



UNIVERSIDAD NACIONAL DE ROSARIO  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, INGENIERÍA Y AGRIMENSURA

---

# Dopado de perovskitas laminares con iones magnéticos para el desarrollo de materiales multiferroicos

---

*Autor:*

**Lic. Cristian Lavado**

*Director:*

Dr. Marcelo Stachiotti

*Codirector:*

Dr. Rodrigo Machado

*Tesis requerida*

*para optar por el título de Doctor en Física*

realizada en el

Laboratorio de Materiales Cerámicos

Instituto de Física de Rosario

13 de junio de 2022



## *Agradecimientos*

A Dios, fuente de toda razón y sabiduría. A su providencia y compañía para con toda mi vida y en particular para con esta tesis.

A mi director Marcelo, quién me acompañó y apoyó en todo momento, no sólo desde el punto de vista académico y profesional, sino también desde lo personal. Valoro la libertad con la que pude trabajar, cada consejo y enseñanza que buscaban mi despliegue y crecimiento, y su apertura al diálogo que me hicieron sentir recibido y valorado en todo momento. Una gran persona, dentro y fuera del laboratorio, por quién tuve el privilegio de haber sido acompañado.

A mi esposa Flor, quien con gran paciencia y servicialidad me acompañó a lo largo de todo este trabajo. Por cada gesto de amor y cariño que tuvo conmigo, cada renuncia y entrega suya para que yo pueda trabajar y avanzar. Por alegrarse conmigo en los logros y soportarme en los desafíos y contratiempos. Particularmente por su sacrificio en ayudarme con la revisión de esta tesis.

A mi hija Guada, que nunca perdió la alegría y sus expresiones de cariño para conmigo a pesar de todas las veces que tuvo que esperar a que terminara de trabajar. A mi hijo Felipe, que llegó en medio de la crisis de la entrega de esta tesis y a pesar de todo parece disfrutar de mi compañía. A mi mamá Marta, quién nunca dejó de acompañarme y estar presente a lo largo de toda mi vida. Particularmente por ofrecer con mucha generosidad su tiempo y esfuerzo en el cuidado de mis hijos las veces que lo necesitamos.

A Lucía, mi compañera de doctorado y oficina, por tantas charlas y discusiones sobre mutiferroicos y de la vida en medio de los mates. También, y especialmente, por su ayuda con las mediciones magnéticas y la escritura de esta tesis.

A Alejandro, por toda su ayuda con los cálculos ab-initio y todas las veces que se detuvo a explicarme y enseñarme, siempre disponible para escuchar mis dudas e intentar resolverlas.

A todo el grupo de trabajo: Seba, Luli, Virginia, Nora, Ariel, Agustín, Nadia, Belén, Luz, Rodrigo y Franco. Por cada charla, mate y ágape compartido; por cada consejo y ayuda en el laboratorio. Por tantos momentos compartidos dentro y fuera del Instituto.

A Javier Curiale, José Eiras, Joaquín Sacanell y Augusto Román que me ayudaron con las mediciones magnéticas, sin las cuales esta tesis no hubiera estado completa.

A mis amigos, que me escucharon, rezaron y acompañaron en lo personal en este proceso, cada uno desde su lugar.

## Resumen

Los materiales multiferroicos presentan simultáneamente ordenamiento magnético, ferroeléctrico y/o ferroelástico. Dentro de estos, los compuestos en los que coexisten ferroelectricidad y ferromagnetismo son los que despiertan mayor interés en la actualidad debido a sus potenciales aplicaciones [1]. A pesar que los mecanismos que permiten la ferroelectricidad y el ferromagnetismo parecen ser incompatibles, existen algunos pocos materiales en los cuales ambas propiedades están presentes. La complejidad de su comportamiento representa un gran desafío desde el punto de vista básico que hoy en día no está bien entendido. En estos materiales las fases ferroeléctrica y ferromagnética están acopladas de tal manera que producen un efecto cruzado denominado efecto magnetoeléctrico (ME). Dicho efecto permite la manipulación de la fase magnética con un campo eléctrico y la manipulación de la fase eléctrica mediante un campo magnético externo. La integración del efecto ME en la tecnología de los dispositivos promete importantes aplicaciones en almacenamiento de información, sensores y en el emergente campo de la espintrónica. Para ello, el desarrollo de nuevos materiales multiferroicos que presenten un acoplamiento ME a temperatura ambiente es de gran importancia.

Las potenciales aplicaciones y el poco entendimiento de la física detrás de estos fenómenos han potenciado el estudio de materiales multiferroicos. Actualmente, entre los multiferroicos más estudiados se encuentran los materiales que presentan estructura de perovskita, de fórmula general  $ABO_3$ , donde el  $BiFeO_3$  (BFO) es probablemente el más estudiado desde su fabricación en 1957 [2]. Otro material muy investigado es el PZT co-dopado con  $Fe^{3+}$  y  $Nb^{5+}$  donde se han reportado ciclos de histéresis tanto magnéticos como ferroeléctricos a temperatura ambiente[3-6].

