos se ordenan en iones positivos y negativos formando redes cristalinas, que se extienden en las tres direcciones del espacio garantizando la máxima estabilidad, formando un cristal iónico [12]. Estos cristales, idealmente están formados por átomos, moléculas o iones perfectamente ordenados en la red cristalina, pero los cristales en realidad presentan disímiles defectos, existiendo puntos o nodos de la red que no se encuentran debidamente ocupados, alterando de diversas formas su regularidad cristalinoquímica, y se denominan defectos reticulares [41]. Estos defectos son mayores con el aumento de la temperatura.



**Figura 2.8:** Defectos de cristales a) por vacantes, b) intersticiales, c) por sustitución con radio menor; d) por sustitución de radio mayor [42]

En un cristal iónico, debido a la necesidad de que el número de cargas de ambos signos esté equilibrada para que este sea eléctricamente neutro, no puede existir un defecto de formación de una vacante catiónica si no existe un número igual de defectos por formación de vacantes aniónicas. Así mismo, no puede haber un catión (o anión) en una posición intersticial si no existe una vacante catiónica (o aniónica) en la red cristalina. Estos se les llaman defectos de Schottky y de Frenkel respectivamente, siendo éstos últimos los más comunes [41, 43]. Estos defectos reticulares, que se pueden visualizar en la figura 2.9, son los responsables de que exista un cierto grado de difusión de iones en la matriz sólida propiciando así la conductividad eléctrica. En el caso de los defectos de Schottky, la existencia de una vacante aniónica (o catiónica) propicia que un anión (o catión) próximos pasen a ocuparla dejando en su lugar una nueva vacante, desplazándose en sentido opuesto al movimiento de los iones. De esta misma forma sucede con los defectos del tipo Frenkel, propiciando una migración de iones de una posición intersticial a otra, siendo en un principio un movimiento desordenado y aleatorio en todas direcciones de la red cristalina, los cuales se intensifican al aumentar la temperatura ya que se incrementan los defectos reticulares y la difusión. Este movimiento se puede ordenar al aplicar un campo eléctrico en las caras del cristal, resultando una corriente eléctrica por transporte de iones en sentido del vector campo [12].



**Figura 2.9:** Defectos en cristales: a) Schottky y b) Frenkel, en 2D [42]

Los materiales conductores iónicos son la base de las tecnologías que utilizan células electroquímicas como fuentes alternativas de energías limpias y eficientes, tales como baterías de estado sólido y pilas de combustible, así como en aplicación a sensores. [44]

Con el objetivo de mejorar las prestaciones de estos dispositivos se ha hecho necesario estudiar los mecanismos de transporte presentes en estos materiales, así como buscar nuevos que mejoren sus características, siendo los conductores iónicos de oxígeno los más prometedores. La conductividad iónica tiene lugar por el movimiento de vacantes de oxígeno, constando dos formas de este tipo de conductividad iónica, las cuales están relacionadas de forma intrínseca o extrínseca con las vacantes de oxígeno. Dichas vacantes pueden ser introducidas extrínsecamente mediante el dopaje de la estructura cristalina; o por la característica intrínseca del material ante las variaciones de temperatura [42].

En conductores cristalinos iónicos la conductividad es activada térmicamente y se ve afectada con la variación de la temperatura; su comportamiento puede ser expresado según la llamada ecuación de Arrhenius [45] (ecuación 2.4).

$$\sigma = \left(\frac{\sigma_0}{T}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2.4)$$

donde,

$\sigma$  = Conductividad eléctrica

$\sigma_0$  = constante

$T$  = Temperatura

$E_a$  = Energía de activación

$k$  = constante de Boltzman ( $\sim 8,6 \times 10^{-5}$  eV.K)

A partir de la ecuación 2.4 se puede obtener la expresión 2.5.

$$\ln(\sigma \cdot T) = -\frac{E_a}{kT} + \ln(\sigma_0) \quad (2.5)$$

Si se grafican valores experimentales de  $\ln(\sigma \cdot T)$  en función de  $1/T$  y se obtiene una recta, se puede utilizar la ecuación 2.5 para analizar el efecto de la temperatura en la conductividad y hallar su pendiente ( $E_a/k$ ) de donde se puede

conocer el valor de la energía de activación, además se podrá calcular la constante  $\sigma_0$ .

## 2.6. EL COMPUESTO $\text{BiFeO}_3$ (BFO)

La ferrita de bismuto  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) es un óxido doble con estructura perovskita que, actualmente, es de interés y está siendo estudiado debido a sus potenciales aplicaciones [46, 47]. La principal característica de este material es la presencia simultánea de propiedades ferroeléctricas y magnéticas a temperatura ambiente, por eso se lo considera como prototipo para el entendimiento de los materiales multiferroicos. Además, su composición libre de plomo, su alta polarización remanente ( $\sim 100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , medida tomada a lo largo de la dirección [1 1 1] del cristal pseudocúbico), su transición antiferromagnética a una elevada temperatura de Néel ( $\sim 375^\circ\text{C}$ ), y su transición ferroeléctrica a una su elevada temperatura de Curie ( $825^\circ\text{C}$ ), lo hacen un compuesto ferroeléctrico atractivo para los dispositivos amigables con el medio ambiente [6, 48, 49].

### 2.6.1. ESTRUCTURA DEL COMPUESTO $\text{BiFeO}_3$

El compuesto BFO a temperatura ambiente y a presión atmosférica presenta una estructura romboédrica tipo perovskita distorsionada, perteneciente al grupo espacial  $R3c$ , y sus parámetros de la celda son:  $a=3,965 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=89,3-89,4^\circ$  [50]; sin embargo, otros autores afirman que es simétrica hexagonal con los parámetros de la celda unitaria:  $a=b=5,58 \text{ \AA}$  y  $c=13,90 \text{ \AA}$  [50, 51]. El factor de tolerancia de la estructura del  $\text{BiFeO}_3$  es de 0,88, lo que indicaría que su estructura es ortorrómbica. También se han propuesto estructuras romboédricas, tetragonales y monoclinicas como celdas unitarias. Sin embargo, la más aceptada es la estructura romboédrica perteneciente al grupo  $R3c$  [52].



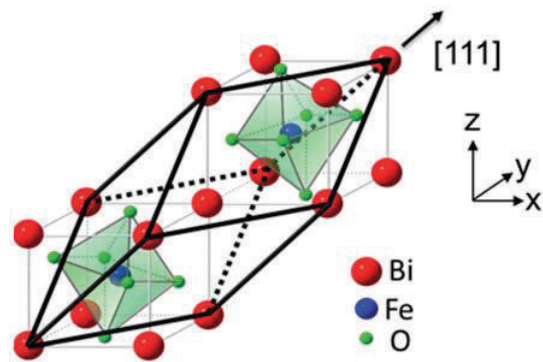


Figura 2.10: Esquema de la estructura perovskita de  $\text{BiFeO}_3$  a temperatura ambiente. [52]

El esquema de la figura 2.10 representa la estructura cristalina perovskita del  $\text{BiFeO}_3$ , donde se alinean 2 celdas a lo largo de la dirección  $[1\ 1\ 1]$ .

### 2.6.2. DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA $\text{Bi}_2\text{O}_3$ – $\text{Fe}_2\text{O}_3$

El compuesto  $\text{BiFeO}_3$  se puede preparar a partir de óxido de bismuto  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y de óxido de hierro  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , como lo indica la reacción 2.6 [53].

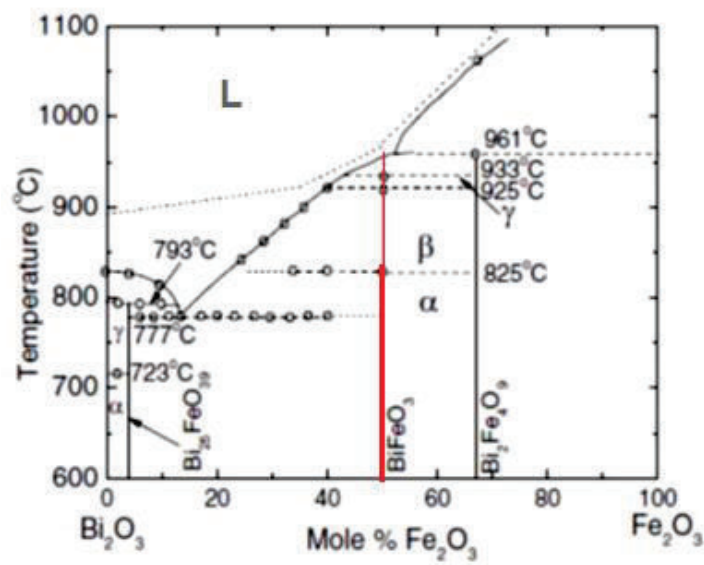
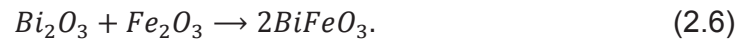


Figura 2.11: Diagrama de Fases de  $\text{BiFeO}_3$  [53].

Tal como se puede observar en el diagrama de fases de la figura 2.11, el  $BiFeO_3$  es un compuesto que tiene lugar en una sola composición (línea de color rojo), lo que exige controlar la estequiometría. Por ejemplo, si se coloca en la mezcla un poco más de óxido de hierro aparecerían fases ricas en hierro como el  $Bi_2Fe_4O_9$  y, si se coloca un poco más de óxido de bismuto aparecerían fases ricas en bismuto como el  $Bi_{25}FeO_{39}$ , pues son los compuestos vecinos. Por lo que es importante la exactitud de los moles de los compuestos precursores. La línea de puntos que se observa en la parte superior indica el límite de la fase líquida (L en la figura 2.11), y determina el límite de temperatura que no debe ser superado para evitar la volatilidad del compuesto. Las fases  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  son romboédrica, ortorrómbica, y cúbica, respectivamente [54]. Por otra parte, es importante el hecho de que el óxido de bismuto sea bastante volátil, su temperatura de fusión es de  $817^\circ\text{C}$ , por lo que se deben evitar temperaturas elevadas y los tiempos de síntesis demasiado largos para evitar la pérdida de este óxido durante el tratamiento térmico [54].

### 2.6.3. MÉTODOS DE SÍNTESIS DEL COMPUESTO BFO

Puesto que la ferrita de bismuto no se presenta de forma natural, se han desarrollado algunas rutas para obtenerlo.

El método de síntesis por reacción en estado sólido es quizás uno de los métodos más utilizados en el procesamiento cerámico, debido a que es de fácil aplicación. Normalmente se parte de los óxidos o carbonatos correspondientes y se aplican tratamientos térmicos relativamente largos a temperaturas elevadas. El óxido de bismuto  $Bi_2O_3$  y el óxido de hierro  $Fe_2O_3$  en relación 1:1 en moles se mezclan en un molino de bolas, y luego se calcina la mezcla a temperaturas elevadas [50, 51].

El hecho de que el óxido de bismuto sea volátil a temperaturas superiores a  $817^\circ\text{C}$ , y que se puedan formar fases ternarias relativamente estables, tales como  $Bi_{25}FeO_{39}$  y  $Bi_2Fe_4O_9$ , hace que la síntesis por el método de estado sólido de la fase pura de ferrita de bismuto ( $BiFeO_3$ ) sea desafiante. Para obtener el  $BiFeO_3$  se utiliza típicamente una temperatura de cocción entre  $800^\circ\text{C}$  y  $880^\circ\text{C}$  durante 5

a 60 minutos, con enfriamiento rápido posterior. El exceso de  $Bi_2O_3$  también se ha utilizado como una manera de compensar la volatilidad de óxido de bismuto, y para evitar la formación de la fase  $Bi_2Fe_4O_9$  [5, 6, 50].

Existen métodos alternativos de síntesis del  $BiFeO_3$ , que no requieren temperaturas elevadas y tiempos largos de reacción. Estos métodos alternativos se engloban en los llamados métodos de química suave, en los cuales se utilizan como reactivos nitratos de hierro (III) y de bismuto, y como agente quelante se utilizan ácido cítrico, o ácido tartárico, o ácido málico, o ácido oxálico, etc. El control exhaustivo del pH de la disolución es importante, ya que a pHs por encima de 3 se observa la precipitación de hidróxido de hierro (III) formando otras fases secundarias. Finalmente, se obtiene un precursor polimérico con el que se realiza el tratamiento térmico en condiciones de tiempo y temperatura menores que en el caso del método de reacción por estado sólido. Con este método se obtiene, normalmente, un producto con un tamaño de partícula a escala nanométrica [37, 50, 51].

## **2.7. DOPADO DE MATERIALES Y PROPIEDADES ELÉCTRICAS**

Como se mencionó anteriormente, las propiedades de los materiales cerámicos dependen de la composición química, de la estructura cristalina, de la microestructura, así como del procesamiento. Por lo tanto, el dopado de un compuesto puede tener una influencia significativa en las características del material.

El dopado consiste en introducir elementos químicos en bajas concentraciones dentro de la estructura de un material. Esto se hace con la finalidad de realizar modificaciones estructurales, o para cambiar o mejorar las propiedades de dicho material. Los compuestos con estructura perovskita tienen la capacidad de alojar iones de distintos tamaños, lo que hace posible tener un amplio número de composiciones con diversos dopantes en dicha estructura [15].

Los efectos del dopado sobre las propiedades del material dependen de: los elementos dopantes, la concentración del elemento químico dopante y el sitio que ocupa éste en la red cristalina. Es importante mencionar que siempre se debe cumplir la neutralidad de la carga al introducir elementos dopantes [55]. Existen básicamente tres tipos de dopantes [24]:

- **Donadores:** iones dopantes cuya valencia es mayor que la del ión al que reemplazan en la red; por ejemplo,  $Nb^{+5}$ ,  $Ta^{+5}$ ,  $Sb^{+5}$  en las posiciones del  $Zr^{+4}$ ,  $Ti^{+4}$ ; ó  $La^{+3}$ ,  $Bi^{+3}$ ,  $Nd^{+3}$ ,  $Sb^{+3}$  en las posiciones del  $Pb^{+2}$ ,  $Ba^{+2}$ .
- **Aceptores:** iones dopantes cuya valencia es menor que la del ión reemplazan; por ejemplo  $Sc^{+3}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Al^{+3}$  en las posiciones del  $Zr^{+4}$ ,  $Ti^{+4}$ ; ó  $Na^{+}$  y  $K^{+}$  en las posiciones del  $Pb^{+2}$ ,  $Ba^{+2}$ .
- **Isovalentes:** iones dopantes cuya valencia química es la misma y cuyos radios iónicos son similares a los de los iones reemplazados; por ejemplo,  $Mg^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Sr^{+2}$ ,  $Ba^{+2}$  para sustituir al  $Pb^{+2}$ ,  $Sn^{+4}$ ; ó  $Hf^{+4}$  para sustituir a los iones  $Zr^{+4}$ ; ó  $Ti^{+4}$ .

### 2.7.1. CATIONES DE Ti Y La USADOS EN EL DOPADO DEL BFO

Como se ha dicho ya, los materiales BFO son candidatos para su uso como materiales ferroeléctricos [5, 6]. Desafortunadamente, presentan fugas de corriente lo que es desfavorable para la fabricación de dispositivos. Esto se debe a la existencia de un gran número de centros de carga causados por las vacantes del ion de oxígeno y la posible evaporación del  $Bi_2O_3$  durante el proceso de síntesis [6]. Para superar estos problemas se recurre al dopado, por ejemplo con iones  $La^{+3}$  y  $Ti^{+4}$ . En la estructura del BFO los iones de lantano ocupan el sitio A sustituyendo iones de  $Bi^{+3}$ , mientras que los iones de titanio ocupan el sitio B sustituyendo iones de  $Fe^{+3}$  [56, 57, 58, 59].

Los materiales BFO dopados con  $La^{+3}$  muestran reducción significativa de la volatilización del óxido de bismuto y, por lo tanto, mejora la estabilidad de los iones de oxígeno en la red [5, 48, 51]. Por otro lado el dopado con  $Ti^{+4}$  podría

reducir la fuga de corriente de forma significativa en BFO, puesto que reduciría la conductividad iónica [6, 48], porque cuando se adiciona un elemento con valencia +4 a uno que tiene valencia +3 se produce una segregación en el borde de grano, proporcionando mayor resistividad al sistema [6].

## **2.8. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN: DRX, MEB, EIC Y ERD**

La Difracción de Rayos X (DRX), la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y la Espectroscopía de Impedancia Compleja (EIC), son las técnicas utilizadas en este trabajo para caracterizar las fases cristalinas presentes, la microestructura y las propiedades eléctricas de las muestras sinterizadas.

### **2.8.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)**

Para la técnica de DRX se utilizan haces monocromáticos de rayos X que inciden en un sólido cristalino, cuyos átomos son capaces de dispersar el haz incidente, dando lugar a un fenómeno de difracción [15]. Los rayos X incidentes son reflejados especularmente por planos paralelos sucesivos del cristal, donde cada plano refleja sólo una pequeña fracción de la radiación incidente. Los haces difractados podrán verse sólo cuando las reflexiones en planos paralelos interfieran constructivamente [60].

Los planos cristalinos están separados por distancias uniformes que deben ser del orden de la longitud de onda  $\lambda$  de los rayos X [61], para que pueda haber un patrón de difracción.

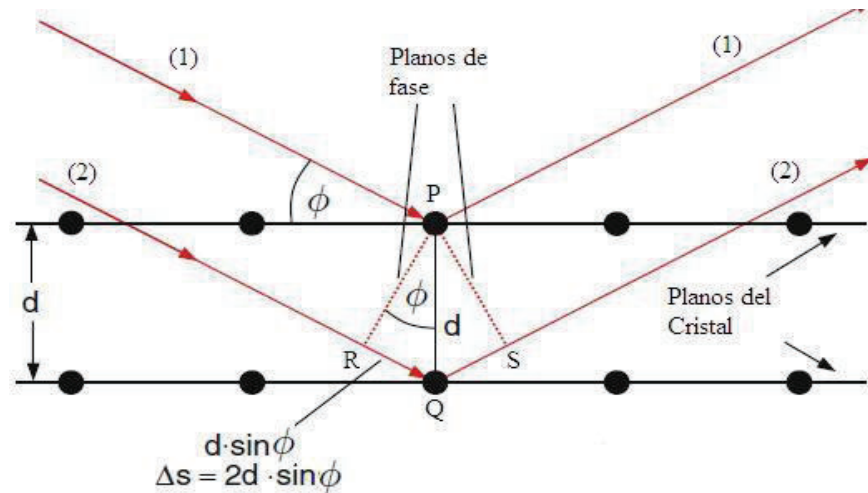


Figura 2.12: Esquema de difracción de Rayos X en planos de un cristal. [62].

Un esquema del fenómeno de difracción se muestra en la figura 2.12. En esta figura los puntos negros representan los átomos del cristal. Como se ve, los haces de rayos X inciden en el material con un ángulo  $\phi$ , y los rayos (1) y (2) son reflejados por los átomos en los puntos P y Q, por lo que su diferencia de camino recorrido es  $\Delta s = 2d \sin \phi$ , los que producirán una interferencia constructiva entre ellos cuando se cumpla la ecuación 2.7, llamada ley de Bragg [63, 64]:

$$2d \sin \phi = n\lambda \quad (2.7)$$

donde  $n$  es un número entero que representa el orden de reflexión y  $\lambda$  es la longitud de onda del haz incidente. La representación gráfica de la intensidad de los haces difractados en función del ángulo  $2\phi$  para una muestra cristalina, se conoce como patrón de difracción o difractograma del material. Al conocer el patrón de difracción de una muestra se la puede comparar con una base de difractogramas patrones, que permiten identificar las fases cristalinas presentes en la muestra. [65].

### 2.8.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

El Microscopio Electrónico de Barrido es un equipo que permite caracterizar microestructuras de materiales orgánicos e inorgánicos en escala nanométrica o micrométrica [14]. La capacidad del MEB para obtener imágenes en dos

dimensiones de una superficie, hace que esta técnica sea de gran utilidad en la caracterización de una amplia gama de materiales [66].

La técnica de caracterización MEB se diferencia de otras técnicas por el tipo de irradiación. El MEB utiliza un haz fino de electrones que incide sobre la muestra de tal manera que barre un área de la superficie para, procesando los haces dispersos, formar una imagen de la misma.