Los compuestos de la familia Aurivillius poseen estructura laminar formados por capas de apilamiento regular de perovskitas entre planos de óxido de bismuto. Su transición ferroeléctrica implica dos distorsiones de red no polares (relacionadas con las rotaciones de los octaedros  $BO_6$ ) que se acoplan a un modo de red polar en el llamado mecanismo impropio híbrido [7]. Este acoplamiento trilineal de los modos de red es una característica clave que debe aprovecharse, por ejemplo, en el desarrollo de compuestos multiferroicos. Dentro de esta familia de compuestos, el  $Bi_5FeTi_3O_{15}$  (BFTO) ganó popularidad en el último tiempo por tener la particularidad de, además de ser un ferroeléctrico por capas, tiene un ion de hierro como parte de su estructura.

El objetivo de esta tesis es desarrollar un Aurivillius de tres capas multiferroico que

presente histéresis ferroeléctrica y magnética a temperatura ambiente, tomando como compuesto de partida el titanato de bismuto o BIT ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ). Este es uno de los compuestos más simples de la familia Aurivillius y el más utilizado en el desarrollo de memorias ferroeléctricas no-volátiles (NV-FRAMs) debido a su alta velocidad de cambio en la polarización, su gran resistencia a la fatiga, su alta temperatura de Curie y su composición libre de plomo.

La tesis se desarrolla en tres etapas. En la primera parte se fabrican, a través de reacción de estado sólido, cerámicas de BIT con la incorporación progresiva de Fe y Nb de forma  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}(\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})_x\text{O}_{12}$  (BFNx) con  $0 \leq x \leq 2$ . Se estudian la fase y sus propiedades estructurales, dieléctricas, ferroeléctricas y magnéticas. A través de los resultados obtenidos se observa que hasta  $x = 1$ , el Fe y Nb son bien incorporados ocupando el lugar del Ti, conservando la estructura Aurivillius y sus propiedades ferroeléctricas. Para  $x > 1$  aparece una fase secundaria piroclórica no-ferroeléctrica que se vuelve predominante en  $x = 2$ . Además, el tamaño de grano se reduce debido a la incorporación de Nb, lo que genera una disminución de la constante dieléctrica y de la polarización espontánea. En cuanto a las propiedades magnéticas, se pasa de un material diamagnético (BIT) a una interacción antiferromagnética entre los momentos magnéticos asociados a los Fe para todas las composiciones.

La segunda etapa consiste en la exploración de diferentes rutas de fabricación de las cerámicas buscando obtener  $\text{Bi}_4\text{TiFeNbO}_{12}$  (BFN) monofásico. En este proceso se prueba con diferentes temperaturas de calcinado y sinterizado, variando también los tiempos de los tratamientos térmicos. Además se analiza la incorporación de La para estabilizar la fase y la incorporación de exceso de óxido de bismuto para favorecer la estructura Aurivillius. En conjunto con las cerámicas, se realizan cálculos ab-initio de BFN y se compara con los resultados experimentales. De todas las rutas exploradas, la que sustituye un 0.75 de Bi por La con un calcinado de 12hs en lugar de 5hs recupera la estructura Aurivillius con su respuesta ferroeléctrica, aunque todavía con presencia de la fase piroclórica. También se observa que las variaciones en las temperaturas de calcinado y sinterizado, como el agregado de óxido de bismuto no favorecen la formación de la fase del BIT. Los cálculos ab-initio muestran que el BFN es un antiferromagneto tipo G y que la polarización espontánea no se ve afectada por la incorporación de Fe y Nb. Los parámetros de red y el momento magnético de los Fe calculados tienen una discrepancia menores al 1 % con los valores experimentales.

En la última parte de la tesis, se utiliza la ruta que generó las mejores propiedades de la segunda etapa, fabricando cerámicas de BIT sustituyendo Ti, como en la primera

etapa, pero por Co, Fe y Nb de la forma  $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_{3-x}(\text{Fe}_{0,25+y}\text{Co}_{0,25-y}\text{Nb}_{0,5})_x\text{O}_{12}$  con  $x = 1$  y  $2$ , y  $y = 0; 0.05$  y  $0.10$ , es decir, una proporción de 50 %-50 %, 60 %-40 % y 70 %-30 % de Fe-Co respectivamente. Se estudian sus propiedades estructurales, ferroeléctricas y magnéticas. La composición  $x = 2$  presenta una fase muy diferente a la del BIT, gran pérdida dieléctrica y conducción en los ciclos P-E, por lo que para el resto de la tesis se utilizó la composición  $x = 1$ . La respuesta dieléctrica y ferroeléctrica presentan valores comparables a las mediciones de las muestras  $\text{BFN}_x$  con  $x = 1$ . Las mediciones M-H presentan un ciclo de histéresis magnéticos a temperatura ambiente y las mediciones de la magnetización en función de la temperatura presentan un pico característico de transición de fase “vítrea”.

El origen del comportamiento ferromagnético es discutido a partir de cálculos de primeros principios realizados por un integrante del grupo para un material similar: el Aurivillius de cuatro capas  $\text{Bi}_5\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Ti}_3\text{O}_{15}$ , donde se observa que la incorporación de Co no afecta su condición de ferroeléctrico. Además, se observa que el Co tiene un momento magnético nulo y la interacción de los momentos magnéticos de los Fe en el estado de mínima energía sigue siendo AFM, aunque esta se reduce aún más cuando se sale de la distribución homogénea (tipo “tablero de ajedrez”) y se pasa a una distribución con zonas ricas en Fe y Co, generando así una magnetización neta no nula a través de: (i) del aumento de la interacción DM anisotrópica favoreciendo así una inclinación fuera del plano de los espines (hacia la dirección c) y, (ii) fuentes de espín no compensados por el “aglomerado” de iones magnéticos.

A través de todo el trabajo realizado en esta tesis se consigue desarrollar un compuesto con estructura de Aurivillius de tres capas dopado con iones magnéticos, que presenta ciclos de histéresis ferroeléctricos y magnéticos a temperatura ambiente. Se brinda una buena perspectiva de la incidencia de la variación de las propiedades estructurales, ferroeléctricas y magnéticas del BIT a través del dopado con Co, Fe y Nb, tanto desde el punto de vista experimental como a través de las simulaciones de primeros principios. Además, genera buenas expectativas para la utilización del BIT dopado con iones magnéticos como material multiferroico en aplicaciones tecnológicas.

Gran parte de los resultados obtenidos en este tesis se presentaron en las siguientes publicaciones y congresos:

- C. Lavado, M.G. Stachiotti. **Fe<sup>3+</sup>/Nb<sup>5+</sup> co-doping effects on the properties of Aurivillius Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> ceramics**, Journal of Alloys and Compounds, Volume 731, 2018, Pages 914-919, ISSN 0925-8388 [8]
- C. Lavado, A.F. Rébola, R. Machado, M.G. Stachiotti. **Multiferroic properties of three-layer Aurivillius compound Bi<sub>4</sub>TiFeNbO<sub>12</sub>: A first-principles and experimental study**, Solid State Communications, Volume 320, 2020, 114028, ISSN 0038-1098, [9]
- C. Lavado, M.G. Stachiotti. **Room-temperature multiferroic behavior in three-layer Aurivillius compound Bi<sub>3,25</sub>La<sub>0,75</sub>Ti<sub>2</sub>Nb<sub>0,5</sub>(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>0,5</sub>O<sub>12</sub> (por ser enviado) 2022.**
  
- **Desarrollo de materiales multiferroicos con estructura de aurivillius mediante el dopado de Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> con Fe/Nb.** 3ras Jornadas Nacionales de Investigación Cerámica (JONICER). 9 al 13 de Octubre 2017 - Mar del Plata, Argentina.
- **Aurivillius Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> ceramics co-doped with Fe/Nb.** XXIII Latin American Symposium on Solid State Physics (SLAFES). 10 al 13 de Abril 2018 - San Carlos de Bariloche, Argentina.
- **Single phase multiferroic Compounds by doping Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> with Fe<sup>+3</sup> ions.** 7th International Congress on Ceramics (ICC). 17 al 21 de Junio 2018 - Foz do Iguacu - Brasil.
- **Propiedades estructurales y eléctricas de cerámicos de Bi<sub>3,25</sub>La<sub>0,75</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> dopados con iones magnéticos.** 7mo encuentro de jóvenes investigadores en ciencia y tecnología de los materiales. 5 y 6 de Septiembre 2019 - Rosario - Argentina.

# Índice general

<b>Agradecimientos</b>	<b>III</b>
<b>Resumen</b>	<b>V</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Materiales ferroeléctricos . . . . .	2
1.1.1. Una breve historia de ferroelectricidad . . . . .	3
1.1.2. Ferroelectricidad . . . . .	6
1.1.3. Ferroeléctricos con estructura de perovskita . . . . .	11
1.1.4. Ferroeléctricos con estructura de perovskita laminar: compues- tos Aurivillius . . . . .	12
Aurivillius: Titanato de Bismuto (BIT) . . . . .	13
1.2. Materiales magnéticos . . . . .	17
1.2.1. Clasificación de materiales magnéticos . . . . .	17
1.2.2. Interacción de intercambio . . . . .	21
Modelo de Momento Localizado . . . . .	22
Modelo de Bandas de Stoner . . . . .	23
1.2.3. Antiferromagnetismo y superintercambio . . . . .	24
1.3. Materiales multiferroicos . . . . .	25
1.3.1. Efecto magnetoeléctrico . . . . .	26
1.3.2. La escasez de ferroeléctricos ferromagnéticos . . . . .	28
1.4. Antecedentes . . . . .	29
1.4.1. Aurivillius de cuatro capas: BFTO . . . . .	30
1.4.2. Dopado de BFTO . . . . .	33
1.4.3. BIT dopado con Fe . . . . .	34
1.5. Objetivos . . . . .	36
<b>2. TÉCNICAS Y DESARROLLO</b>	<b>37</b>
2.1. Desarrollo experimental . . . . .	37