La interacción del haz de electrones con el material produce algunos efectos tales como electrones secundarios, electrones retro-dispersados, entre otros [15]. De todos los efectos producidos por las interacciones de los haces con los átomos del material, los de mayor interés son los electrones secundarios y los retro-dispersados, ya que estos varían como resultado de las variaciones de la topografía superficial [15]. Una apariencia de tres dimensiones puede lograrse gracias a la penetración de los haces de electrones, pero el MEB no proporciona imágenes 3D [67].

Una técnica de análisis de superficie de una muestra es la llamada espectroscopía de energía dispersa (EDS), la cual está asociada al equipo de MEB. Consiste en que al bombardear con electrones a la muestra se producen rayos X, los cuales son medidos con un espectroscopio de Rayos X. Como cada elemento tiene longitudes de onda características, se pueden identificar los elementos que se encuentran en alguna zona puntual de la muestra [66]; a partir de esto se puede construir un mapa de abundancia, donde se indiquen los elementos presentes en esta zona.

### **2.8.3. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA COMPLEJA**

El método de espectroscopía de impedancia compleja (EIC) se emplea para determinar las propiedades eléctricas de una variedad de sistemas amorfos, monocristalinos y policristalinos pudiendo ser desde cerámicas hasta polímeros [69]. Puede ser un material sólido o líquido que sea iónico, semiconductor, incluso mezclas de aisladores-electrónicos iónicos y dieléctricos.

El método de EIC consiste en la aplicación de un estímulo eléctrico conocido, por ejemplo un voltaje sinusoidal de amplitud  $V_0$  y frecuencia  $\omega$ ; obteniéndose como respuesta del material una corriente sinusoidal de la misma frecuencia  $\omega$ , pero de distinto ángulo de fase respecto al voltaje y con una amplitud  $I_0$ . La relación entre ambas señales define la impedancia  $Z$  del sistema a una frecuencia  $\omega$ . La representación cartesiana del vector impedancia es  $Z = Z' + Z''j$ , donde  $j$  es la unidad imaginaria y  $Z' = |Z|\cos\phi$  y  $Z'' = |Z|\sin\phi$  [68]. El módulo de la impedancia,  $|Z|$  se obtiene con la ecuación 2.8, y  $\phi$ , que es el ángulo de fase de la impedancia, se calcula con la ecuación 2.9. Cada par de valores de  $|Z|$  y  $\phi$  determinan  $Z$ .

$$|Z| = \frac{V_0}{I_0} \quad (2.8)$$

$$\tan\phi = \frac{Z''}{Z'} \quad (2.9)$$

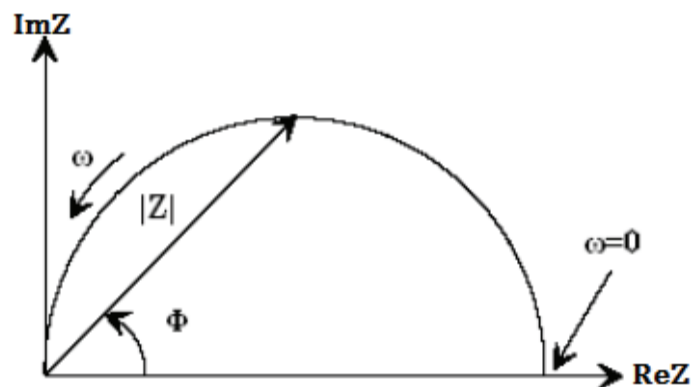


Figura 2.13: Diagrama de Nyquist (Cole-Cole). [45].

La figura 2.13 es un diagrama llamado de Nyquist, que es una de las maneras de estudiar la variación de la impedancia compleja en función de la frecuencia del campo aplicado. Consiste en la representación gráfica de la parte imaginaria  $Z''$  (eje de ordenadas) de la impedancia frente a la parte real  $Z'$  (eje de abcisas) para las diferentes frecuencias. Así, el diagrama de Nyquist se define como el lugar



geométrico de la sucesión de puntos recorrido por el extremo de los vectores  $Z$  obtenidos al aplicar campos a diferentes frecuencias [68, 69, 70]. La frecuencia crece de derecha a izquierda sobre la curva.

Para analizar la variación de la impedancia del sistema con la frecuencia, a veces conviene representar el sistema en estudio mediante un circuito constituido por elementos eléctricos ideales, que describa con gran aproximación el comportamiento del sistema. Al modelo así propuesto se le conoce como circuito equivalente, de tal manera que a cada modelo propuesto le corresponderá un diagrama Nyquist diferente (figura 2.14). Generalmente, en el caso de sólidos, dicho circuito está constituido por una resistencia  $R_1$  y un condensador  $C_g$  en paralelo. La ecuación 2.10 representa la expresión matemática de la impedancia compleja  $Z$  de un circuito eléctrico equivalente como el de la figura 2.14.a, donde también se presenta la representación del vector  $Z$  en un diagrama de Nyquist en función de la frecuencia aplicada. En la figura 2.14.b se representa un caso particular, observándose la representación de un modelo resistivo capacitivo (RC) y la adición de un elemento constante  $Z_w$ . En el caso de la figura 2.14.c al no contar con un elemento capacitivo la parte imaginaria de  $Z(\omega)$  en el plano complejo no existe por lo cual el vector  $|Z|$  se encuentra sobre el eje de las abscisas, presentando un ángulo de desfase  $\phi = 0$ , por lo cual el modelo es representado solo como un elemento resistivo.

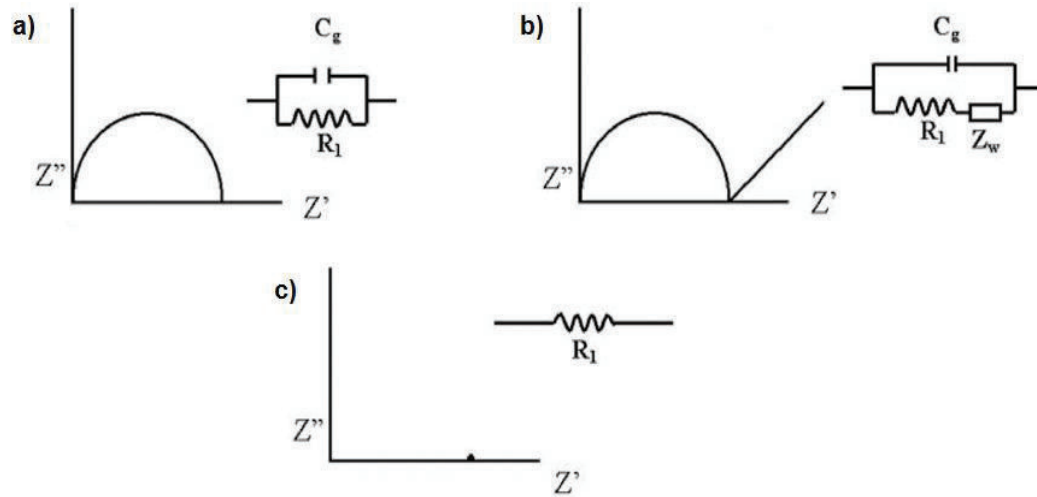
$$Z(\omega) = \frac{R_1}{1 + \omega^2 \cdot C_g^2 \cdot R_1^2} + \frac{\omega \cdot C_g \cdot R_1^2}{1 + \omega^2 \cdot C_g^2 \cdot R_1^2} j \quad (2.10)$$

donde:

$R_1$ : Resistencia

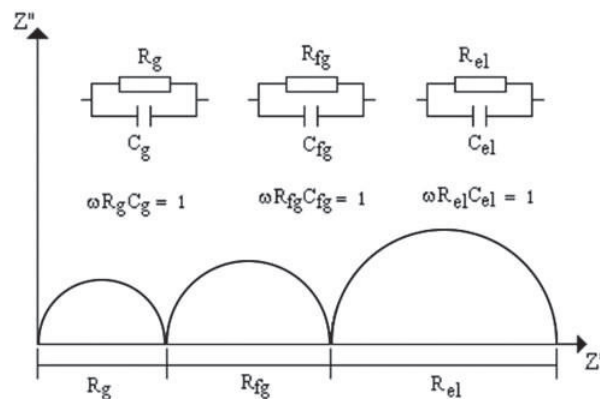
$C_g$ : Capacitancia

$\omega$ : Frecuencia



**Figura 2.14:** Diagramas de Nyquist y la representación de sus circuitos equivalentes. [68]

Este método tiene la posibilidad de distinguir entre los efectos eléctricos provenientes del compuesto, del electrodo, de contactos, de la impedancia de transferencia de carga y de los efectos de difusión. Esto es una gran ventaja en la resolución de respuestas de las diversas regiones micro estructurales del material, por ejemplo, del grano, del borde de grano y de los electrodos, y determina las características eléctricas de cada fase de la microestructura [69].



**Figura 2.15:** Modelo con diagramas de Nyquist para la espectroscopía de impedancias. [69].

Por lo que en materiales cerámicos, al someterlo a un campo eléctrico, alterno, la espectroscopía de impedancia compleja permite observar arcos sucesivos como se observa en la figura 2.15 para un caso ideal. Allí se ven las respuestas de las

diferentes fases que presenta el material: del grano (a altas frecuencias), del borde del grano (a medianas frecuencias) y del electrodo (a bajas frecuencias).

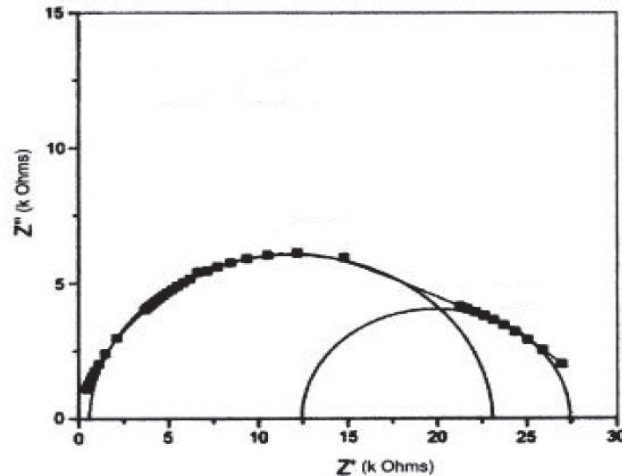


Figura 2.16: Modelo con diagramas de Nyquist [71].

Para cada conjunto de datos, existe la posibilidad de varios circuitos equivalentes, sin embargo solo uno es el adecuado para la distribución eléctrica de la muestra [69]. Por lo que al observar la figura 2.16, ésta proporciona un circuito equivalente formado por dos circuitos RC en paralelo ubicados en serie, que representa la fase de grano y la fase del borde de grano. Este es el caso más común de la respuesta de impedancia: el solapamiento de estos arcos de impedancia.

#### 2.8.4. ESPECTROSCOPÍA DE REFLECTANCIA DIFUSA

La espectroscopía de reflectancia difusa consiste en estudiar la fracción de luz que es reflejada al hacer incidir un haz de luz sobre la superficie de un material; dicha radiación puede estar en la región visible o ultravioleta. La cantidad de luz reflejada por dicho material se puede definir como reflectancia, ésta que puede ser de dos tipos: especular y difusa, en condiciones normales se obtiene ambas [72].

En la figura 2.17 se puede observar un esquema que ilustra la obtención de reflexión especular y reflexión difusa, siendo la luz difusa la que proporciona mayor información de la muestra [73].

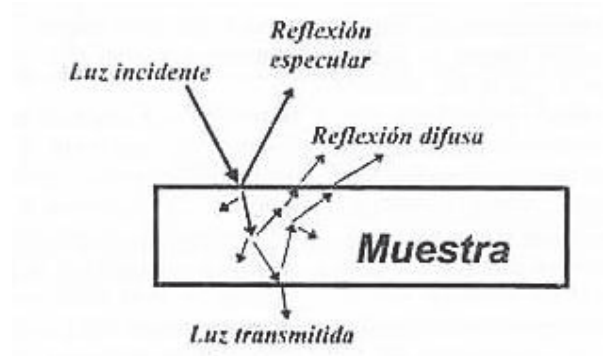


Figura 2.17: Interacción de la luz con la muestra [73]

El haz de luz incidente sobre la superficie del material, puede llegar a las caras de los cristales con un ángulo tal que se produzca una reflexión especular en la superficie, el haz reflejado no tiene interacción con la muestra. Otra posibilidad es que el ángulo de la luz incidente sea tal que se produzca una absorción, en este caso el haz viajará a través de la muestra e interactuará con los cristales o granos de dicha muestra, pudiendo inclusive atravesarla completamente (luz transmitida). Durante la absorción, si el haz de luz interactúa con los cristales o granos de la muestra, puede que se produzcan sucesivas refracciones, reflexiones y dispersiones en varios cristales antes de ser emitido por la muestra sólida; por tal razón, el ángulo de salida del haz de luz puede tomar cualquier valor. Este último fenómeno es el que contiene información del material, como su naturaleza o su composición [72, 73]. También, puede que existan elementos que absorben la radiación, sobre o dentro del material, por lo que la luz se verá atenuada [72].

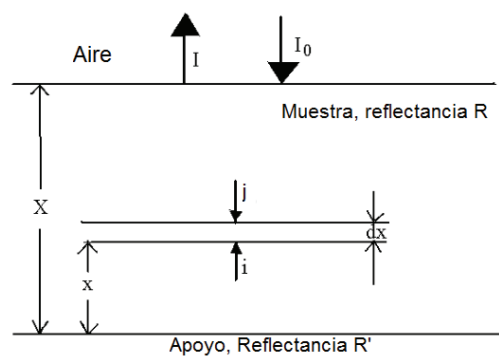


Figura 2.18: Esquema de dispersión de la luz [74].

En la figura 2.18, se muestra un esquema de la interacción de la luz con medios dispersivos, donde se indica que sobre una muestra de espesor  $X$  y de reflectancia  $R$  se hace incidir un haz de luz de intensidad  $I_0$ . Debajo de la muestra se encuentra una superficie de reflectancia  $R'$ . La luz que reemerge de la superficie superior de la muestra después de la dispersión, absorción o transmisión tiene intensidad  $I$ . Para comprender la interacción de la luz con medios dispersivos, se han desarrollado varios modelos matemáticos. Uno de ellos toma a una distancia  $x$  de la superficie inferior de la muestra una lámina delgada de espesor  $dx$ , y la luz dispersada incidente sobre ella y viaja tanto hacia arriba como hacia abajo con intensidades  $i$  y  $j$ , respectivamente [74, 75, 76]. Con esto se obtiene las ecuaciones 2.11 y 2.12:

$$-di = -(K + S)idx + Sjdx \quad (2.11)$$

$$dj = -(K + S)jdx + Sidx \quad (2.12)$$

donde:

$i, j$ : son las intensidades de luz que viaja dentro de la muestra en dirección a sus superficies no iluminadas e iluminadas, respectivamente;

$dx$ : es el segmento diferencial a lo largo de la luz ruta, y;

$K, S$ : son los coeficientes de absorción y dispersión.

Estos coeficientes ( $K$  y  $S$ ) representan fracciones limitantes de luz absorbida y dispersada por unidad de longitud. Cuando se refiere a muestras en polvo y cuando el tamaño de partícula es comparable o menor que la longitud de onda de luz incidente, y la reflexión difusa ya no permite separar las contribuciones de la reflexión, refracción y difracción, se produce la dispersión [77]. Entonces si se tiene el caso límite de una muestra infinitamente gruesa, en donde no tienen ninguna influencia el espesor y soporte de la muestra sobre el valor de la reflectancia  $R$ , las ecuaciones de 2.11 y 2.12 se convierten en el modelo de Kubelka-Munk, ecuación 2.13:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \equiv F(R_{\infty}) \quad (2.13)$$

donde,

$F(R_{\infty})$ : es la llamada función de Kubelka-Munk, y;

$R_{\infty}$ : es la relación entre la reflectancia de la muestra y la reflectancia estándar; es decir:  $R_{muestra}/R_{estándar}$ .

Esta relación permite conocer a partir de curvas de reflectancia la relación entre los coeficientes de Kubelka-Munk de absorción y dispersión [75]. Las curvas de reflectancia son los gráficos obtenidos de los valores de reflectancia como función de la longitud de onda, permitiendo estimar el valor de ancho de banda prohibida o "band-gap" de una muestra.

En la estructura de bandas, la banda prohibida  $E_g$  y el coeficiente de absorción  $\alpha$  de un semiconductor de banda prohibida directa se relacionan a través de la ecuación 2.14 [76]:

$$\alpha h\gamma = C_1(h\gamma - E_g)^{1/2} \quad (2.14)$$

donde,

$\alpha$ : es el coeficiente de absorción lineal del material,

$h\gamma$ : es la energía de un fotón, y;

$C_1$ : es una constante de proporcionalidad.

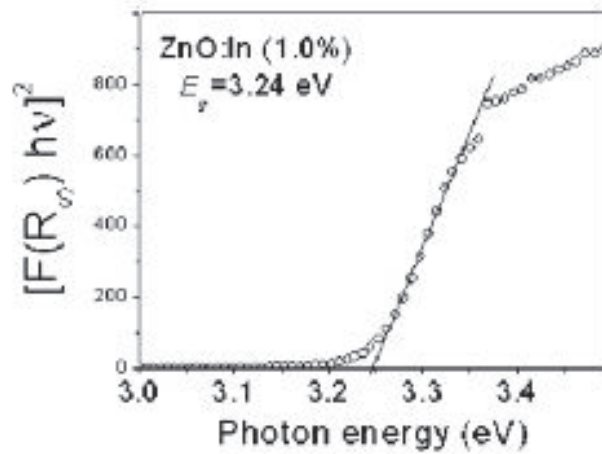
Cuando el material dispersa la luz en forma perfectamente difusa  $K$  es igual a  $2\alpha$ . En este caso teniendo a  $S$  como constante con respecto a la longitud de onda y reemplazando en la ecuación 2.16, se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{S}{2} F(R_{\infty}) h\gamma &= C_1 (h\gamma - E_g)^{1/2} \\ F(R_{\infty}) h\gamma &= \frac{2}{S} C_1 (h\gamma - E_g)^{1/2} \end{aligned}$$

Haciendo que  $C_2 = \left(\frac{2}{5}C_1\right)^2$ , se obtiene entonces:

$$[F(R_\infty)h\nu]^2 = C_2(h\nu - E_g) \quad (2.15)$$

Por lo tanto, a partir de 2.15, y el trazado de  $[F(R_\infty)h\nu]^2$  en función de  $h\nu$ , se puede hallar la energía de banda prohibida, como se puede observar un ejemplo de ello en la figura 2.19.

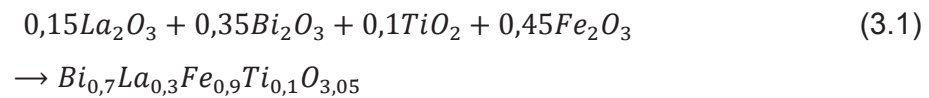


**Figura 2.19:** Ejemplo de extrapolación para determinación del gap a partir de un ajuste lineal realizado a la gráfica  $(FKM(h\nu))^2$  vs. Energía de ZnO [76].

## CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 3.1. SÍNTESIS DEL COMPUESTO $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$

El compuesto cerámico  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$  se sintetizó por el método convencional de reacción en estado sólido, a partir de los óxidos precursores siguientes:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  (ver tabla 3.1), de manera tal que ocurra la reacción expresada en la ecuación 3.1:



La figura 3.1 presenta el diagrama de flujo para la síntesis del material cerámico mencionado.