2.1.1.	Fabricación de muestras . . . . .	38
	Precursores . . . . .	40
	Molienda y mezclado . . . . .	41
	Calcinado . . . . .	42
	Prensado . . . . .	42
	Sinterizado . . . . .	43
2.1.2.	Caracterización estructural . . . . .	44
	Difracción de rayos X . . . . .	44
	Microscopía SEM con EDS . . . . .	44
	Espectroscopía RAMAN . . . . .	44
2.1.3.	Preparación de muestras . . . . .	45
2.1.4.	Caracterización eléctrica y magnética . . . . .	45
	Constante y pérdida dieléctrica . . . . .	47
	Histéresis ferroeléctrica . . . . .	48
	Caracterización magnética . . . . .	49
2.2.	Cálculos ab-initio . . . . .	50
<b>3.</b>	<b>BIT dopado con Fe/Nb</b>	<b>55</b>
3.1.	Estudios estructurales . . . . .	56
	3.1.1. Espectros de difracción de rayos x (DRX) . . . . .	56
	3.1.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM) . . . . .	59
	3.1.3. Espectroscopía Raman . . . . .	61
3.2.	Mediciones eléctricas . . . . .	62
	3.2.1. Constante y pérdida dieléctrica . . . . .	63
	3.2.2. Transición de fase ferroeléctrica . . . . .	64
	3.2.3. Histéresis Ferroeléctrica . . . . .	67
3.3.	Mediciones magnéticas . . . . .	69
3.4.	Conclusiones de la primera etapa . . . . .	72
<b>4.</b>	<b>¿Es posible el <math>\text{Bi}_4\text{TiFeNbO}_{12}</math>?</b>	<b>75</b>
4.1.	Mediciones estructurales . . . . .	75
	4.1.1. BFN vs T vs % $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . . . . .	76
	4.1.2. BLFN: $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{TiFeNbO}_{12}$ . . . . .	77
	4.1.3. Espectroscopía Raman . . . . .	80
	4.1.4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) . . . . .	81
4.2.	Mediciones eléctricas . . . . .	83

4.2.1. Constante y Pérdida Dieléctrica . . . . .	84
4.2.2. Histéresis Ferroeléctrica . . . . .	86
4.3. Mediciones Magnéticas . . . . .	88
4.4. Cálculos ab-initio . . . . .	89
4.5. Conclusiones de la segunda etapa . . . . .	95
<b>5. BIT Co-dopado con Fe-Co</b>	<b>99</b>
5.1. 50 % Fe - 50 % Co . . . . .	99
5.2. BFC - $x = 1$ . . . . .	102
5.3. Ab-initio $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ dopado con Co . . . . .	111
5.4. Conclusiones de la última etapa . . . . .	118
<b>6. Conclusiones y perspectivas futuras</b>	<b>121</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>129</b>



# Capítulo 1

## Introducción

Se denominan *materiales multiferroicos* a aquellos que poseen más de un ordenamiento *ferro*, es decir, que son ferromagnético, ferroeléctrico y/o ferroelástico en la misma fase. En los últimos años ha resurgido el interés por estos materiales, particularmente por los que presentan ordenamiento magnético y ferroeléctrico simultáneamente, en parte debido al desafío académico que presentan y, además, por las potenciales aplicaciones tecnológicas. De por sí, los materiales ferromagnéticos y ferroeléctricos son utilizados en gran variedad de dispositivos, por lo que la posibilidad de tener ambas propiedades en el mismo material hace pensar, o al menos especular, con sus posibles aplicaciones.

Este interés no radica solamente en la posibilidad de obtener una material que sea ferroeléctrico y ferromagnético al mismo tiempo, sino principalmente en la explotación del efecto *magnetoeléctrico*, que consiste en la posibilidad de manipular la polarización eléctrica a través de la aplicación de un campo magnético y, vice versa, la modificación de la magnetización con la aplicación de un campo eléctrico.

Los multiferroicos naturales son muy raros y la mayoría de los compuestos estudiados tienen una respuesta magnetoeléctrica muy débil u ocurre a muy bajas temperaturas, haciendo que sean poco aptos para utilizarlos en dispositivos o aplicaciones. Estos desafíos surgen de la aparente incompatibilidad entre los fenómenos magnéticos y ferroeléctricos: mientras los electrones *d* en los metales de transición resultan esenciales para el magnetismo, la ferroelectricidad requiere que estos átomos posean orbitales *d* vacíos. Además, para que sea ferroeléctrico, el material debe ser dieléctrico, mientras que muchos ferromagnetos tienden a ser metálicos.

## 1.1. Materiales ferroeléctricos

El prefijo 'ferro' suele indicar que está formado por hierro o que este es uno de sus ingredientes principales, sin embargo, en el caso de los *ferroeléctricos*, no refiere a la presencia de este elemento en su composición sino a la su polarización espontánea eléctrica análoga a la magnetización espontánea de los ferromagnetos.

Los materiales ferroeléctricos, desde su descubrimiento y su posterior desarrollo, han ido creciendo en popularidad, primero en los ámbitos exclusivamente académicos, debido a sus particulares propiedades físicas, pero luego comenzaron a ser vistos con interés para el desarrollo de aplicaciones tecnológicas por su versatilidad y potencialidad para su aplicación en dispositivos electrónicos. Para que un material sea considerado ferroeléctrico debe poseer dos características fundamentales: (i) poseer estados de polarización macroscópica no-nula (*polarización espontánea*) y (ii) la posibilidad de cambiar entre ellos mediante la aplicación de un campo eléctrico.

Los ferroeléctricos pertenecen al conjunto de los materiales piroeléctricos (modificación de la polarización con la temperatura), que a su vez pertenecen al de los materiales piezoeléctricos (polarización dependiente de la deformación) dentro del gran conjunto de materiales dieléctricos (Figura 1.1). Esto quiere decir que los ferroeléctricos poseen, además de ferroelectricidad, propiedades piroeléctricas, piezoeléctricas y dieléctricas. De aquí se desprende la vasta potencialidad de aplicaciones tecnológicas y el gran interés en ellos, entre las que se encuentran transductores y actuadores electromecánicos, microcapacitores, filtros de color, displays de computadoras, sensores infrarrojos, memorias ferroeléctricas (FRAMs), etc.

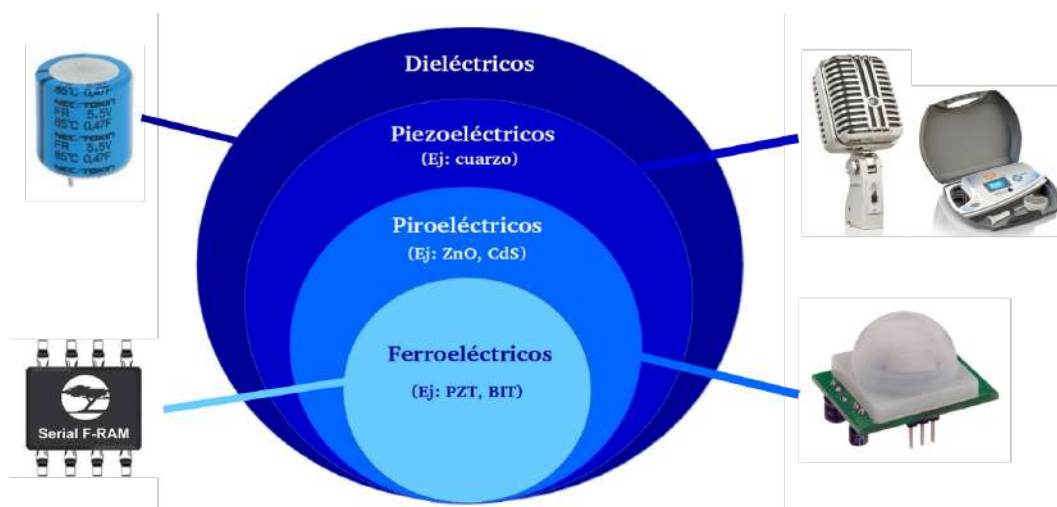


FIGURA 1.1: Diagrama de las propiedades de los materiales ferroeléctricos con aplicaciones.

### 1.1.1. Una breve historia de ferroelectricidad

Durante el siglo XVII, la fabricación de medicamentos consistía principalmente en la extracción de plantas y destilación de esencias. En los años 30, los hermanos Seignette, dueños de una farmacéutica en La Rochelle, una pequeña pero importante ciudad en la costa suroeste francesa, tomaron conciencia que muchos pacientes eran reticentes a ingerir los medicamentos debido a sus efectos secundarios. Esto motivó la búsqueda de drogas en formato mineral, como ya eran utilizadas en oriente desde hacia tiempo. Alrededor de 1665, como resultado de la investigación, se obtuvo una sal llamada “*sel polychreste*”, nombre derivado del griego *πολυχρηστος* (polychrestos) que significa “multiuso” o “de usos múltiples” [10]. La *sel polychreste* o la “sal de Rochelle”, como la conocemos hoy en día, conquistó el mercado de Francia y se propagó su uso por más de dos siglos [11].



FIGURA 1.2: Sal de Rochelle: cristal y forma química.

Casi 200 años después, las propiedades físicas de la sal de Rochelle (tartrato mixto de potasio y sodio:  $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ ) comenzaron a despertar interés. En 1824 David Brewster observó respuesta piroeléctrica [12] y en 1880 los hermanos Pierre y Jacques Curie establecieron la existencia de efectos piezoeléctricos [13] donde, además, notaron que ésta era mucho más activa que en el resto de los cristales, incluyendo el cuarzo. Thomas Edison fue uno de los primeros en utilizar sus propiedades piezoeléctricas con fines comerciales en el fonógrafo (1899), aunque era demasiado costoso y no fue considerado más que una curiosidad, por lo que el cristal de Rochelle seguía confinado a los ambientes académicos.