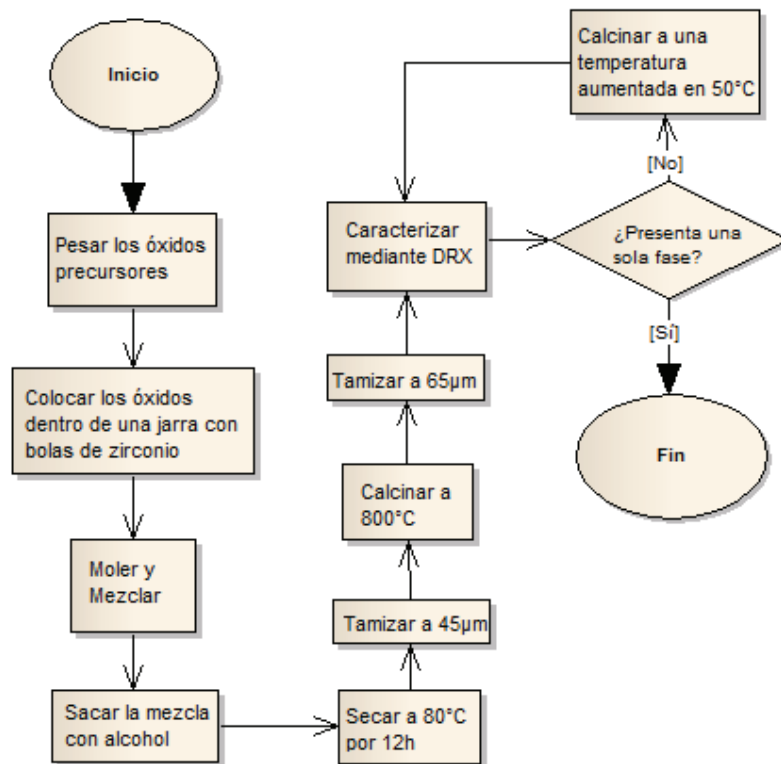


Figura 3.1: Esquema para la Síntesis del material  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$ .



Se prepararon 50 g de este material. Las cantidades utilizadas de los óxidos precursores correspondientes a la estequiometría dada constan en la tabla 3.1. Los reactivos se encuentran en estado sólido, en polvo, con más del 99.9% de pureza.

**Tabla 3.1:** Óxidos utilizados para la síntesis de 50g de  $\text{Bi}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{3.05}$ .

Reactivos	Fórmula	Masa (g)	Color	Marca	Pureza
Óxido de Bismuto	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	28,0208	Amarillo	Sigma-Aldrich	99,9%
Óxido de Lantano	$\text{La}_2\text{O}_3$	8,3969	Blanco	Sigma-Aldrich	99,99%
Óxido de Hierro	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	12,3470	Rojo	Sigma-Aldrich	99,98%
Óxido de Titanio	$\text{TiO}_2$	1,3728	Blanco	Sigma-Aldrich	99,9+%

Las cantidades pesadas de los óxidos en polvo fueron colocados en una jarra de alúmina con capacidad de 300 g, donde también se colocaron bolas de zirconio como molidores. La jarra se colocó sobre un molino de marca U.S. Stoneware (figura 3.2) donde se molió en seco.



**Figura 3.2:** Molino y jarra de alúmina.

Para sacar la mezcla del polvo seco se utilizó alcohol, tanto en la jarra de alúmina como en las bolas de zirconio, tratando de evitar que se pierda material. Por ello fue que el material separado del molino se encontró en suspensión en alcohol.



Figura 3.3: Horno programable.

Luego, se procedió a secar el material a una temperatura de  $80^{\circ}\text{C}$  durante 12 horas, en el horno que se muestra en la figura 3.3, de marca Carbolite.

Este polvo seco se lo tamizó con un tamiz de  $45\ \mu\text{m}$  como se indica en la figura 3.4, para obtener un polvo más fino y poder así obtener una mejor reacción.



Figura 3.4: Muestra en polvo pasando por el tamiz de  $45\ \mu\text{m}$ .

Todo este polvo tamizado se colocó en un crisol de alúmina para calcinarlo a  $800^{\circ}\text{C}$ , durante 3 horas, a una tasa de calentamiento/enfriamiento de  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Luego se tamizó el polvo nuevamente con tamiz de  $45\ \mu\text{m}$ .

Este polvo calcinado se lo caracterizó mediante DRX para conocer las fases presentes. Debido a que no se observó una sola fase, se aumentó la temperatura de calcinación en  $50^{\circ}\text{C}$  cada vez que se observó más de una fase, debido a que de cierta manera los picos de los difractogramas de fases secundarias iban disminuyendo. A la temperatura de calcinación de  $950^{\circ}\text{C}$ , se obtuvo prácticamente una sola fase.

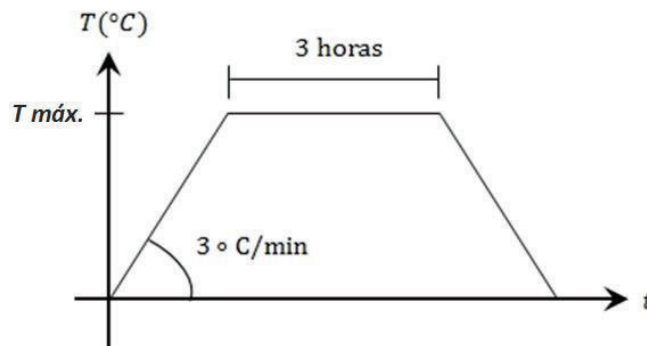


Figura 3.5: Tratamiento térmico para la calcinación: temperatura en función del tiempo.

La figura 3.5 presenta la temperatura en función del tiempo en la calcinación de la mezcla a una temperatura máxima. La velocidad de calentamiento/enfriamiento fue de  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  en todos los casos.

### 3.2. SINTERIZACIÓN DEL COMPUESTO

Después de caracterizar el compuesto cerámico y haber obtenido, al parecer, una sola fase del compuesto  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$ , se conformaron pastillas con una prensa hidráulica (figura 3.6), a una presión uniaxial de 12000 psi. Para ello, previamente se tamizó el polvo con tamiz de  $65\mu\text{m}$  para evitar irregularidades al momento de compactar el polvo para conformar la pastilla.



**Figura 3.6:** Prensa Hidráulica de marca Carver.

Para la conformación adecuada de las pastillas, se utilizaron 0,3 g de Carboxymethyl Celulose como aglomerante disuelto en 100 ml de agua destilada. Luego se colocaron 2 g de muestra del polvo cerámico y 1 gota de aglomerante en un mortero de ágata, y se mezclaron adecuadamente. Posteriormente, se colocó la mezcla en el troquel cuya cámara tiene un diámetro de 1,3 cm aproximadamente (figura 3.7), para prensar el polvo y hacer la pastilla.



**Figura 3.7:** Troquel.

Sin embargo, cuando se coloca mucho aglomerante sucede que éste se dispersa alrededor de la base del troquel, sin causar daños visibles a la pastilla. En la figura 3.8, las partes señaladas con azul indican el aglomerante dispersado alrededor del troquel, y además dentro de la cámara del troquel se encuentra la pastilla aparentemente lisa.



**Figura 3.8:** Pastilla en cámara de troquel.

Luego de conformar algunas pastillas, éstas se sinterizaron por 2 horas a las siguientes temperaturas: 800°C, 850°C, 900°C, 950°C, 975°C, 1000°C, 1025°C, 1050°C y 1100°C, a razón de 3°C/min de calentamiento y de enfriamiento.

### **3.3. MEDIDA DE LA DENSIDAD**

El procedimiento para medir las densidades de las pastillas sinterizadas consiste en utilizar el método de Arquímedes: se pesa la pastilla en aire, luego la misma pastilla se pesa en un líquido de densidad conocida, en este caso en agua a 22°C.

La figura 3.9 corresponde al montaje para medir densidades.



Figura 3.9: Balanza analítica y montaje para medir la densidad.

Para calcular la densidad de cada pastilla se utiliza la fórmula 3.2, que proviene del método de Arquímedes:

$$\rho = \frac{A}{A - B} \rho_L \quad (3.2)$$

donde:

$\rho$ : densidad del sólido.

$A$ : peso real del sólido en el aire.

$B$ : peso aparente del sólido sumergido en el líquido.

$\rho_L$ : densidad del agua a la temperatura correspondiente.

### 3.4. CARACTERIZACIÓN DEL COMPUESTO $\text{Bi}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{3.05}$ MEDIANTE MEB

#### 3.4.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Después de calcular las densidades, se sinterizaron algunas pastillas a la temperatura donde se obtuvo la mayor densidad (en torno a  $1000^{\circ}\text{C}$ ); luego éstas se pulieron primeramente en lija fina número 380 describiendo formas de “ochos” hacia el lado izquierdo y luego hacia el derecho (figura 3.10).

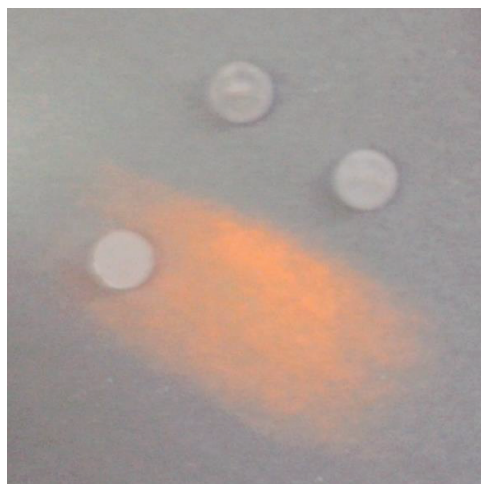


Figura 3.10: Pastillas pulidas en lija.

Posteriormente se utilizó un paño, en el cual se colocó una suspensión de diamante de  $6\ \mu\text{m}$  y se pulió durante aproximadamente 30 minutos; luego se colocó suspensión de diamante de  $1\ \mu\text{m}$  y se pulió durante aproximadamente 30 minutos, describiendo “ochos” en cada caso.

#### 3.4.2. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE MEB

Las microestructuras de las pastillas de  $\text{Bi}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{3.05}$  pulidas se observaron en un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) de marca Vega de la EPN (figura 3.11), con aumentos de: 200, 1000, 3000, 5000 y 8000.



Figura 3.11: MEB de marca Vega LMU.

Una primera observación no fue suficiente debido a que no se observaron granos ni bordes de grano, por lo que se decidió realizar un ataque químico durante 30 segundos a una pastilla con una solución de ácido clorhídrico (HCl) en relación de 1:1 en agua destilada. Simultáneamente, a otra pastilla se realizó un ataque químico durante 10 segundos con una solución de ácido fluorhídrico (HF) disolviendo unas gotas en agua destilada. A otra muestra se hizo un tratamiento térmico; el cual consistió en calentar la pastilla durante 10 minutos a una temperatura inferior en 25°C de la temperatura de sinterización, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min y de enfriamiento de 10°C/min.

### 3.5. DETERMINACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DEL COMPUESTO $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$

La caracterización eléctrica del compuesto  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$  se realizó en el Departamento de Electrocerámica del Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC) en Madrid – España. Se colocaron electrodos de plata sobre las caras de una pastilla de  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$  sinterizada a 1000°C.



Entonces, se midió la impedancia compleja  $Z$  a distintas temperaturas, desde temperatura ambiente hasta 500°C; y se registraron los arcos de impedancia correspondientes a las temperaturas de 160°C, 220°C, 400°C y 480°C durante el calentamiento y el enfriamiento de la muestra.

Luego, se analizan los arcos para determinar la conductividad eléctrica del grano, del borde de grano y la total de la cerámica. Posteriormente se calculó la energía de activación del proceso de conducción; para ello, se representa gráficamente la conductividad eléctrica en función del inverso de la temperatura por mil.

### 3.6. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA

Para caracterizar la muestra mediante espectroscopía de reflectancia difusa se utilizó una fibra óptica bifurcada adecuada (QR400-angle-uv-bx) de relación 6:1, mostrada en la figura 3.12.a. Un extremo de la fibra se enfoca a la muestra (figura 3.12.d); y en el otro extremo, una punta se conecta a una fuente de luz (figura 3.12.b), en este caso es de marca Ocean Optics de modelo DT-Mini-GS con rango de medición de 900nm a 200nm. La segunda punta se conecta a un espectrómetro (figura 3.12.c) que en este montaje es de marca Ocean Optics y de modelo HR4000CG-UV-NIR cuyo rango de medición es de 200 nm a 1100 nm con una resolución de 0,1 nm a 0,6 nm.

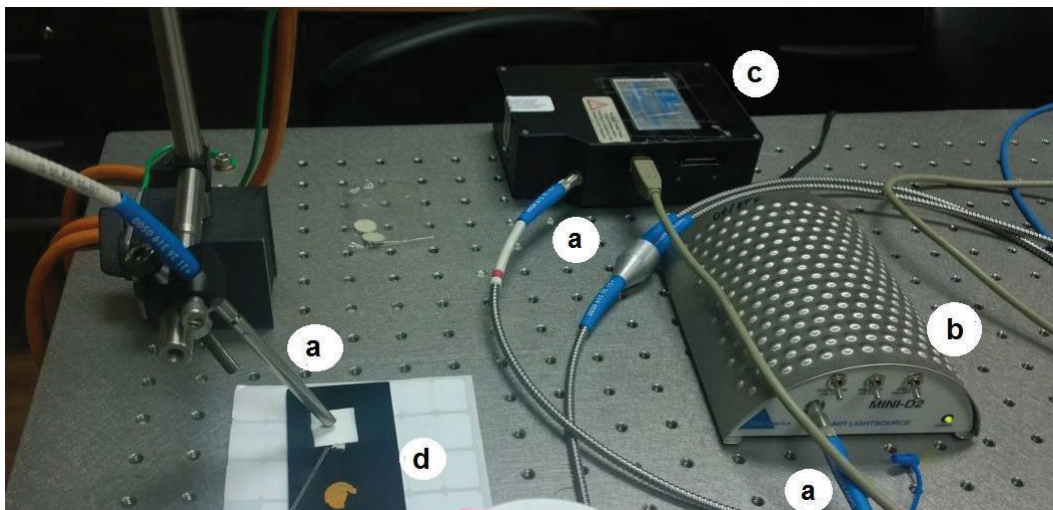


Figura 3.12: Montaje de equipo para espectroscopía de reflectancia difusa

El espectrómetro se conecta a una computadora para la toma y procesamiento de datos con el software SpectraSuite y OriginPro 8.

Una vez realizado el montaje, se hace incidir un haz de luz emitido por la fuente sobre la muestra y la luz re-emitida es recogida por el espectrómetro. Los datos obtenidos son procesados por el software SpectraSuite y OriginPro 8, con el cual se grafican los porcentajes de reflectancia en función de la longitud de onda; también suaviza la curva obtenida y realiza un ajuste polinomial; posteriormente, de este ajuste, se aplica la función de Kubelka-Munk y se grafica ésta en función de la longitud de onda.

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se analizan los resultados de la experimentación realizada y descrita en el capítulo anterior; y se comparan con resultados de estudios similares.

### 4.1. ANÁLISIS MEDIANTE DRX DEL POLVO CALCINADO DE $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$

La figura 4.1 muestra el espectro de difracción de rayos X del polvo calcinado a 800°C. Comparando con la base de datos “Powder Diffraction File-2” (PDF-2) versión 2009, del “International Centre for Diffraction of Data” (ICDD), se observa la presencia de la fase primaria  $\text{BiFeO}_3$  y de las fases secundarias  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_9\text{Ti}_3\text{Fe}_5\text{O}_{27}$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , por lo que, al parecer, sucede la reacción descrita en la ecuación 4.1.

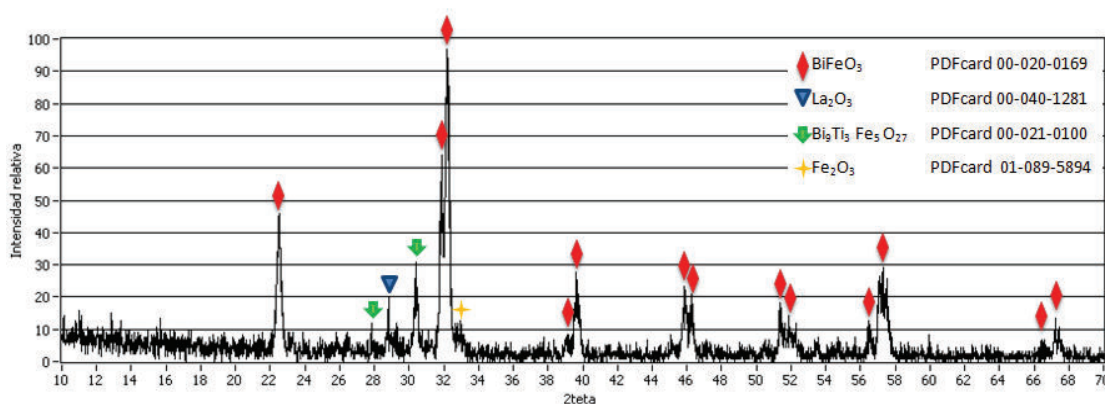
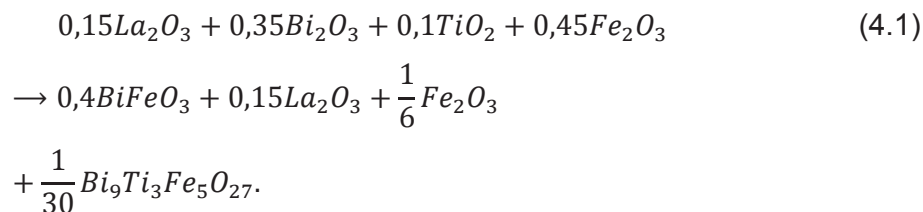


Figura 4.1: Difractograma del polvo calcinado a 800°C.



Por los resultados obtenidos, se decide aumentar la temperatura de calcinación en 50°C, esperando que se realice una mejor reacción de la mezcla.

En la figura 4.2 se presenta el difractograma de rayos X del polvo calcinado a 850°C y, de manera similar se comparó con patrones de la base de datos. Esta vez se visualiza la presencia de la fase primaria  $BiFeO_3$  y de las fases secundarias de  $Bi_9Ti_3Fe_5O_{27}$  y  $Fe_2O_3$ . No hay la presencia de lantano por lo que se podría suponer que el lantano empieza a sustituir al bismuto en el  $BiFeO_3$  y en el  $Bi_9Ti_3Fe_5O_{27}$ . Entonces, en lugar de  $BiFeO_3$  habría  $Bi_{0,7}La_{0,3}FeO_3$  y en lugar de  $Bi_9Ti_3Fe_5O_{27}$  habría  $Bi_9La_{3,86}Ti_3Fe_5O_{27}$ , por lo que se cree que sucede la reacción de la ecuación 4.2.

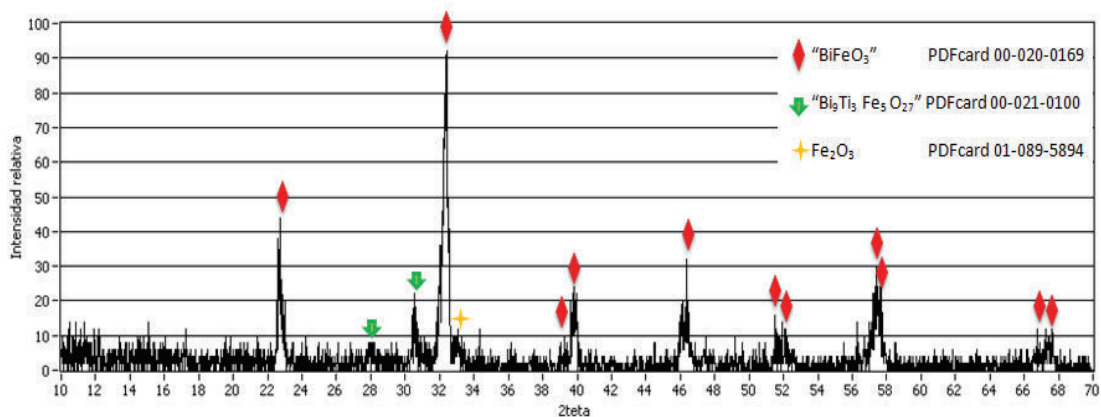
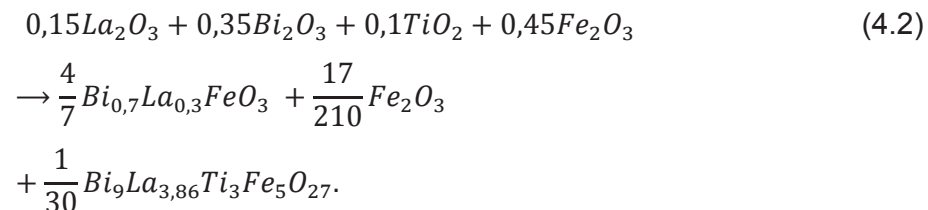


Figura 4.2: Difractograma del polvo calcinado a 850°C.