Peter Debye (como se lo conoce hoy en día), se detuvo a examinar los trabajos sobre piezoelectricidad y, en 1912, postuló que cierta clase de moléculas transportan un momento dipolar eléctrico permanente, en analogía con el momento magnético de los átomos de la sustancia paramagnética. Siguiendo la teoría de paramagnetismo de Langevin, propuso la ecuación  $(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2) = a + b/T$ , donde  $a$  es proporcional a la densidad del material y  $b$  al cuadrado del momento dipolar eléctrico [14] (la cual fue confirmada años más tarde en varios casos). Pero Peter no se quedó ahí y observó

que para una temperatura crítica  $T_K = b/(1 - a)$ , la constante dieléctrica tiende a infinito, por lo que propuso que  $T_K$  sea el análogo a la temperatura de Curie para el ferromagnetismo. Es decir, para temperaturas debajo de  $T_K$  **debería existir una polarización eléctrica permanente incluso en ausencia de campo eléctrico aplicado**. Sin saberlo aún, estaba postulando una de las características fundamentales de la ferroelectricidad.

Llegando a fines de 1912 y, a partir del modelo de Debye, Erwin Schrödinger da otro paso y propone extenderlo para los sólidos, especulando que todo se vuelven “ferroelektrisch” (ferroeléctricos) a suficiente baja temperatura [15]. Es decir, Schrödinger es quien acuña el término “ferroeléctrico”.

La primera mitad del siglo XX estuvo marcada, no sólo por una, sino dos grandes guerras, y se sabe que los conflictos bélicos muchas veces han motorizado el desarrollo científico y técnico. Durante la primer guerra mundial, creció el interés por estos cristales principalmente por su alta respuesta piezoeléctrica. En 1918, Nicholson en USA [16] y Langevin en Francia [17] desarrollan, de manera independiente, el detector submarino ultrasónico.

Ya terminada la primera gran guerra, en 1919, Joseph Valasek bajo la supervisión del profesor W. Swann, comienza un estudio sistemático de la analogía entre las propiedades magnéticas de los ferromagnéticos y las propiedades dieléctricas de la sal de Rochelle. En abril del año siguiente presentó su primer publicación en la reunión de la American Physical Society donde postuló:

“El desplazamiento dieléctrico  $D$ , intensidad eléctrica  $E$  y la polarización  $P$  son análogos a  $B$ ,  $H$  y  $I$  en el caso del magnetismo. La sal de Rochelle muestra una histéresis eléctrica en  $P$  análoga a la histéresis magnética”.<sup>a</sup>

<sup>a</sup>The dielectric displacement  $D$ , electric intensity  $E$  and polarisation  $P$  are analogous to  $B$ ,  $H$  and  $I$  in case of magnetism. Rochelle salt shows an electric hysteresis in  $P$  analogous to the magnetic hysteresis.

En diciembre del mismo año publicó en Physical Review el primer **ciclo de histéresis de un material ferroeléctrico** [18, 19], característica principal de este tipo de materiales. Si bien Valasek nunca utilizó el término “ferroeléctrico” en su publicación -¿será que no se había enterado de la propuesta de Schrödinger? - sus estudios conducirán al establecimiento del término “ferroelectricidad” para describir este tipo de fenómenos.

Hasta entonces, la sal de Rochelle era el único compuesto conocido con propiedades ferroeléctricas y muchos investigadores se preguntaban si existía algún otro. Entre ellos estaba Paul Scherrer, quien creía que las moléculas de agua eran esenciales para la ferroelectricidad mientras que su estudiante, Georg Busch, tenía la idea de que ésta se originaba en la movilidad de los átomos de hidrógeno más que en las moléculas de agua. En marzo de 1935, encontraron ferroelectricidad en el  $KH_2PO_4$  (conocido como KDP) con una temperatura crítica de 123K [20], lo que significó un salto en el campo de la ferroelectricidad, convirtiéndolo en un compuesto modelo. Más aún, en 1938 Busch sugirió que los enlaces de hidrógeno con los átomos de oxígeno adyacentes eran los responsables de la ferroelectricidad [21].

Llega septiembre de 1939, Alemania invade Polonia y comienza la Segunda Guerra Mundial: el nuevo conflicto bélico vuelve a motivar el interés por los materiales ferroeléctricos (principalmente para sonares, entre otras aplicaciones tecnológicas). En 1941, Thurnnaurer y Deaderick producen cerámicos de gran constante dieléctrica a partir del dopado de  $TiO_2$  con  $BaO$  [22], con valores diez veces más grandes que los valores de cualquier otro cerámico conocido. Esto dio comienzo a la carrera por intentar entender la naturaleza de esta anomalía dieléctrica en el cerámico de  $BaO - TiO_2$  hasta que, en 1946, se mide el cambio de polarización en estos. **Se había encontrado la primer perovskita ferroeléctrica creada por el hombre: el Titanato de Bario** ( $BaTiO_3$ ). Este descubrimiento fue de gran importancia, ya que mostraba por primera vez la existencia de ferroelectricidad en materiales de óxidos simples y que esta puede estar presente en ausencia de enlaces de hidrógeno [23].

Al finalizar la guerra, se liberaron muchas de estas investigaciones y el interés alcanzó los mercados de aplicaciones tecnológicas: grandes capacitores de bajo volumen para circuitos de televisores y radios, acelerómetros, generadores ultrasónicos, etc. Debido a la simplicidad de su estructura cristalina con sólo 5 átomos por celda unidad, el  $BaTiO_3$  se convirtió en el material ferroeléctrico más extensamente estudiado. Esto, además, impulsó la búsqueda de otras perovskitas ferroeléctricas, ¡con muy buenos resultados!

En 1949 y 1950, Bengt Aurivillius realizó tres publicaciones [24-26] con el estudio de unos compuestos formados por capas de pseudo-perovskitas entre planos de óxido de bismuto:  $CaNb_2Bi_2O_9$ ,  $Bi_4Ti_3O_{12}$  y  $BaBi_4Ti_4O_{15}$ . Estos compuestos tienen la atractiva característica de, además de ser ferroeléctricos, tener una alta temperatura crítica. Desde entonces, se han encontrado varios compuestos con estructura de Aurivillius. El  $Bi_4Ti_3O_{12}$  entre ellos, que será objeto de estudio de esta tesis.

### 1.1.2. Ferroelectricidad

Una de las características fundamentales de un material ferroeléctrico es presentar una polarización espontánea, es decir, la presencia de un momento dipolar en ausencia de campo eléctrico. Para que esto sea posible, es necesario que los iones y los electrones que lo componen no posean un orden centrosimétrico (condición necesaria pero no suficiente). Por ejemplo, la estructura wurtzita posee un arreglo no centrosimétrico de sus iones pero hasta el momento no se ha demostrado que su polarización pueda cambiarse, lo que es la segunda característica fundamental (y necesaria): poder cambiar entre al menos dos estados de polarización espontánea estables diferentes a través de la aplicación de un campo eléctrico; por lo que esta estructura no es considerada ferroeléctrica.

La polarización espontánea ferroeléctrica del material usualmente no está alineada uniformemente, las regiones dentro de éstas unidades cristalográficas que tienen la misma orientación de la polarización se denominan dominios ferroeléctricos, y la región entre dos de estos se llama pared de dominio. Estos dominios se forman para minimizar la energía electrostática del campo despolarizante y de la energía elástica asociada a las deformaciones que sufren los materiales ferroeléctricos en el paso de la fase paraeléctrica a la ferroeléctrica. Este campo despolarizante puede ser muy fuerte haciendo que la formación de un monodominio sea energéticamente desfavorable. La energía electrostática asociada al campo despolarizante se puede minimizar si el ferroeléctrico se divide en dominios con orientación opuesta o si las cargas despolarizante se pueden compensar por conducción eléctrica a través del cristal.

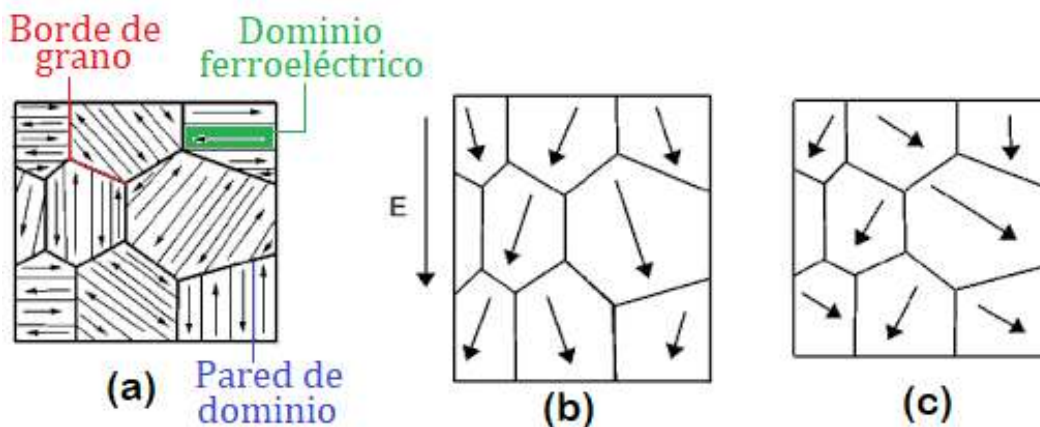


FIGURA 1.3: Dominios ferroeléctricos en material policristalino: (a) Material con polarización neta nula; (b) material en campo aplicado y (c) material con polarización remanente no nula.

En la figura 1.3(a) se muestra un material policristalino con polarización nula, es decir, los momentos dipolares microscópicos están orientados de tal manera que la polarización macroscópica ("total") es nula. En la figura b se muestra que, si se aplica un campo eléctrico lo suficientemente intenso, los momentos dipolares buscar alinearse con éste para minimizar su energía libre. Por último, al quitar el campo externo, los momentos dipolares buscan reordenarse para reducir la energía del campo despolarizante, aunque la falta de energía que permite el movimiento de las cargas o de las paredes del dominio resulta en una polarización macroscópica *no nula* (figura c).