Por lo tanto, y dado que se siguen observando fases secundarias, se aumenta nuevamente la temperatura de calcinación en 50°C. Al respecto, ciertos artículos se mencionan que si se aumenta a más de 830°C existe la posibilidad de que el  $Bi_2O_3$  se volatilice debido a su punto de fusión [5,6]; pero también se menciona que al dopar el material con lantano se evita la volatilización del óxido de bismuto [5]. Se realiza entonces la calcinación del polvo de la mezcla a 900°C.

En la figura 4.3 se indica el difractograma de rayos X del polvo calcinado a 900°C, donde se distingue la fase “ $\text{BiFeO}_3$ ” y las fases secundarias de: “ $\text{Bi}_9\text{Ti}_3\text{Fe}_5\text{O}_{27}$ ” y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Por ello se cree que sucede lo mismo que cuando se calcina a 850°C, es decir, ocurriría la misma reacción mostrada en la ecuación 4.2, aunque los picos de las fases secundarias se reducen en intensidad.

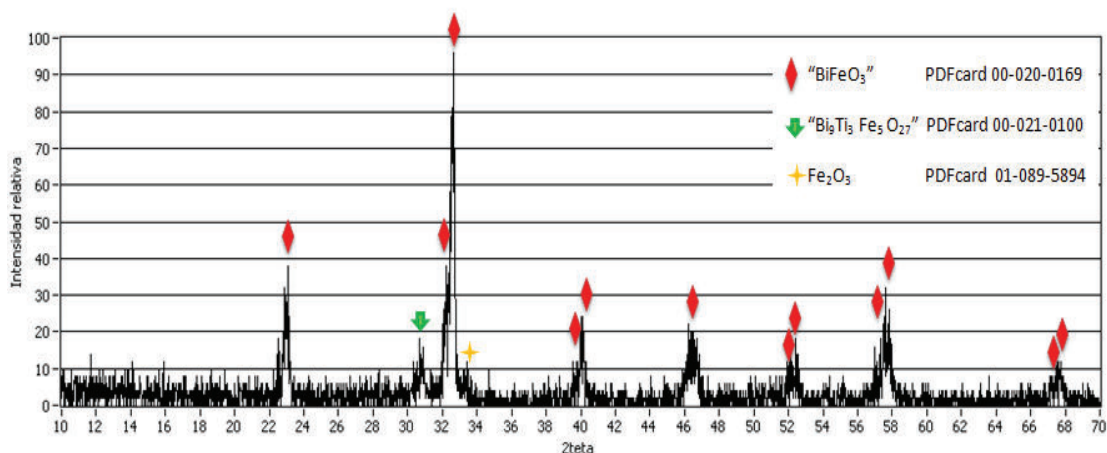


Figura 4.3: Difractograma del polvo calcinado a 900°C.

Con el fin de obtener una sola fase se eleva la temperatura de calcinación en 50°C; es decir, se calcina el polvo a 950°C.

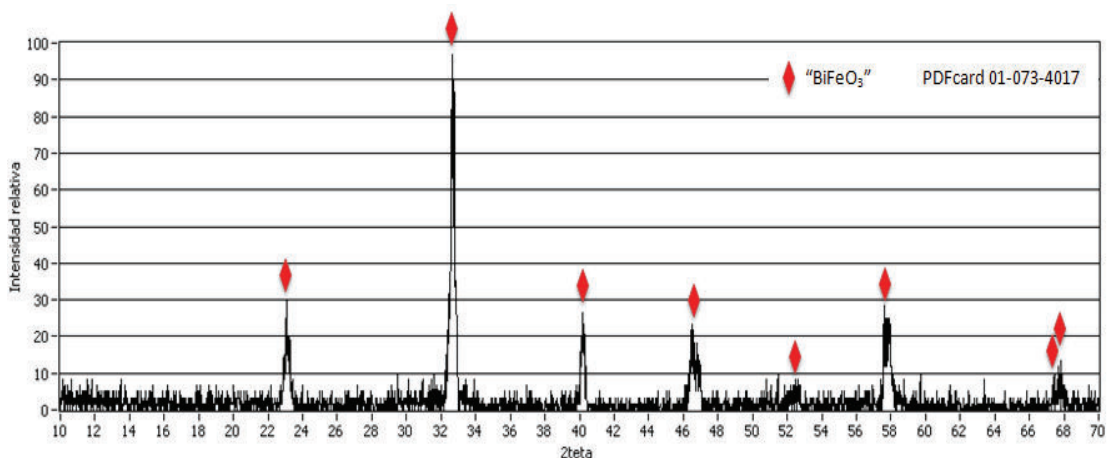
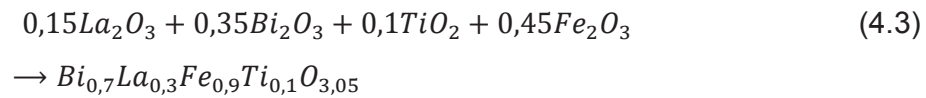


Figura 4.4: Difractograma del polvo calcinado a 950°C.

En la figura 4.4 se presenta el difractograma de rayos X del polvo calcinado a 950°C, donde se observa una sola fase y por comparación con los patrones de la

base de datos, correspondería al difractograma del BFO; además de que el pico perteneciente a la fase del BFO adyacente al de mayor intensidad presente en la figura 4.1 ya no se visualiza. Entonces, se asume que ocurre la reacción de la ecuación 4.3, porque no aparecen fases con lantano y titanio; y dado que no existe un patrón del compuesto  $Bi_{0,7}La_{0,3}Fe_{0,9}Ti_{0,1}O_{3,05}$ , entonces al parecer en las posiciones del bismuto se ubica el lantano y en las posiciones del hierro se ubica el titanio. Además, esto implica que las proporciones de lantano y de titanio no modifican estructuralmente la ferrita de bismuto.



Se puede calcular además el factor de tolerancia con la ecuación 2.2, donde  $R_A$  es el radio iónico de bismuto (1,20 Å, cuando tiene valencia +3) y de lantano (1,15 Å, cuando tiene valencia +3);  $R_O$  es el radio iónico del oxígeno (1,40 Å, cuando tiene valencia -2); y  $R_B$  es el radio iónico del hierro (0,64 Å, cuando tiene valencia +3) y de titanio (0,68 Å, cuando tiene valencia +4) [78] con sus respectivas proporciones; de modo que:

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

$$t = \frac{(0,7 \times 1,20 \text{ \AA} + 0,3 \times 1,15 \text{ \AA}) + 1,40 \text{ \AA}}{\sqrt{2}((0,9 \times 0,64 \text{ \AA} + 0,1 \times 0,68 \text{ \AA}) + 1,40 \text{ \AA})}$$

$$t = 0,89426$$

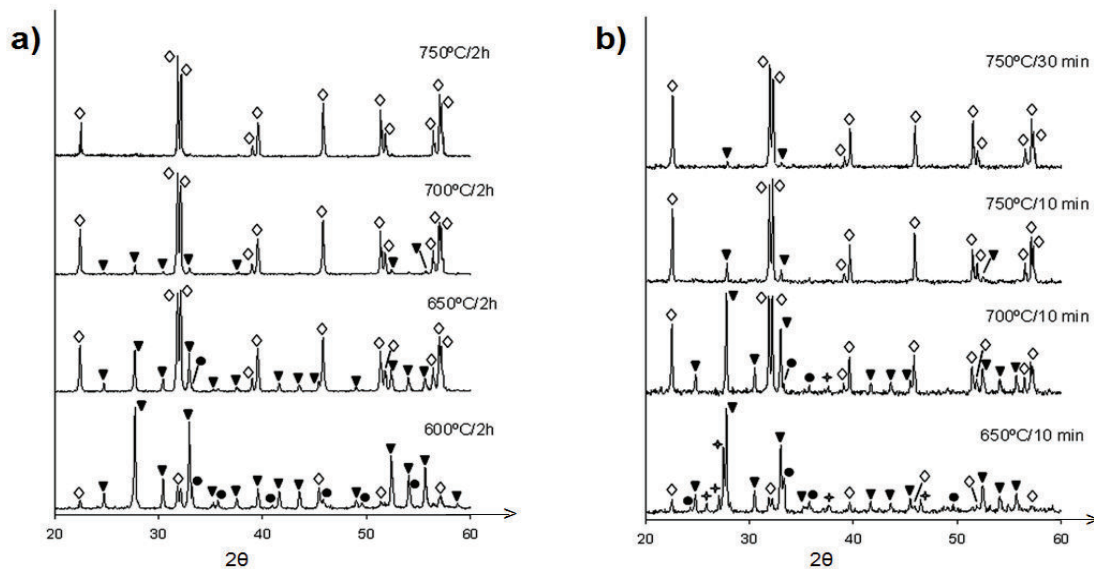
obteniéndose el valor de 0,89426, valor muy cercano al factor de tolerancia de la ferrita de bismuto que es de 0,88; por lo cual se concluye que tiene la misma estructura cristalina.

**Tabla 4.1:** Temperaturas de calcinación de la muestra en polvo y las fases.

Temperatura	Fases observadas según DRX
800°C	BiFeO <sub>3</sub> La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Bi <sub>9</sub> Ti <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>27</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
850°C	“BiFeO <sub>3</sub> ” “Bi <sub>9</sub> Ti <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>27</sub> ” Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
900°C	“BiFeO <sub>3</sub> ” “Bi <sub>9</sub> Ti <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>27</sub> ” Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
950°C	Bi <sub>0,7</sub> La <sub>0,3</sub> Fe <sub>0,9</sub> Ti <sub>0,1</sub> O <sub>3,05</sub>

Todo el procedimiento experimental expuesto anteriormente se resume en la tabla 4.1, donde se coloca en la primera columna la temperatura de calcinación de la muestra, y en la segunda columna se detallan las fases observadas después de cada calcinación.

Comparando estos resultados con los de la figura 4.5 tomada de la referencia [79], donde la fase BiFeO<sub>3</sub> empieza a formarse a temperaturas de 600°C pero no se completa hasta los 750°C, se puede decir que el dopado del BiFeO<sub>3</sub> para formar el compuesto Bi<sub>0,7</sub>La<sub>0,3</sub>Fe<sub>0,9</sub>Ti<sub>0,1</sub>O<sub>3,05</sub>, hace que la temperatura de calcinación se incremente hasta los 950°C.



**Figura 4.5:** Difractogramas de RX de las muestras de BFO calcinadas a distintas temperaturas.

Se identifican los picos de difracción correspondientes a las fases: Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (+), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (•), BiFeO<sub>3</sub> (◊) y Bi<sub>12</sub>(Bi<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>)O<sub>19,5</sub> (▼) [79].

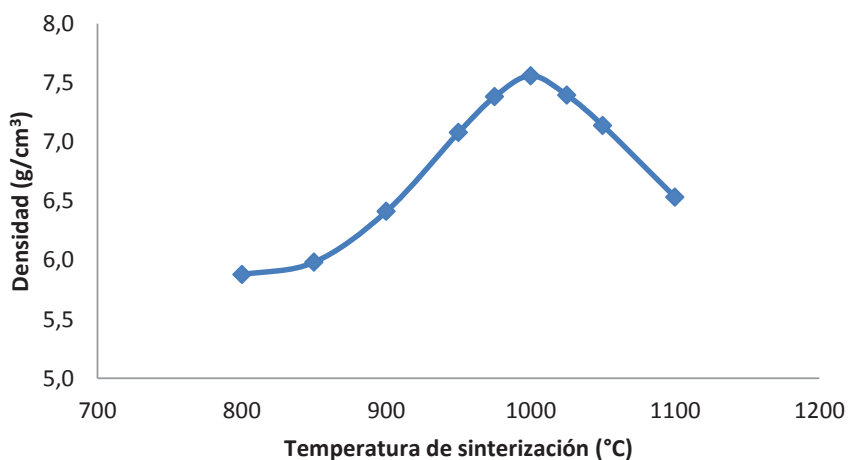
## 4.2. DENSIDAD DE PASTILLAS SINTERIZADAS

Como se describió en el capítulo 3, se conformaron pastillas con el polvo del compuesto  $Bi_{0,7}La_{0,3}Fe_{0,9}Ti_{0,1}O_{3,05}$ , y se sinterizaron a las siguientes temperaturas: 800°C, 850°C, 900°C, 950°C, 975°C, 1000°C, 1025°C, 1050°C y 1100°C.

En la tabla 4.2 se presentan las densidades calculadas mediante el método de Arquímedes. La temperatura del agua al hacer este proceso fue de 22°C, en la que el agua posee la densidad de 0,99786 g/cm<sup>3</sup> [80].

**Tabla 4.2:** Peso real, peso aparente y densidad de las muestras sinterizadas a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Peso en aire (gf)	Peso en agua (gf)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
800	1,3790	1,1448	5,8755
850	1,0819	0,9014	5,9811
900	1,3779	1,1634	6,4100
950	1,3497	1,1594	7,0773
975	1,3535	1,1705	7,3803
1000	1,3520	1,1735	7,5580
1025	1,2924	1,1180	7,3947
1050	1,2244	1,0532	7,1366
1100	1,2947	1,0969	6,5315



**Figura 4.6:** Densidad en función de la temperatura de sinterización.



La figura 4.6 presenta la densidad calculada en función de la temperatura de sinterización. De estos datos se observa que la mayor densidad para el compuesto  $Bi_{0,7}La_{0,3}Fe_{0,9}Ti_{0,1}O_{3,05}$  se obtuvo cuando se sinterizó la pastilla en torno a  $1000^{\circ}C$ , y su valor calculado es de  $7,558 \text{ g/cm}^3$ . Este valor, comparado con el valor de densidad teórica del  $BiFeO_3$ , que es  $8,416 \text{ g/cm}^3$  [81], corresponde a un 89,81% de la densidad teórica del  $BiFeO_3$ . Esta comparación es referencial pues no se conoce la densidad del  $Bi_{0,7}La_{0,3}Fe_{0,9}Ti_{0,1}O_{3,05}$ . Dado que el radio iónico de bismuto cuando tiene valencia +3 es de  $1,20 \text{ \AA}$  y de lantano cuando tiene valencia +3 es de  $1,15 \text{ \AA}$ , al doparse no llena totalmente el vacío producido por la ausencia de bismuto; por otro lado, el radio iónico del hierro cuando tiene valencia +3 es de  $0,64 \text{ \AA}$  y de titanio cuando tiene valencia +4 es de  $0,68 \text{ \AA}$ , en cambio los cationes dopantes necesitarán más espacio para poder acoplarse la red. Podría suponerse entonces que hay una cierta compensación, y que el volumen prácticamente no varía.

A continuación, se hace una estimación de la densidad teórica del compuesto  $Bi_{0,7}La_{0,3}Fe_{0,9}Ti_{0,1}O_{3,05}$ , mediante la ecuación 4.4, y suponiendo que la estructura cristalina del compuesto dopado casi no varía en volumen con respecto a la ferrita de bismuto sin dopar, y cuyo valor es de  $62,19 \text{ \AA}^3$  que se obtuvo en el PDF-card 01-073-4017 correspondiente a la ferrita de bismuto, se tiene:

$$\rho = \frac{\sum \text{átomos} \text{ masas}}{\text{Volumen celda}} \quad (4.4)$$

$$\rho = \frac{(0,7 \times 208,98 + 0,3 \times 138,91 + 0,9 \times 55,847 + 0,1 \times 47,90 + 3,05 \times 15,999) \text{ g/mol}}{62,19 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \times 6,023 \times 10^{23} \text{ átomos/mol}}$$

$$\rho = 7,7905 \text{ g/cm}^3$$

Comparando este último valor con el obtenido experimentalmente que es de  $7,558 \text{ g/cm}^3$ , se observa que el valor de la densidad experimental alcanza un 97,02% del valor estimado de la densidad teórica.

### 4.3. MICROESTRUCTURA DE LAS MUESTRAS SINTERIZADAS A 1000°C

En la figura 4.7 se observa una fotografía tomada por MEB a 5000 aumentos de una pastilla de  $Bi_{0,7}La_{0,3}Fe_{0,9}Ti_{0,1}O_{3,05}$  con tratamiento térmico. De dicha fotografía se midieron el diámetro de 300 granos escogidos al azar y los resultados aparecen en la tabla 4.3. También se anotan las frecuencias respectivas a cada clase. El valor promedio de los granos es  $\bar{x} = 0,847\mu m$ , y el valor de desviación estándar es  $\sigma = 0,272\mu m$ . Por lo tanto, la mayoría de granos posee una medida entre  $0,575\mu m$  y  $1,120\mu m$ .

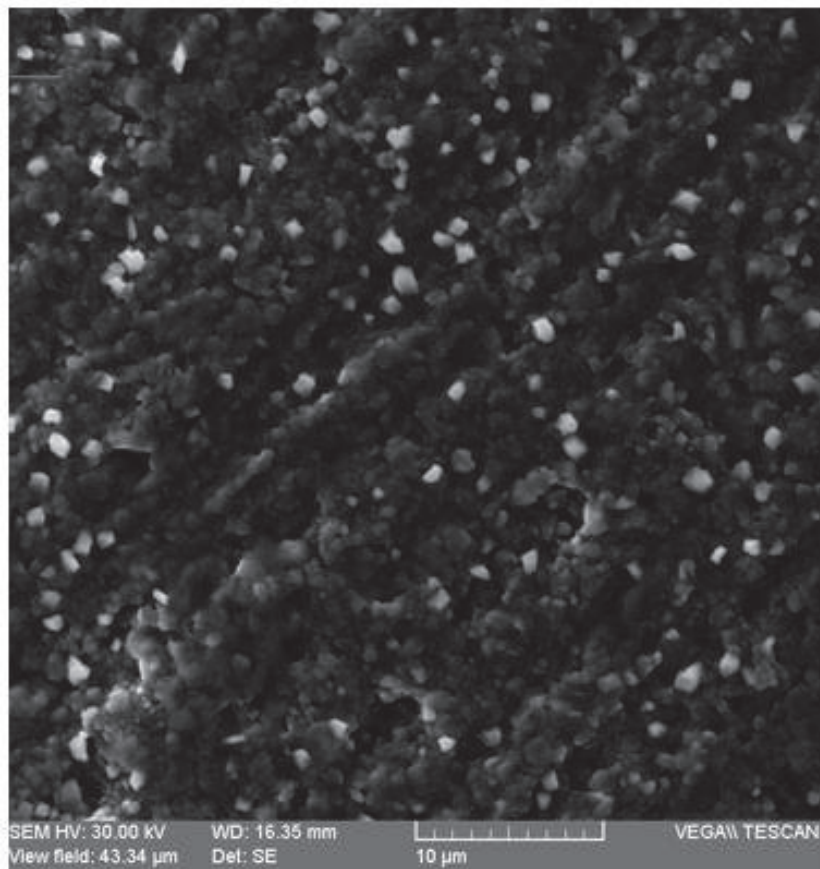
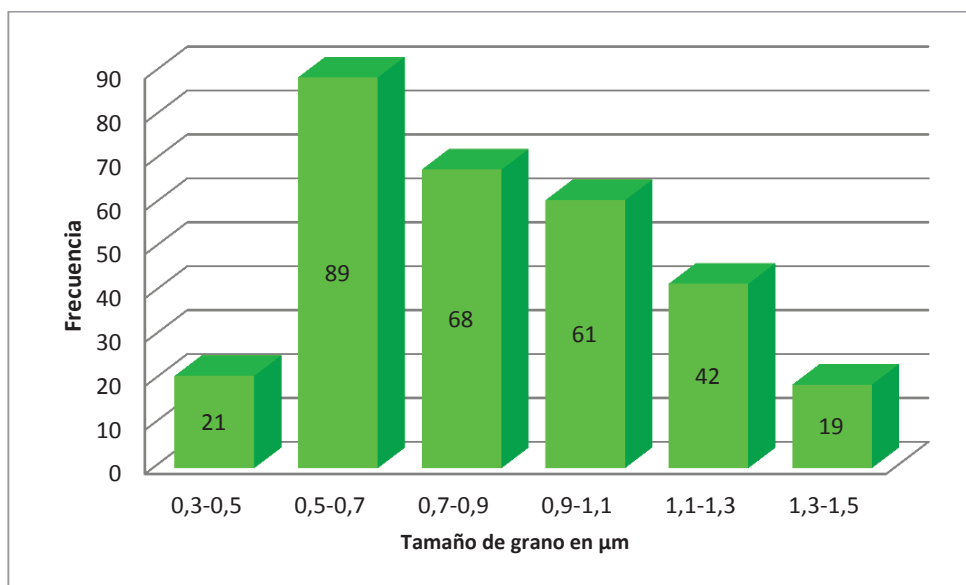


Figura 4.7: Fotografía tomada por MEB de una pastilla con tratamiento térmico.

**Tabla 4.3:** Tamaño de grano ( $\mu\text{m}$ ), Frecuencias (F, %F, FA y %FA) de 300 granos tomados al azar de la pastilla de  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$  con tratamiento térmico.

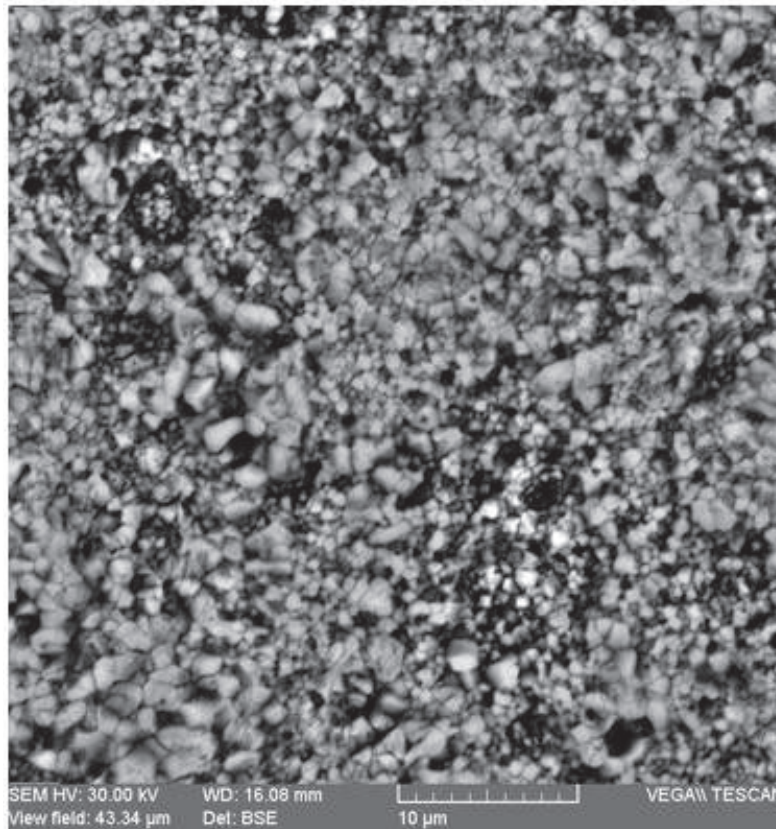
$\mu\text{m}$	F	%F	FA	%FA
0,3-0,5	21	7%	21	7%
0,5-0,7	89	30%	110	37%
0,7-0,9	68	23%	178	59%
0,9-1,1	61	20%	239	80%
1,1-1,3	42	14%	281	94%
1,3-1,5	19	6%	300	100%
TOTAL	300	100%		

En la figura 4.8 se presentan las frecuencias de los diámetros de los granos de la pastilla tratada térmicamente, y se observa que la moda del tamaño de grano se encuentra entre 0,5  $\mu\text{m}$  a 0,7  $\mu\text{m}$ .



**Figura 4.8:** Frecuencia en función de tamaño de grano en  $\mu\text{m}$ , de la muestra sinterizada a 1000°C y con tratamiento térmico.

En la figura 4.9 se observa una fotografía de una pastilla de  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$  sinterizada a 1000°C y con tratamiento químico de HCl por 20 segundos. De la misma manera, se tomaron 300 granos al azar y se midieron sus diámetros, los resultados se presentan en la tabla 4.4. También se anotan valores de las frecuencias respectivas de cada clase. El valor promedio del tamaño de grano es  $\bar{x} = 0,535\mu\text{m}$ , y la desviación estándar es  $\sigma = 0,222\mu\text{m}$ . Por lo tanto, la mayoría de granos posee una medida de tamaño de grano entre 0,313 $\mu\text{m}$  y 0,757 $\mu\text{m}$ .



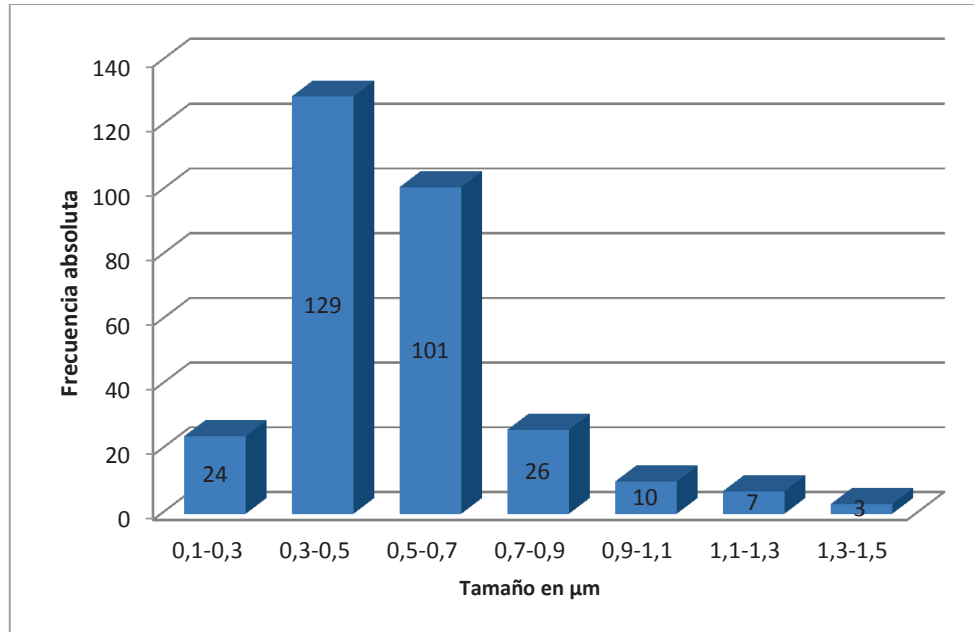
**Figura 4.9:** Fotografía tomada por MEB de una pastilla con ataque químico de HCl durante 20s.

**Tabla 4.4:** Tamaño de granos ( $\mu\text{m}$ ), Frecuencias (F, %F, FA y %FA) de 300 granos tomados al azar de la pastilla de  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$  con ataque químico de HCl por 20s.

Mm	F	%F	FA	%FA
0,1-0,3	24	8%	39	12%
0,3-0,5	129	43%	168	53%
0,5-0,7	101	34%	269	85%
0,7-0,9	26	9%	295	94%
0,9-1,1	10	3%	305	97%
1,1-1,3	7	2%	312	99%
1,3-1,5	3	1%	315	100%
	300	100%		

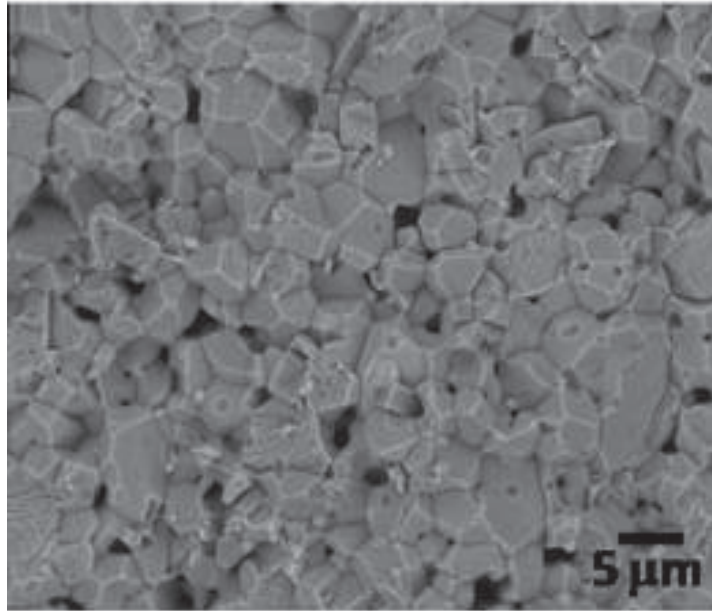
En la figura 4.10 se presentan las frecuencias de los granos de la pastilla con tratamiento químico de HCl, y se observa que la moda de los granos se encuentra entre  $0,3 \mu\text{m}$  a  $0,5 \mu\text{m}$ . Es decir, para la pastilla tratada térmicamente los granos son un poco más grandes que para la pastilla que se somete a ataque químico

con HCl. La posible razón es que al emplear ataque químico se pueden disolver los bordes de los granos, haciéndolos más pequeños.



**Figura 4.10:** Frecuencia en función de tamaño de grano en  $\mu\text{m}$ , de la muestra sinterizada a  $1000^{\circ}\text{C}$  y con ataque químico con HCl.

La figura 4.11 es una fotografía obtenida por MEB de BFO tomado de la referencia [81] en la cual se observa su morfología en una superficie agrietada, y cuyos tamaños de grano varían desde diámetros menores que  $1 \mu\text{m}$  hasta diámetros mayores que  $5 \mu\text{m}$ . Comparadas con el compuesto en estudio, donde se obtuvo tamaño de diámetros inferiores a los de BFO, se puede decir que es por los tratamientos realizados, previa compactación y posterior sinterización, descritos previamente.



**Figura 4.11:** Fotografía obtenida por MEB de  $\text{BFO}_3$  correspondiente la superficie agrietada [81].

#### **4.4. ANÁLISIS QUÍMICO DE LAS MUESTRAS SINTERIZADAS A 1000°C**

En la figura 4.12 se observa el espectro de EDS de una pastilla sinterizada a 1000°C del compuesto de  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$ , con tratamiento químico con HCl por 20s. Se observan picos bien definidos de bismuto, hierro, lantano, titanio y oxígeno, lo que quiere decir que la muestra presenta los elementos utilizados en el proceso. Este resultado y el difractograma de la figura 4.4 permiten concluir que efectivamente la ferrita de bismuto se dopó con lantano y titanio sin afectar a su estructura.

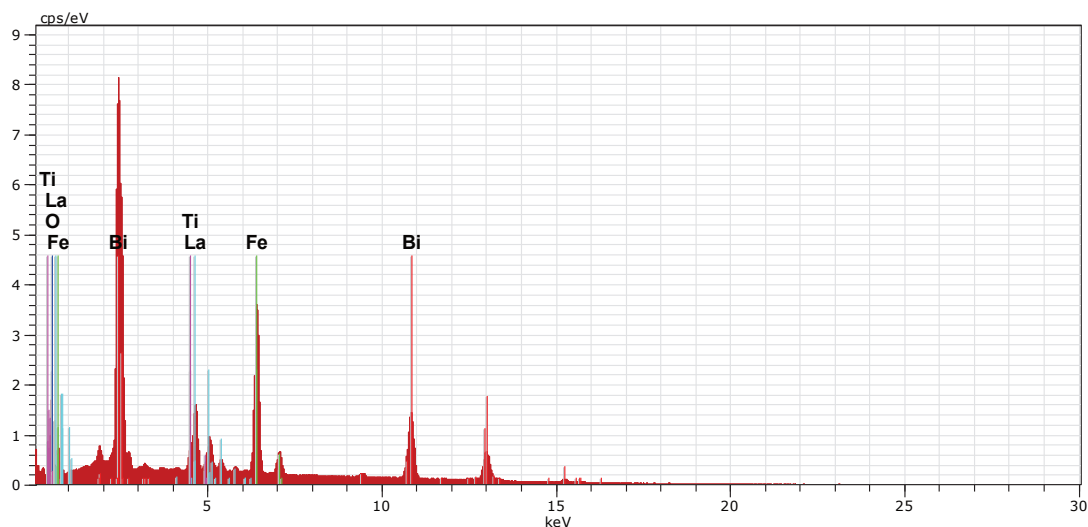


Figura 4.12: Espectro EDS de una región de una pastilla de  $\text{Bi}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{3.05}$  sinterizada a  $1000^\circ\text{C}$ .

La tabla 4.5 presenta los valores de las concentraciones atómicas y en peso de los elementos encontrados en la pastilla, además del error en el análisis semicuantitativo. Sin embargo, con estos datos no se puede determinar con precisión la relación molar entre los elementos, pues sólo se realiza un análisis en un punto de la muestra [67].

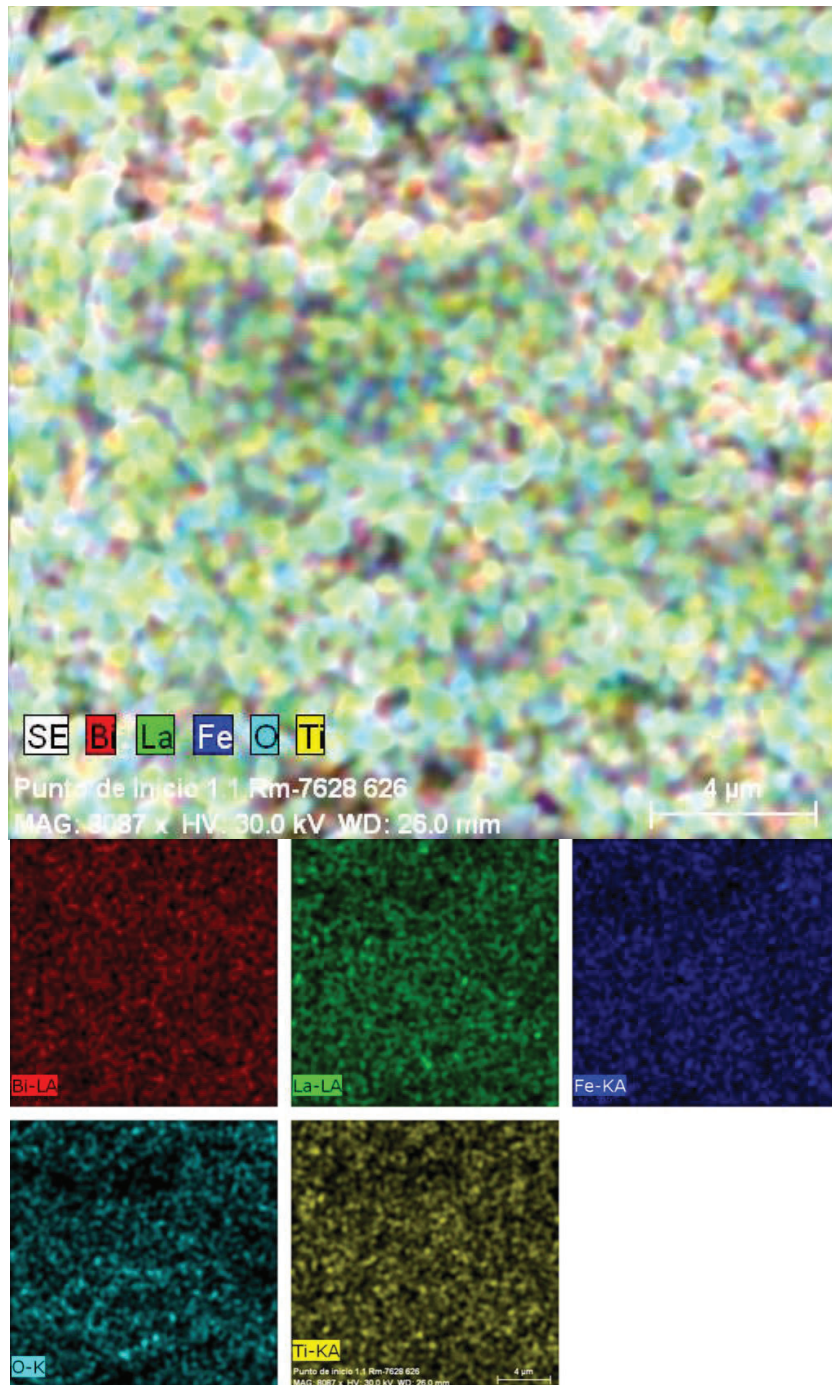
**Tabla 4.5:** Valores de las concentraciones de los elementos presentes en una región de una pastilla de  $\text{Bi}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{3.05}$

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error
Bi	83	L-series	48.39	56.02	16.70	1.2
Fe	26	K-series	14.84	17.17	19.16	0.4
O	8	K-series	12.82	14.84	57.78	1.7
La	57	L-series	9.33	10.81	4.85	0.3
Ti	22	K-series	1.00	1.16	1.51	0.1
Total:			86.39	100.00	100.00	

En la figura 4.13 se muestra un mapa de abundancia de los elementos químicos presentes en una región de la muestra, donde se pueden visualizar los diferentes elementos. Para ello, el equipo asigna un color diferente para cada elemento químico presente, en este caso rojo para el bismuto, verde para el lantano, azul para el hierro, amarillo para el titanio y turquesa para el oxígeno. Se observa que todos los elementos están dispersos por tal zona de la muestra, y una gran abundancia de lantano en el mapa, y como en los valores de concentración se



determina a tan sólo 10,81% de concentración de lantano, se puede decir que se tiene un compuesto heterogéneo, es decir, en esa región de la muestra habría gran concentración de lantano.



**Figura 4.13:** Mapa de abundancia de los elementos químicos en una región de una pastilla de  $\text{Bi}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{3.05}$  sinterizada a 1000°C.



## 4.5. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DEL COMPUESTO $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$

Se efectuaron mediciones de conductividad eléctrica en una pastilla sinterizada a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  de  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$ , en el intervalo de temperatura entre  $150\text{ }^\circ\text{C}$  y  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Estas mediciones, como se indica en la parte experimental, se realizaron mediante la técnica de Espectroscopía de Impedancia Compleja, midiendo simultáneamente las partes real e imaginaria de la impedancia a diferentes frecuencias del campo aplicado. Los arcos de impedancia compleja se elaboraron graficando el negativo del valor de la parte imaginaria ( $Z''$ ) en función del valor de la parte real ( $Z'$ ).

### 4.5.1 ARCOS DE IMPEDANCIA COMPLEJA

Los datos de impedancia compleja obtenidos se presentan en los diagramas de Nyquist de las figuras 4.14 a 4.17, donde se muestran las curvas experimentales de impedancia compleja tomadas a las temperaturas de  $160\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $220\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $400\text{ }^\circ\text{C}$  y  $480\text{ }^\circ\text{C}$  de la muestra antes mencionada. Se observa que al ir aumentando la temperatura ocurren distintos fenómenos, definiéndose en el plano complejo las diferentes fases del material a medida que aumenta la temperatura.

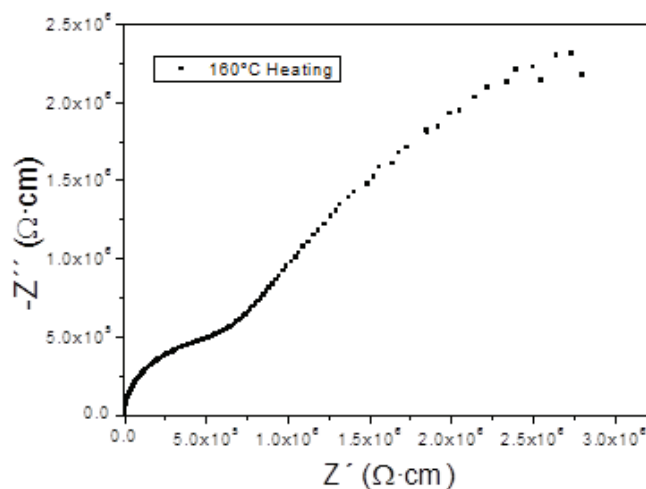


Figura 4.14: Arco de impedancia a la temperatura de  $160\text{ }^\circ\text{C}$ .

En la figura 4.14 se observa el arco de impedancia correspondiente a la temperatura de 160 °C, donde se resuelve con claridad el arco correspondiente al grano, sin definirse completamente el correspondiente al borde del grano.

En la figura 4.15 se puede observar que a la temperatura de 220 °C, existe superposición de los arcos de impedancia del grano y del borde de grano, de acuerdo con lo expuesto en el epígrafe 2.8.3.

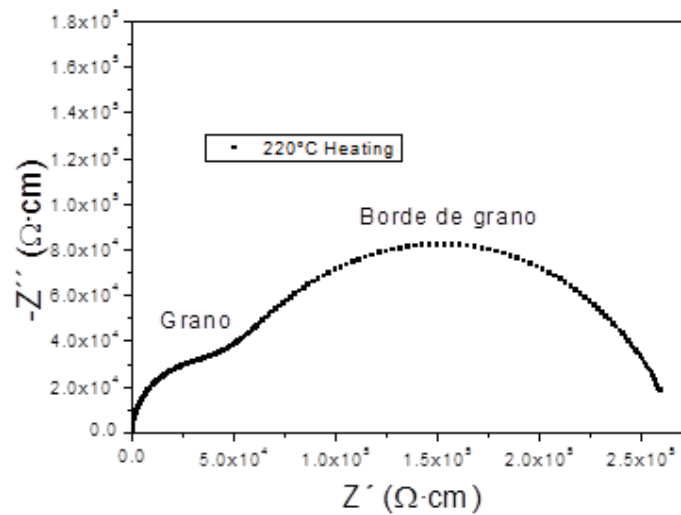


Figura 4.15: Arco de impedancia a la temperatura de 220°C.

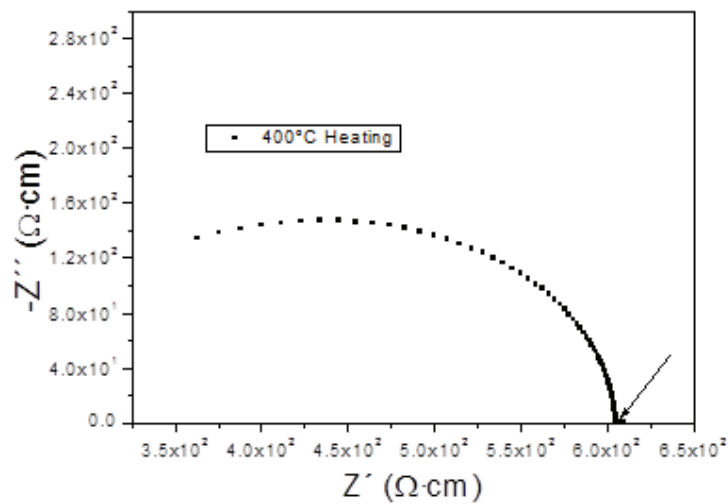


Figura 4.16: Arco de impedancia a la temperatura de 400°C.

Cuando se aumenta la temperatura hasta 400 °C (Figura 4.16) el arco de impedancia del grano tiende a desaparecer y se observa un arco que principalmente corresponde al borde de grano. De acuerdo con lo expuesto en el epígrafe 2.8.3, para esta temperatura la fase del borde del grano es la que rige la impedancia del material, por lo cual entonces el arco correspondiente a la fase del grano tiende a desaparecer.

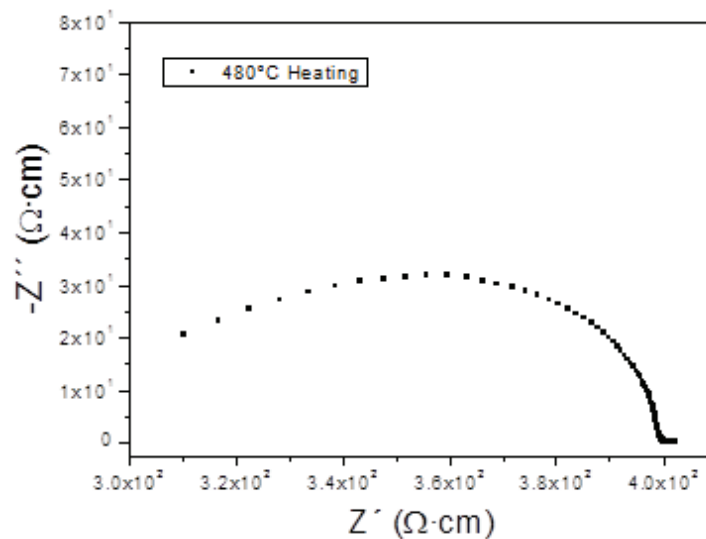


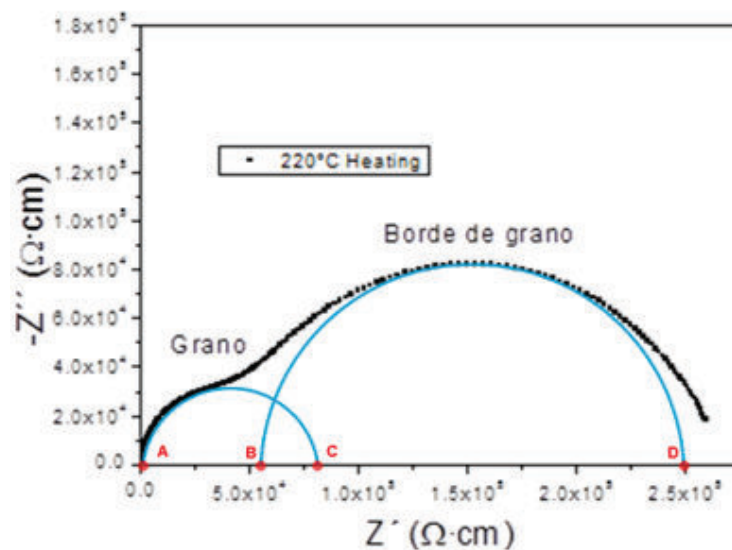
Figura 4.17: Arco de impedancia a la temperatura de 480°C.

En la figura 4.17, correspondiente a la temperatura de 480 °C, se observa un arco deformado probablemente debido a la contribución de la impedancia de una cierta señal inductora producida por el hierro debido a las propiedades ferromagnéticas del mismo, pues en presencia de un campo eléctrico variable se producirá una inducción electromagnética. Debido a este fenómeno de inducción que se produce en el compuesto, el cálculo de la conductividad del borde de grano se dificulta a altas temperaturas, como se verá más adelante.

#### 4.5.2 DEPENDENCIA DE LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA CON LA TEMPERATURA

En la Figura 4.18 se presentan nuevamente los datos de impedancia tomados a la temperatura de 220°C al ir variando la frecuencia, representados por los puntos

de color negro. A estos datos se les hace un ajuste con semicírculos, que en el gráfico se presentan de color azul, donde se distinguen los arcos de impedancia del grano (a altas frecuencias) y del borde de grano (a medianas frecuencias). La resistencia para cada una de las fases se obtiene directamente de la intercepción de estos arcos con el eje de las abscisas o  $Z'$ . Las intersecciones se encuentran marcadas de color rojo y corresponden a los puntos A, B, C y D, por lo que los valores de resistencia están dados por:  $R_{grano} = \overline{AC}$  y  $R_{borde\ de\ grano} = \overline{CD}$ . Con los valores de resistencias y con las dimensiones de la muestra se obtiene la resistividad en cada caso. Al sacar las inversas de las resistividades se obtienen las conductividades para cada fase de la muestra, a las diferentes temperaturas.



**Figura 4.18:** Arcos de impedancias a la temperatura de 220°C, indicando los cortes con el eje real.

En la figura 4.19 se grafica el logaritmo de la conductividad en función del inverso de la temperatura para la fase del grano, donde se observa que la conductividad crece a medida que se aumenta la temperatura, lo que indica que la conducción eléctrica es por iones. Al hacer el ajuste de los datos calculados, se obtiene una recta, por lo que presenta un comportamiento de tipo Arrhenius. Con dicho ajuste se pueden obtener los valores correspondientes de la energía de activación que, en este caso, para el calentamiento es de 0,33eV mientras que para el

enfriamiento es de 0,35eV. Se observa que no hay mucha diferencia entre los datos de calentamiento y enfriamiento.

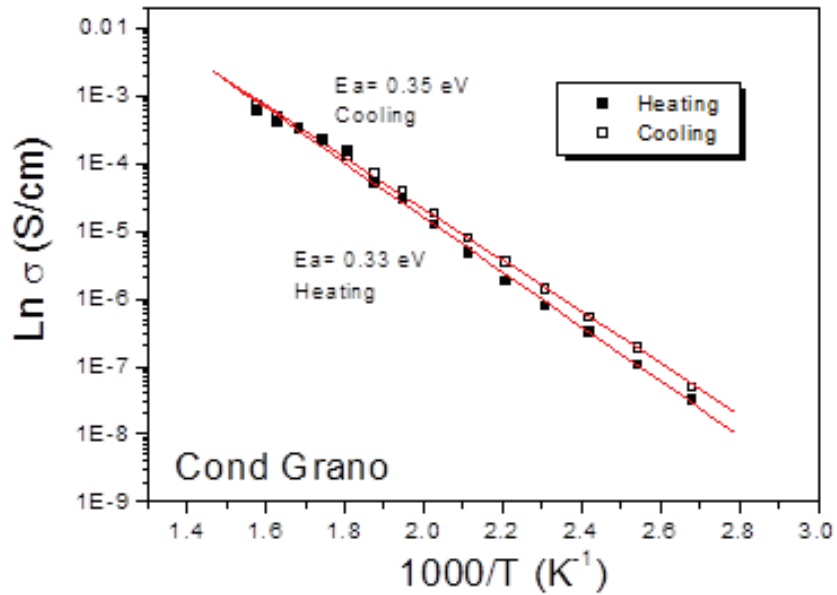


Figura 4.19: Conductividad frente a la temperatura del grano.

En la figura 4.20 se observa la gráfica del logaritmo de la conductividad en función del inverso de la temperatura del borde de grano; observándose de derecha a izquierda, un comportamiento lineal similar al descrito anteriormente, por lo que también presenta un comportamiento tipo Arrhenius, cuyo valor calculado de energía activación es de 0,49eV cuando se calienta la muestra mientras que cuando se enfría es de 0,47eV. Alrededor de los 300°C (marcado línea azul) cambia el comportamiento y los datos del logaritmo de la conductividad en función del inverso de la temperatura no son lineales por lo que no presenta un comportamiento tipo Arrhenius, producto quizá de los problemas de inductancia explicados anteriormente.

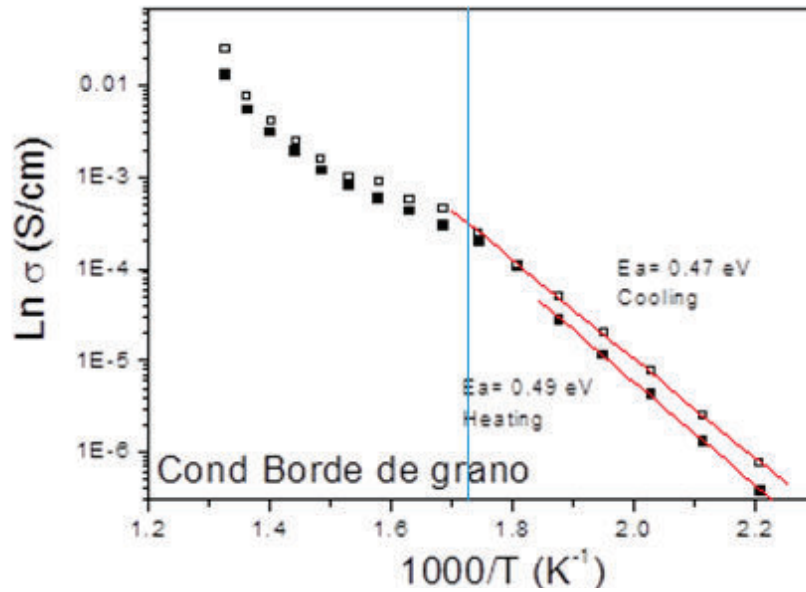


Figura 4.20: Conductividad frente a la temperatura del borde de grano.

En la figura 4.21 se comparan conductividades del grano y del borde de grano. Se observa una diferencia entre éstas, siendo el borde de grano el más resistivo, por lo que determinaría la conductividad total del material. Además, se ve el cambio de comportamiento alrededor de los 300 °C que se ha explicado ya anteriormente.

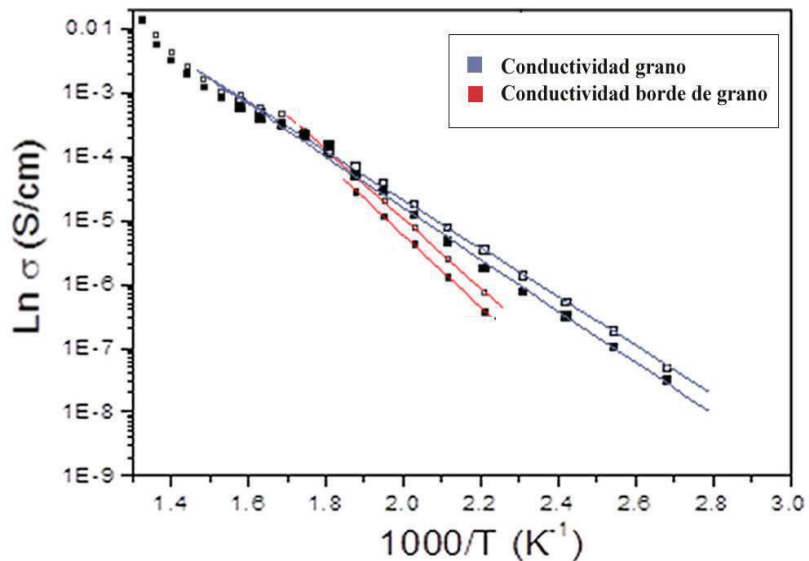


Figura 4.21: Comparación de los valores de conductividad del grano y del borde de grano.

En la figura 4.22 se muestran las medidas en calentamiento y en enfriamiento de la conductividad total de la muestra. Se observa que el logaritmo natural de la

conductividad en función del inverso de la temperatura, de manera general presenta un comportamiento lineal con un cambio de pendiente en torno a la temperatura de 300 °C. Se puede decir entonces que la conductividad tiene un comportamiento tipo Arrhenius. Además, puesto que la conductividad crece con la temperatura, se concluye que la conducción se realiza por iones. Utilizando la ecuación 2.5 se calcula la energía de activación. A bajas temperaturas, la energía de activación es de 0,50 eV cuando se calienta la muestra, mientras que cuando se enfría es de 0,44 eV. A altas temperaturas, la energía de activación es de 0,26eV mientras se calienta la muestra y una energía de activación de 0,24 eV cuando se enfría la muestra. El cambio de pendiente, es decir, de la energía de activación que ocurre alrededor de los 300 °C se cree que se debe a un cambio del comportamiento magnético del material. Esto se explica en detalle posteriormente, al comparar este resultado con la conductividad de la ferrita de bismuto.

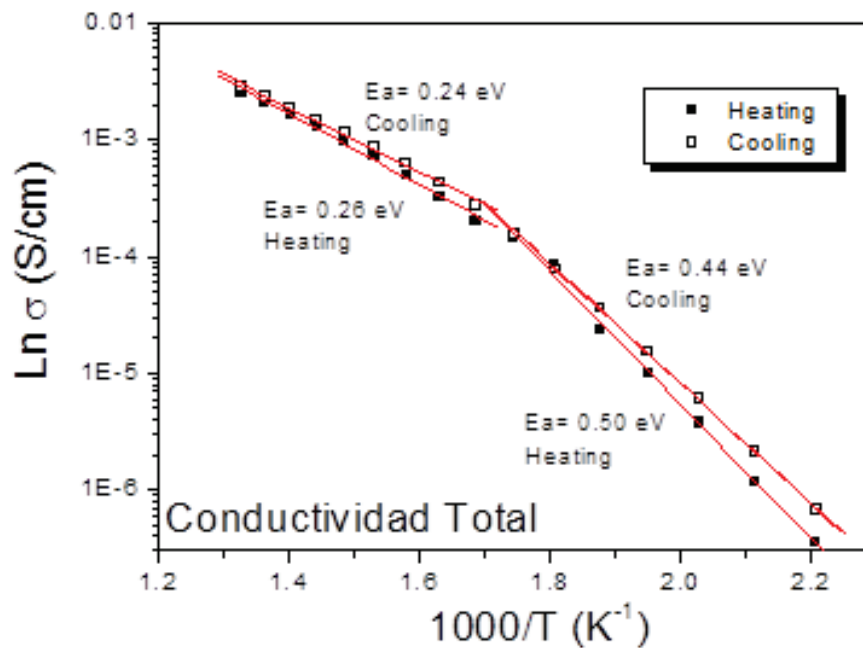


Figura 4.22: Conductividad total frente al inverso de la temperatura.

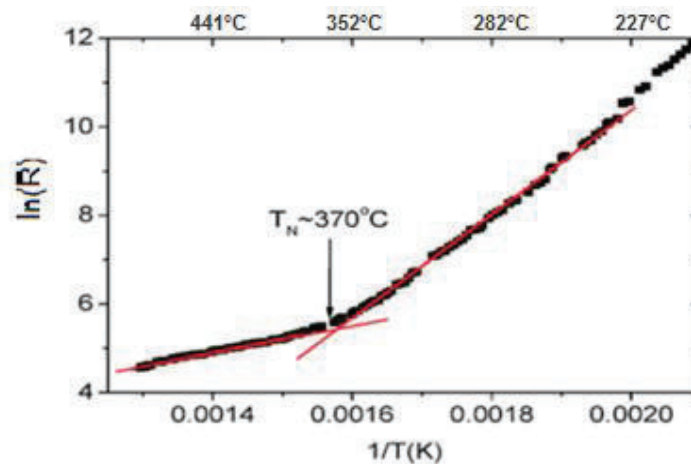
Los valores de la energía de activación se resumen en la tabla 4.6.

**Tabla 4.6.** Energía de activación calculada a partir de la ecuación de Arrhenius.

Fase	Energía de Activación (eV)	
	Calentamiento	Enfriamiento
Grano	0,33	0,35
Borde de Grano	0,49	0,47
Total	> 300°C	0,26
	< 300°C	0,50

A continuación se comparan los resultados del presente trabajo con datos de conductividad del  $BiFeO_3$ .

En la figura 4.23 se presenta el comportamiento del logaritmo de la resistividad en función del inverso de la temperatura del compuesto  $BiFeO_3$  [48, 51]. Como se muestra en la figura, la resistividad de este compuesto también sigue la ecuación de Arrhenius con un cambio de pendiente en la temperatura  $T_N = 370^\circ C$ . A bajas temperaturas la energía de activación es de 1.3 eV y a altas temperaturas es de 0.6 eV [51]. La explicación del cambio de pendiente reside en que, a la temperatura de  $370^\circ C$ , en el  $BiFeO_3$  tiene lugar una transición de fase antiferromagnética-paramagnética, y dicha temperatura es la de Néel. Entonces, de lo que se observa en la Figura 4.22, se puede concluir que el compuesto  $Bi_{0,7}La_{0,3}Fe_{0,9}Ti_{0,1}O_{3,05}$  sintetizado en este trabajo, al parecer es también antiferromagnético con una temperatura de Néel de  $300^\circ C$  aproximadamente, es decir, tal transición de fase ocurre a una temperatura menor que en el  $BiFeO_3$ .



**Figura 4.23.** Resistividad total frente a la temperatura de  $BiFeO_3$  [51].



También se observa que la energía de activación del compuesto  $Bi_{0,7}La_{0,3}Fe_{0,9}Ti_{0,1}O_{3,05}$  se reduce respecto a la del  $BiFeO_3$  de la siguiente manera: para temperaturas mayores que la de Néel, tiene un valor de 0,26 eV frente a los 0,6 eV del  $BiFeO_3$ ; para temperaturas inferiores a la de Néel tiene un valor de energía de activación de 0,50 eV frente a los 1,3 eV del  $BiFeO_3$  [46]. Por lo tanto, se concluye que el compuesto  $Bi_{0,7}La_{0,3}Fe_{0,9}Ti_{0,1}O_{3,05}$  presenta una energía de activación menor que la del  $BiFeO_3$ .

Para que disminuya la conductividad del compuesto aquí sintetizado con respecto al  $BiFeO_3$ , de acuerdo con la ecuación de Arrhenius, se requieren dos condiciones: la primera es que debe presentar una energía de activación mayor, y la segunda es que debe presentar una constante  $\sigma_0$  inferior. La primera condición no se cumple en este caso, de acuerdo con lo analizado anteriormente. Sin embargo en otros estudios se ha demostrado que pese a que disminuye la energía de activación se ha logrado disminuir la conductividad [82] debido a la disminución de la constante  $\sigma_0$ . A continuación se pasará a calcular esta constante. Para esto basta con determinar el logaritmo natural de esta constante para ambos compuestos; de la ecuación 2.5 se obtiene:

$$\ln(\sigma_0) = \ln(\sigma T) + \frac{E_a}{kT}$$

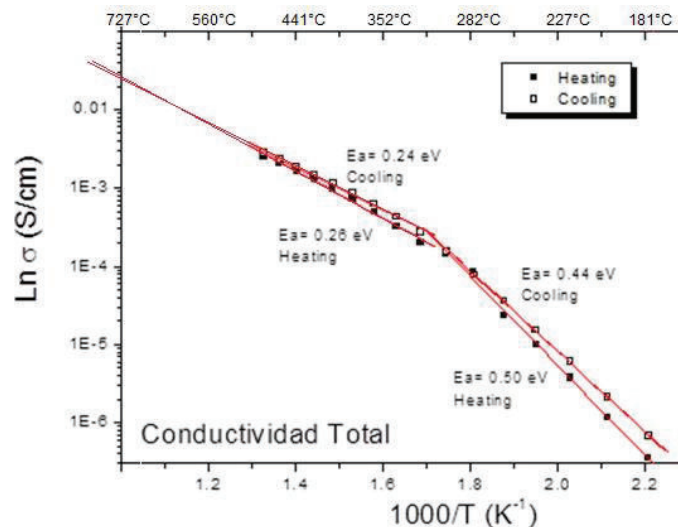


Figura 4.24: Extrapolación de la figura 4.22

Para el  $Bi_{0,7}La_{0,3}Fe_{0,9}Ti_{0,1}O_{3,05}$  se extrapola a altas temperaturas la figura 4.22, como se indica en la figura 4.24, y se considera el valor de la conductividad a los  $750^{\circ}\text{C}$ , que es igual a  $0,028\text{ S/cm}$ . Se tiene entonces:

$$\ln(\sigma_0) = \ln(0,028 \times 10^{23,15}) + \frac{0,26\text{eV}}{8,62 \times 10^{-5}\text{eV/K} \times 10^{23,15}\text{K}}$$

$$\ln(\sigma_0) = 6,30$$

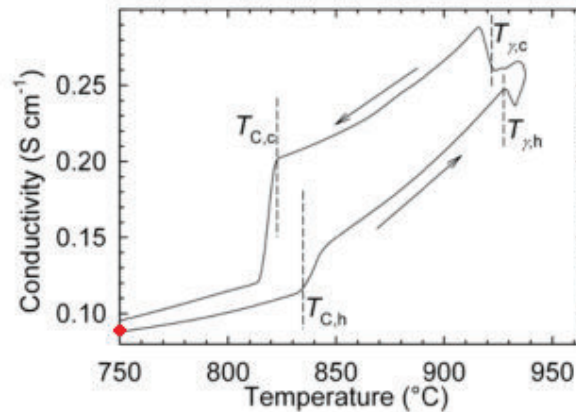


Figura 4.25: Conductividad de  $BiFeO_3$  a altas temperaturas [83].

Para el caso del compuesto  $BiFeO_3$  se debe conocer algún valor de conductividad. La figura 4.25 presenta la conductividad de este material tomada de la referencia [83]. De allí se puede obtener la conductividad a la temperatura de  $750^{\circ}\text{C}$ , punto marcado con color rojo, y considerando una energía de activación de  $0,6\text{ eV}$ , se obtiene para el  $BiFeO_3$ :

$$\ln(\sigma_0) = \ln(0,09 \times 10^{23,15}) + \frac{0,6\text{eV}}{8,62 \times 10^{-5}\text{eV/K} \times 10^{23,15}\text{K}}$$

$$\ln(\sigma_0) = 11,32$$

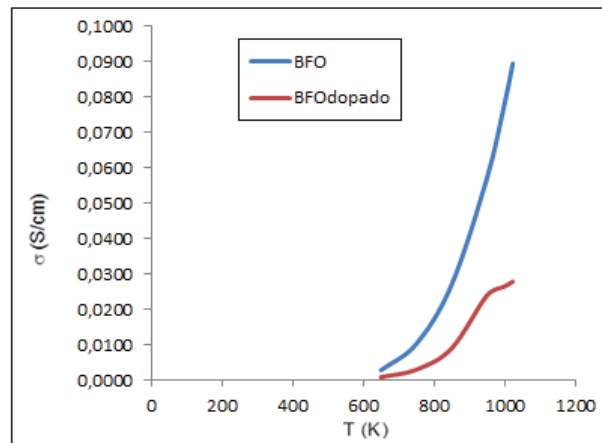
De manera que el factor pre-exponencial del compuesto  $Bi_{0,7}La_{0,3}Fe_{0,9}Ti_{0,1}O_{3,05}$  es menor que el valor del factor pre-exponencial del compuesto  $BiFeO_3$ .

Los valores de conductividad del  $\text{BiFeO}_3$  y del  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$  a  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , además de los valores de energía de activación en calentamiento para dicha temperatura y el logaritmo de las constantes  $\sigma_0$  se anotan en la tabla 4.7. Allí se observa que para el compuesto dopado baja la constante  $\sigma_0$  con respecto a  $\text{BiFeO}_3$ , por lo que presenta un valor menor de conductividad, pese a que presenta una energía de activación menor.

**Tabla 4.7.** Conductividad de  $\text{BiFeO}_3$  y de  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$  a los  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , con su Energía de activación y constante pre-exponencial.

Compuesto	$E_a$ (eV)	$\ln(\sigma_0)$	$\sigma$ (S/cm)
$\text{BiFeO}_3$	0,6	11,32	0,090
$\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$	0,26	6,30	0,028

Con los valores de  $\sigma_0$  y de  $E_a$  se puede calcular la conductividad de cada material en el intervalo de temperaturas mayores que la de Néel del  $\text{BiFeO}_3$ , que está en torno a  $370\text{ }^\circ\text{C}$ , y comparar los resultados. Esto se realiza en la Fig. 4.26.



**Figura 4.26:** Comparación de conductividades entre  $\text{BiFeO}_3$  y  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$  después de la temperatura de Néel

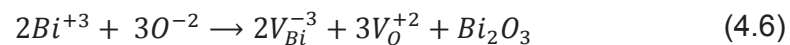
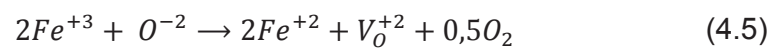
Este comportamiento también se puede observar en un estudio donde sobre el compuesto BFO dopado con calcio [81]. La tabla 4.8 resume los resultados, y se observa que si bien baja la energía de activación del compuesto dopado, también baja la conductividad respecto al BFO, que está en el orden de  $10^{-2}$  eV.

**Tabla 4. 8.** Conductividad y energía de activación para  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-y}$  [81]

Compuesto	$\sigma$ (S/cm)	$\sigma$ (S/cm)	$E_a$ (eV)	$E_a$ (eV)
	600 °C	800 °C	<600 °C	680°C≤T≤800°C
$\text{Bi}_{0,60}\text{Ca}_{0,40}\text{FeO}_{2,8}$	$1,45 \times 10^{-4}$	$4,75 \times 10^{-3}$	0,40	1,64
$\text{Bi}_{0,55}\text{Ca}_{0,45}\text{FeO}_{2,775}$	$4,6 \times 10^{-4}$	$7,85 \times 10^{-3}$	0,37	1,47
$\text{Bi}_{0,50}\text{Ca}_{0,50}\text{FeO}_{2,75}$	$8,89 \times 10^{-4}$	$1,71 \times 10^{-2}$	0,34	1,37
$\text{Bi}_{0,45}\text{Ca}_{0,55}\text{FeO}_{2,725}$	$2,45 \times 10^{-4}$	$4,29 \times 10^{-4}$	0,36	1,42

De manera que la constante  $\sigma_0$  en este caso debería ser menor que para el compuesto BFO; en efecto, para la temperatura de 600°C, por ejemplo, es de  $\ln(\sigma_0) = 3,2415$ , que es menor incluso que el compuesto en este estudio, por ello presenta valores más bajos de conductividad incluso a una temperatura más elevada.

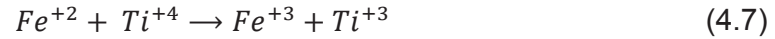
En la ferrita de bismuto, la conductividad iónica relativamente alta se debe seguramente a la formación de vacantes de oxígeno y de bismuto, durante el proceso de síntesis del compuesto. En efecto, las vacantes  $V_O^{+2}$  pueden crearse por el posible cambio de valencia del hierro desde  $\text{Fe}^{+3}$  a  $\text{Fe}^{+2}$ , de acuerdo con la reacción (4.5). Además, vacantes adicionales de oxígeno y de bismuto  $V_{Bi}^{-3}$  pueden crearse debido a la volatilidad del bismuto según la reacción (4.6) [5, 6, 84, 85, 86, 87, 88, 89]:



Es por ello que, para evitar las vacantes producidas por el bismuto se dopa con lantano [5], porque reduce significativamente la volatilidad del bismuto y por lo tanto mejora la estabilidad de iones de oxígeno en la red [6, 51].

Por otro lado, para disminuir las fluctuaciones de valencia del hierro se dopa al material con  $\text{Ti}^{+4}$ , de manera que puedan suceder las reacciones de las ecuaciones 4.7 y 4.8 [89]; se observa que disminuye la cantidad de  $\text{Fe}^{+2}$ , y que el titanio se reduce de  $\text{Ti}^{+4}$  a  $\text{Ti}^{+3}$ , producto de que recibe un electrón, y sucede por

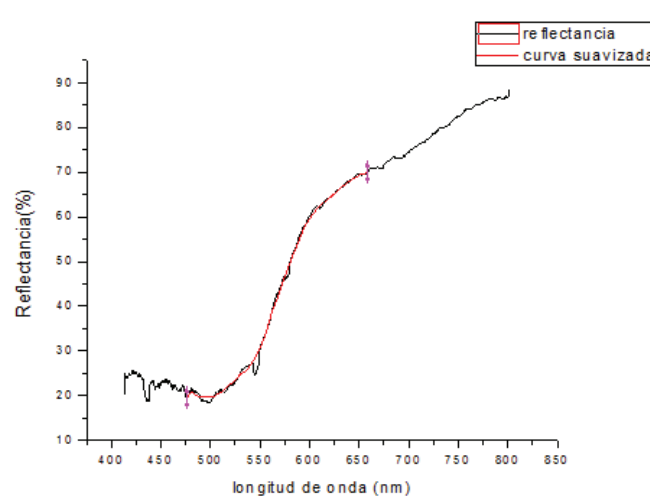
la supresión de los defectos de carga por el mecanismo que de que  $Ti^{+4}$  presenta una carga mayor [6, 89].



Entonces, la influencia del dopado con titanio reduciría la conductividad, y esto también se puede observar en el artículo de Rettu [6].

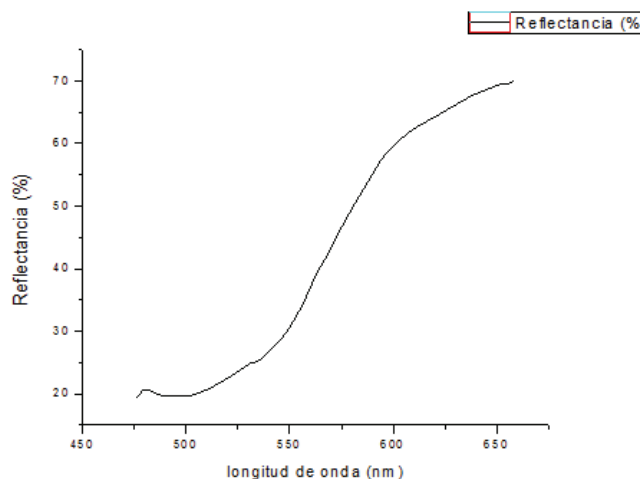
#### 4.6. DETERMINACIÓN DE LA BANDA PROHIBIDA DE ENERGÍA DEL COMPUESTO $Bi_{0,7}La_{0,3}Fe_{0,9}Ti_{0,1}O_{3,05}$

La figura 4.27 presenta el porcentaje de reflectancia difusa en función de la longitud de onda de la luz incidente obtenido para una muestra de polvo compactado del compuesto  $Bi_{0,7}La_{0,3}Fe_{0,9}Ti_{0,1}O_{3,05}$ . En la figura se presenta la curva experimental, así como la curva suavizada para reducir la presencia de ruido.



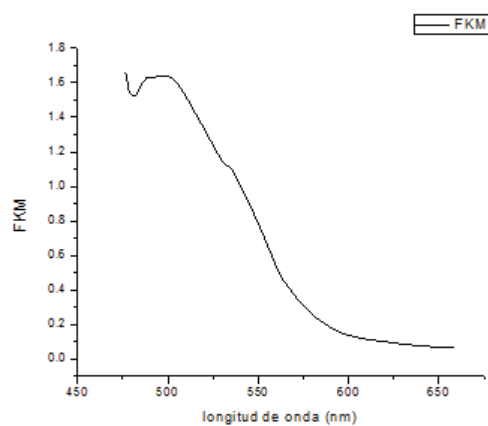
**Figura 4. 27:** Porcentaje de reflectancia en función de la longitud de onda obtenido de la muestra del compuesto  $Bi_{0,7}La_{0,3}Fe_{0,9}Ti_{0,1}O_{3,05}$ .

Únicamente la curva suavizada se presenta en la figura 4.28, para posteriormente realizar un ajuste polinomial de los datos.



**Figura 4.28:** Curva suavizada de los datos obtenidos en la reflectancia del compuesto  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$ .

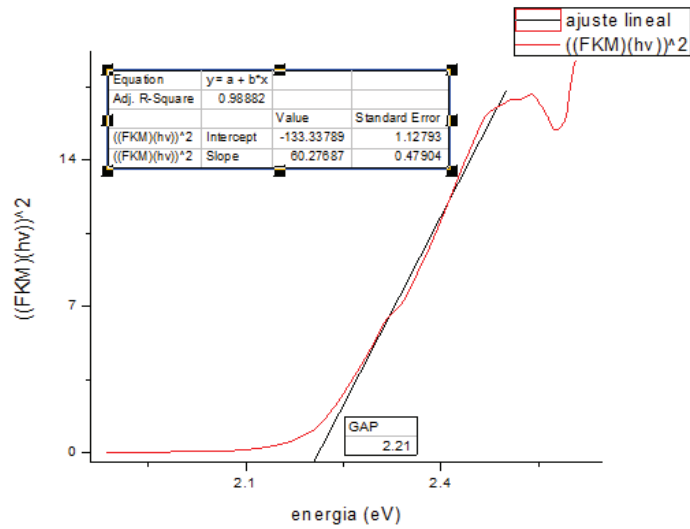
Con el ajuste polinomial de los datos experimentales se puede obtener y graficar la función de Kubelka-Munk en función de la longitud de onda como se presenta en la figura 4.29.



**Figura 4.29:** FKM vs. longitud de onda

Finalmente, en la figura 4.30 se presenta la función de Kubelka-Munk por la energía al cuadrado de un fotón, en función de la energía de la luz incidente. En esta figura se toma la parte que permite un ajuste lineal, el mismo que se

extrapola hasta el eje de las abscisas. El punto de intersección de la recta con el eje horizontal da una estimación del valor de la banda prohibida de energía, y se observa que es de 2,21 eV para el compuesto  $Bi_{0,7}La_{0,3}Fe_{0,9}Ti_{0,1}O_{3,05}$ .



**Figura 4.30:** Determinación del gap a partir de un ajuste lineal realizado a la gráfica  $(FKM)(hv)^2$  vs. Energía.

Comparando este último resultado con el de la ferrita de bismuto, cuyo valor puede fluctuar entre 2,3 eV y 2,8 eV [51]; se observa que el ancho de banda prohibida ha disminuido, pero se mantiene en el mismo rango, es decir, presenta propiedades semiconductoras similares a la de la ferrita de bismuto, siendo que el material permite absorber longitudes de onda de hasta 620 nm correspondientes a la región visible del espectro electromagnético, para formar un par electrón-hueco [90].

## CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 5.1. CONCLUSIONES

Se sintetizó el compuesto monofásico  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$  a una temperatura de calcinación de  $950^\circ\text{C}$ ; por lo tanto, el dopado con lantano y titanio a BFO hace que aumente la temperatura de calcinación para que se forme el compuesto, de  $750^\circ\text{C}$  a  $950^\circ\text{C}$ .

La densidad máxima del compuesto  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$  es de  $7,558 \text{ g/cm}^3$  y ocurre en muestras sinterizadas en torno a los  $1000^\circ\text{C}$ .

La microestructura del compuesto  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$  posee granos con tamaño promedio de  $0,847 \mu\text{m}$ , para muestras atacadas térmicamente; y para muestras observadas previo un ataque químico el promedio de tamaño de grano es de  $0,535 \mu\text{m}$ . Por lo que se puede decir que al emplear ataque químico los bordes de grano se desintegran haciéndolos más pequeños.

La conductividad eléctrica del material es de tipo iónica y sigue la ley de Arrhenius, con una variación de la energía de activación en torno a los  $300^\circ\text{C}$ , que sería a su vez la temperatura de Néel del compuesto.

La energía de activación, al calentar la muestra, es de  $0,50 \text{ eV}$  para temperaturas menores que  $300^\circ\text{C}$  y de  $0,26 \text{ eV}$  para temperaturas mayores que  $300^\circ\text{C}$ . De manera que la energía de activación es menor que para el compuesto  $\text{BiFeO}_3$  no dopado.

A una temperatura dada, el factor pre-exponencial de la conductividad del compuesto aquí estudiado es menor que aquel de la ferrita de bismuto; razón por la cual la conductividad del  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$  sería también menor que la del  $\text{BiFeO}_3$ .



El ancho de la banda prohibida de energía para el compuesto  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$  es de 2,21 eV; inferior a la ferrita de bismuto (2,3 eV a 2,8 eV), manteniéndose en el mismo rango. Lo que indica que presentaría propiedades semiconductoras similares a las del BFO.

## 5.2. RECOMENDACIONES

Se recomienda:

- Utilizar métodos químicos de síntesis del compuesto buscando obtener quizás una mayor pureza y homogeneidad del material.
- Procesar la ferrita de bismuto con otros niveles de dopado para reducir la conductividad eléctrica del compuesto.
- Utilizar una distinta atmósfera en la síntesis, puesto que se ha experimentado que cuando se utiliza una atmósfera pobre en oxígeno (por ejemplo rica en nitrógeno) se aumenta significativamente la energía de activación por lo tanto se reduciría la conductividad eléctrica [82].

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Kubel F. y Schmid H., (1990), "Structure of a Ferroelectric and Ferroelastic Monodomain Crystal of the Perovskite  $\text{BiFeO}_3$ ", *Acta Crystallographica B., Structural Science*, vol. B46, no. 6, p. 698-702.
- [2] Fiebig M., (2005), "Revival of the magnetoelectric effect", *Appl. Phys.*, 38, R123.
- [3] Popov Y. F., Zvezdin A. K., Voro'ev G. F., Kadomstseva A. M., Murashev V. A. y Rakov D. N., (1993), "Linear magnetoelectric effect and phase transitions in bismuth ferrite,  $\text{BiFeO}_3$ ", *Jetp Lett.* 57, 69-73, Moscow.
- [4] Lascano L., Caballero A.C., Villegas M., Moure C. y Fernández J. F., (2003), "Conductividad eléctrica en corriente alterna de materiales cerámicos Aurivillius de composición  $\text{Pb}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$ ,  $x=0, 1, 2$  y  $3$ ", *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 536-539, Madrid.
- [5] Zang S., Pang L., Zhang Y., Lu M. y Chen Y., (2006), "Preparation, structures, and multiferroic properties of single phase  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0-0.40$ ) ceramics", *Journal of Applied Physics* 100.
- [6] Reetu, Ashish Agarwal, Sujata Sanghi, Ashima, Neetu Ahlawat, (2012), "Structural transformation and improved dielectric and magnetic properties in Ti-substituted  $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3$  multiferroics", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 45 165001.
- [7] Askeland D. R., Fulay P. P. y Wright W. J., (2010), "The Science and Engineering of Materials", 6ta. Edición, PWS-Kent Publishing Co., pp. 7-11, Boston.
- [8] Callister W. D., (1995), "Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales", REVERTÉ S. A., Barcelona, España, pp. 72, 388-391.
- [9] Barret C. S., Massalsky T. B., (1980), "Structure of Metals", 3ra Edición, Pergamon Press, Oxford, pp. 12-21.
- [10] Galasso F. S., (1969), "Structure, Properties and Preparation of Perovskite-Type Compounds", Pergamon Press, Hungary, pp. 7,16.
- [11] Moulson A., Herbert J., (2003), "Electroceramics: Materials, Properties, Applications", 2 ed, John Wiley and Sons, Chichester, Inglaterra, pp. 71-79, 261, 315-363.

- [12] Leyva A. G., (2007), "Síntesis y Caracterización de Nano-Estructuras de Óxidos de Metales de Transición", Tesis para optar al título de Doctor en Ciencia y Tecnología, Mención Física, Universidad Nacional de General San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica, Instituto de Tecnología, Argentina, pp. 12.
- [13] Phanichphant S., Bertram R., (2004), "Hydrothermal Synthesis of Sub-micron to Nano-Size Ferroelectric Powders: Properties and Characterization", CMU Journal, 3 (2), 113.
- [14] Martínez J. M., (2011), "Posibilidades de Síntesis de Óxidos Mixtos de Bismuto con Estructura Tipo Perovskita por el Método Citrato", Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al Título de Magíster en Ciencias – Química, Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias, Bogotá, Colombia, pp. 12-13.
- [15] Gómez P. L., (2010), "Síntesis y Caracterización del Material Cerámico Ferroeléctrico  $Ba_{0.8}Bi_{0.2}Ti_{0.8}Al_{0.2}O_3$ ", Proyecto previo a la obtención del título de Ingeniero Químico, Escuela politécnica Nacional, Quito, Ecuador, pp. 1-30.
- [16] Tokura Y, Y. Tomioka Y., (1999), "Journal of Magnetism and Magnetic Materials" Journal Appl. Phy., 200 1-23.
- [17] Rodel, Jo W., Seifert K., Anton E., Granzow T., Damjanovic D., (2009), "Perspective on the Development of Lead-Free Piezoceramics,II", J. Am. Ceram. Soc., 92, 1153-77.
- [18] Luxová J., Sulcová P., Trojan M., (2008), "Study of Perovskite Compounds", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 93 (3), 823-827.
- [19] Cuervo J., Vera E., Ortiz C., Landínez T., Roa J., (2007), "Producción de Cerámicas de Tipo Perovskita Compleja ( $Sr_2FeMnO_6$ ,  $Ba_2NdSbO_6$ ,  $Sr_2YSbO_6$  y  $HoBa_2Cu_3O_7$ )", Revista Colombiana de Física, 39 (2), 621.
- [20] Haertling G. H., (1999), "Ferroelectric Ceramics: History and Technology", J. Am Ceram Soc., 82 (4), 797-818.
- [21] Ramos P., (1996), "Estudio de la Ferroelectricidad en Láminas Delgadas de Titanato de Plomo Modificados, Obtenidos por Sol-Gel", Proyecto de

- Titulación previo a la obtención del Título de Doctor en Ciencias Físicas, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España, pp. 5-11, 59-60.
- [22] Cúprich J., Elizondo, F., (2000), "Actuadores Piezoeléctricos", Revista Ingenierías, 6 (3), 22.
- [23] Celi L., (2004), "Microestructura y Propiedades de Materiales Cerámicos de PZT Preparados a Partir de Polvo Modificado Superficialmente con Fósforo", Revista Fis-Mat E.P.N., 13 (1,2), 1.
- [24] Buchanan R., (2004), "Ceramic Materials for Electronics", 3ra Edición, Marcel Dekker Inc., New York, Estados Unidos, pp. 144-146, 209, 213, 222-386.
- [25] Hu, Wei, (2011), "Experimental search for high Curie temperatura piezoelectric ceramics with combinatorial approaches", GraduateTheses and Dissertations. Paper 10246.
- [26] Ashcrof N. W., Mermin N. D., (1976), "Solid State Physics", Harcourt College Publishers, Estados Unidos de América, cap. 27, pp. 556-559.
- [27] Kittel, C., (2005), "Introduction to Solid State Physics", 8va Edición, John Wiley and Sons, New Jersey, Estados Unidos, pp. 469-470.
- [28] Rivera J. N., (2010), "Efecto de la Temperatura en las Propiedades Ferroeléctricas de Películas de  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  Depositadas por la Técnica de RF Sputtering para Dispositivos Electrónicos", Tesis para obtener el Grado de Maestro en Ingeniería de Manufactura con línea de investigación en Ingeniería de Materiales, Instituto Politécnico Nacional, México D.F., México , pp. 6-15, 59-60.
- [29] Du H., (2008), "Synthesis and Characterization of Ferroelectric Nanomaterials", Proyecto de Titulación previo a la obtención del Título de Doctor en Ciencias Naturales, Dresden University of Technology, Dresden, Alemania, pp. 9-10.
- [30] Lee T., Aksay I., (2001), "Hierarchical Structure-Ferroelectricity Relationships of Barium Titanate Particles, Crystal Growth & Design", 1 (5), 401.
- [31] Abplanalp M., (2001), "Piezoresponse Scanning Force Microscopy of Ferroelectric Domains", Ph.D. Tesis, ETH Zürich.

- [32] Ishibashi Y., Salje E., (2003), "A Theory of Ferroelectric 90 Degree Domain Wall", *Trans Mater Res Soc Jpn*, (252):382-3469.
- [33] Waser R., Bottger U., Tiedke S., (2005), "Polar Oxides: Properties, Characterization, and Imaging, Wiley-VCH", Aachen, Alemania, pp. 15-26, 30-31.
- [34] Damjanovic D., (1998), "Ferroelectric, Dielectric and Piezoelectric Properties of Ferroelectric Thin Films and Ceramics", *Reports on Progress in Physics*, 61 (9), 1267.
- [35] Annequin R., Boutigny, J., (1979), "Curso de Ciencias Físicas: Electricidad 2", Editorial Reverté S.A., Barcelona, España, pp. 323-324.
- [36] Tecnun, "Ferromagnetismo: Fundamentos Físicos", Navarra-España, [http://www4.tecnun.es/asignaturas/PFM\\_Mat/Prog/Ferrom.pdf](http://www4.tecnun.es/asignaturas/PFM_Mat/Prog/Ferrom.pdf).
- [37] Flores B., (2014), "Síntesis y Caracterización de BiFeO<sub>3</sub> Dopado con Pr, Tb y Er Mediante Depósito Químico", Tesis para obtención de grado en Maestro en Tecnología Avanzada, Altamira, Tamaulipas, pp. 19-23, 61, 98-100.
- [38] Smith W., Hashemi J., (2006), "Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales", 4ta. Edición, México, pp. 1025-1027.
- [39] Callister W., (2007), "Materials Science and Engineering, An Introduction", 7ma. Edición, John Wiley and Sons, New Jersey, Estados Unidos, W28.
- [40] Xu Y., (1991), "Theory of the Structure of Ferromagnetic Domains in Films and Small Particles", *Ferroelectric Materials and their applications*.
- [41] Cornelis K., Cornelius S., (2006), "Manual de Minerología", 4ta. Edición, Editorial Reverté, Barcelona, pp. 176-180.
- [42] Universidad Abierta y a Distancia, (2009), "Imperfecciones Cristalinas", [http://datateca.unad.edu.co/contenidos/256599/256599%20Materiales%20Industriales/125\\_\\_imperfecciones\\_cristalinas.html](http://datateca.unad.edu.co/contenidos/256599/256599%20Materiales%20Industriales/125__imperfecciones_cristalinas.html).
- [43] Macedo P. B., Moynihan C. T. y Bose R., (1972), "The role of ionic diffusion in polarization", *Phys Chem Glasses*.
- [44] Moreno K. J., Mendoza Suárez G., Fuentes A. F., García Barriocanal J., León C., & Santamaría J. (2005). "Movilidad de oxígeno en conductores

- iónicos  $A_2Ti_2-yZryO_7$ ", Dpto. Física Aplicada III. Facultad de Física. Universidad Complutense Madrid.
- [45] Guitarra S., (2004), "Estudio de la Microestructura y las Propiedades Eléctricas de las Cerámicas Policristalinas  $Sn_xTi_{1-x}O_2$ , con  $x=0.25, 0.50, 0.75$ ", Proyecto previo a la obtención del título de Físico, EPN, Quito, pp. 14-20, 63-64.
- [46] Wang J., Neaton J.B., Zheng H., Nagarajan V., Ogale S.B., Liu B., Viehland D., Vaithyanathan V., Schlom D.G., Waghmare U.V., Spaldin N.A., Rabe K.M., Wuttig M., Ramesh R., (2003), "Epitaxial  $BiFeO_3$  Multiferroic Thin Film Heterostructures", *Science* 299, 1719.
- [47] Arnold D.C., Knight K.S., Morrison F.D., Lightfoot P., (2009), "Ferroelectric-Paraelectric Transition in  $BiFeO_3$ : Crystal Structure of the Orthorhombic  $\beta$  Phase", *Physical Review Letters*, 102, 027602.
- [48] Rojac T., Bencan A., Malic B., Tutuncu G., Jones J., Daniels J. y Damjanovic D., (2014), "BiFeO<sub>3</sub> Ceramics: Processing, Electrical, and Electromechanical Properties", *J. Am. Ceram. Soc.*, 97, 1993–2011,
- [49] Chu Y.H., He Q., Yang C., Yu P., Martin L., Shafer P., Ramesh R., (2009), "Nanoscale Control of Domain Architectures in  $BiFeO_3$  Thin Films", *Nano Letters* 9, 1726-1730.
- [50] Vendrell X., (2011), "Synthesis and Characterization of Multiferroic Materials  $BiFeO_3$ , La:  $BiFeO_3$  i Sr:  $BiFeO_3$ ", *Revista de la Societat Catalana de Química*. 10 (1): 79-83.
- [51] Catalan G., Scott J., (2009), "Physics and Applications of Bismuth Ferrite", *Advance Materials*, Vol. 21, 2463–2485.
- [52] Naganuma H., (2011), "Multifunctional Characteristics of B-site Substituted  $BiFeO_3$  Films", Chapter 16, Department of Applied Physics, Graduate school of Engineering, Tohoku University, Japan, pp. 374-400.
- [53] Palai R., Katiyar R., Schmid H., Tissot P., Clark S., Robertson J., Redfern S., Catalan G., Scott J., (2008), " $\beta$  Phase and  $\gamma$ - $\beta$  Metal-insulator Transition in Multiferroic  $BiFeO_3$ ", *Physical Review B* 77, 014110.
- [54] Bernardo M.S, (2014), "Synthesis, microstructure and properties of  $BiFeO_3$ -based multiferroic materials: A review", *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Vol. 53. 1, 1-14, Madrid.

- [55] Calderón, F., (1999), "Oscilaciones Electromecánicas y Pérdidas en Cerámicas Ferroeléctricas", Proyecto de Titulación previo a la obtención del Título de Doctor en Ciencias, Universidad de la Habana, La Habana, Cuba, pp. 1-29.
- [56] Kurmar M. y Yadav K. L., (2006), "Structural, magnetic, and electrical studies on polycrystalline transition-metal-doped  $\text{BiFeO}_3$  thin films", Journal of Applied Physics 100.
- [57] Kumar M., Yadav K. L., (2007), "Rapid Liquid Phase Sintered Mn Doped  $\text{BiFeO}_3$  Ceramics with Enhanced Polarization and Weak Magnetization", Appl. Phys. Lett. 91 240901.
- [58] Lin Y. H., Jiang Q., Wang Y., Nan C. W., Chen L., Yu J., (2007), "Enhancement of Ferromagnetic Properties in  $\text{BaTiO}_3$  Polycrystalline Ceramic by La Doping", Appl. Phys. Lett. 90, 172507.
- [59] Jun Y. K., Hong S. H., (2007), "Dielectric and Magnetic Properties in Co- and Nb-substituted  $\text{BaTiO}_3$  Ceramics", Solid State Commun. 144:329.
- [60] Pickering W., (1980), "Química Analítica Moderna", Editorial Reverté S. A., Barcelona España, pp. 323-324.
- [61] Acosta V., Cowan C. L., Graham B. J., (1999), "Curso de Física Moderna", México D. F., Cap. 8, pp. 84-86.
- [62] Demtröder W., (2006), "Atoms, Molecules and Photons, Springer, Würzburg-Germany", Cap 2, pp. 14-17.
- [63] Serway R., Jewett J., (2006), "Physics for Scientists and Engineers, 7ma Edición", cap. 38, pp. 1224-1225.
- [64] Savéliev I. V., (1984), "Curso de Física General", Tomo II, Mir Moscú, URSS, Cap. 18, pp. 439-446.
- [65] Márquez A., (2005), "Crecimiento y Caracterización de Películas Delgadas Ferroeléctricas de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  por el Método de RF-Sputtering", Proyecto de Titulación previo a la obtención del Título de Maestro en Tecnología Avanzada, Instituto Politécnico Nacional, Tamaulipas, México, pp. 22-24.
- [66] Goldstein J., Newbury D., Joy D., Lyman Ch., Echlin P., Lifshin E., Sawyer L., Michael J., (2003), "Scanning Electron Microscopy and X-ray

- Microanalysis”, 3ra Edición, Editorial Springer, New York, Estados Unidos, pp. 1-6.
- [67] Berrones M., “Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Óxido de Hierro por el método de Precipitación Controlada”, Proyecto previo a la obtención del título de Ingeniera Química, Quito, pp. 47.
- [68] Fuentes S., (2001), “Síntesis y Determinación de Propiedades Electroquímicas anisotrópicas en compuestos de intercalación de Sulfuro de Molibdeno”, Tesis para optar al grado de Doctor en Química, Universidad de Chile, Apéndice, pp. 1-5.
- [69] Cuervo J., (2011), “Propiedades Estructurales y Espectroscopía de Impedancia del Estanato tipo Perovskita (Ba,Sr)SnO<sub>3</sub>”, Tesis de Maestría, Bogotá, pp. 51-58.
- [70] Peterson M., (2003), “Synthesis optimization of aurivillius phases submitted to the faculty of alfred university in partial fulfillment of the requirements for the degree of master of science”, thesis, New York, pp. 14-18.
- [71] Srinivas K., Sarah P., Suryanarayana V., (2003), “Impedance spectroscopy study of polycrystalline Bi<sub>6</sub>Fe<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>18</sub>”, Bull. Mater. Sci., Vol. 26, No. 2, pp. 247–253. © Indian Academy of Sciences.
- [72] Pruneda B., (2012), “Síntesis y Caracterización del nuevo Semiconductor Bi<sub>2</sub>YNbO<sub>7</sub>”, Trabajo de Graduación presentado a la Facultad de Ciencias, en cumplimiento parcial de los requerimientos exigidos para optar al Título Profesional de Ingeniero Físico, Santiago de Chile, pp. 46-50.
- [73] Alomar D. y Fuchslocher R., (1997), “Fundamentos de la espectroscopia de reflectancia en el infrarojo cercano (NIRS) como método de análisis de forrajes”, Universidad Austral de Chile, Casilla 567. Valdivia. Chile, [http://mingaonline.uach.cl/scielo.php?pid=S0304-88021998000100011&script=sci\\_arttext](http://mingaonline.uach.cl/scielo.php?pid=S0304-88021998000100011&script=sci_arttext)
- [74] Zeit. Für Tenh, (1931), “The Kubelka – Munk Theory of Reflectance”, Physik, 12, pp 593, <http://web.eng.fiu.edu/~godavart/bme-optics/kubelka-munk-theory.pdf>



- [75] Vera C. y Aragón R., (2005), "Evidencia óptica de Semiconducción directa en  $\gamma'$ - $\text{Bi}_2\text{M}_o\text{O}_6$ ", 170-Anales Afa Vol. 17, Issn (en línea): 1850 – 1158, La Plata.
- [76] Escobedo A., Sanchez E., Pal U., (2007), "Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-sopported nanostructures", Universidad Autónoma de Puebla, Revista Mexicana de Física S 53(5) 18-22, México.
- [77] PIKE Technologies, (2011), "Diffuse Reflectance – Theory and Applications", <http://www.piketech.com/files/pdfs/DiffuseAN611.pdf>.
- [78] The McGraw Companies (2015), "Tabla Periódica", Mc Graw Hill Education, [http://www.mcgraw-hill.es/bcv/tabla\\_periodica/defi/definicion\\_radio\\_ionico.html](http://www.mcgraw-hill.es/bcv/tabla_periodica/defi/definicion_radio_ionico.html)
- [79] Bernardo M., Jardiel T., Villegas M, (2010), "Síntesis y evolución microestructural de cerámicas de  $\text{BiFeO}_3$  modificadas con  $\text{ZnO}$ ", Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 49 (1), 47-52.
- [80] Vaxasoftware, "Densidad del agua líquida entre  $0^\circ\text{C}$  y  $100^\circ\text{C}$ ", [http://www.vaxasoftware.com/doc\\_edu/qui/denh2o.pdf](http://www.vaxasoftware.com/doc_edu/qui/denh2o.pdf).
- [81] Bernardo M., Jardiel T., Peiteado M., Caballero A., Villegas M., (2011), "Sintering and microstructural characterization of  $\text{W}^{6+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  and  $\text{Ti}^{4+}$  iron-substituted  $\text{BiFeO}_3$ ", Journal of Alloys and Compounds 509 7290–7296.
- [82] Thakur S., Pandey O., Singh K., (2014), "Effect of Ca substitution on structural, magnetic and dielectric properties of  $\text{BiFeO}_3$ ", Phase Transitions: A Multinational Journal, 87:6, 527-540.
- [83] Selbach S., Tybell T., Einarsrud M., Grande T., (2010), "Phase transitions, electrical conductivity and chemical stability off  $\text{BiFeO}_3$  at high temperatures, Journal of Solid State Chemistry 183, 1205–1208.
- [84] Ederer C., and Spaldin N., (2005), "Influence of strain and oxygen vacancies on the magnetoelectric properties of multiferroic bismuth ferrite", Physical Review B 71, 224103, California.
- [85] Simoes Z., Santos L., Santos C, Varela J., Longo E. (2007), "Ferroelectric and dielectric behavior of  $\text{Bi}_{0.92}\text{La}_{0.08}\text{FeO}_3$  multiferroic thin films prepared by soft chemistry route Received", J Sol-Gel Sci Technol.

- [86] Gupta S., Tomar M., James A., Gupta V., (2014), "Ce-doped bismuth ferrite thin films with improved electrical and functional properties", *J Mater Sci* 49:5355–5364.
- [87] Biswal M., Nanda J., Mishra N., Anwar S. Mishra A., (2014), "Dielectric and impedance spectroscopic studies of multiferroic  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ", *Adv. Mat. Lett.* 5(9), 531-537.
- [88] Liu J., Li M., Pei L., Yu B., Guo D., Zhao X., (2014), Effect of Ce doping on the microstructure and electrical properties of  $\text{BiFeO}_3$  thin films prepared by chemical solution deposition, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42.
- [89] Takele Seda, Hearne G., (2004), "Pressure induced  $\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Ti}^{3+}$  intervalence charge transfer and the  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ratio in natural ilmenite ( $\text{FeTiO}_3$ ) minerals, *J. Phys.: Condens. Matter* 16 2707–2718.
- [90] Pérez Jonathan, (2014), "Películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  modificadas con Co para su aplicación en sistemas electrocatalíticos y fotocatalíticos", Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencia de Materiales, Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca de Lerdo, pp. 61, 84, 112-115.