La característica que define la ferroelectricidad es la posibilidad de cambiar entre diferentes estados de polarización a través de la aplicación de un campo eléctrico. El mecanismo de cambio tiene lugar en escalas mayores a la celda unidad y generalmente requiere la dilatación y contracción de dominios a partir del movimiento de sus paredes. Es decir, poder observar un ciclo de histéresis es una característica necesaria para establecer la existencia de ferroelectricidad.

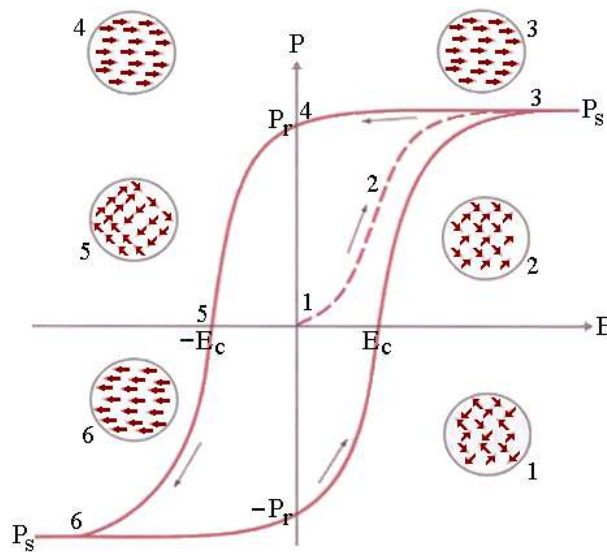


FIGURA 1.4: Ciclo de histéresis ferroeléctrico.

En la figura 1.4 se muestra un ciclo de histéresis ferroeléctrico característico. Si partimos de un material con polarización neta nula, es decir, donde los momentos dipolares no presentan una dirección preferencial. Al aplicar un campo eléctrico en una dirección, el material comienza a polarizarse debido a su condición de dieléctrico, con una respuesta lineal, es decir, proporcional al campo aplicado (punto 1). Al aumentar la intensidad del campo y haber energía suficiente para redireccionar los momentos dipolares, estos comienzan a orientarse en dirección al campo aplicado y la suma de

ambos efectos provoca el rápido aumento de la polarización (punto 2). Una vez orientados todos los momentos dipolares, se considera que se ha alcanzado la saturación  $P_s$  (figura 1.3-b), por lo que al seguir aumentando el campo eléctrico vuelve a aparecer una respuesta lineal correspondiente a la polarización dieléctrica (punto 3), siempre y cuando no se produzca una ruptura dieléctrica. Ahora bien, si comenzamos a reducir la intensidad de campo eléctrico hasta hacerlo nulo, vemos que la polarización se reduce pero no se anula y el material queda con una polarización remanente  $P_r$  (punto 4), correspondiente a la polarización en ausencia de campo eléctrico (figura 1.3-c). Este es un punto característico del ciclo y un valor de gran importancia, ya que permite caracterizar que tan “buen ferroeléctrico” es y, por lo general, cuanto mayor sea, mejor.

Continuando con el estudio de la polarización del material en función del campo aplicado, se comienza a aplicar el campo en el sentido contrario. La primera respuesta es la lineal (dieléctrica) generando una pequeña reducción en la polarización neta. A medida que la intensidad del campo aumenta, como en el punto 2, se reorientan paralelamente al campo aplicado (en el sentido contrario en el que se encontraban en el estado anterior), reduciendo rápidamente la polarización del material. En este proceso el ciclo pasa por su segundo punto característico: el campo coercitivo  $E_c$  (punto 5), es decir, el punto en el cual se hace nula la polarización neta o, dicho de otro modo, el campo necesario para invertirla. Esto es un indicador de que tan “fácil” es polarizar el material y, junto a la polarización remanente, caracteriza la propiedad ferroeléctric del material. Una vez superado este punto, los dipolos siguen reorientándose en el sentido del campo hasta alcanzar nuevamente la saturación, aunque en sentido contrario (punto 6). A partir de aquí, el ciclo de completa de manera análoga a lo explicado desde el punto 3 al 6 - pero en el sentido contrario- como se ve en la figura 1.4. En su forma canónica, el ciclo es simétrico y tanto la polarización remanente como el campo coercitivo son fácilmente definidos y obtenidos.

Una condición que asegura la presencia de estados discretos de diferente polarización y que aumenta la posibilidad de cambiar entre ellos, a través de un campo eléctrico accesible, es que la estructura cristalina pueda ser obtenida a través de una “pequeña” distorsión de un estado de referencia de mayor simetría. Esto implica el desplazamiento polar de los átomos en la celda unidad, quedando acoplados a patrones de desplazamientos atómicos y a sus correspondientes tensiones. En el ejemplo de la figura 1.5 se muestra una estructura ferroeléctrica (tetragonal) obtenida a través

de una “pequeña distorsión” de una estructura de mayor simetría (cúbica) paraeléctrica con sus correspondientes desplazamientos iónicos.

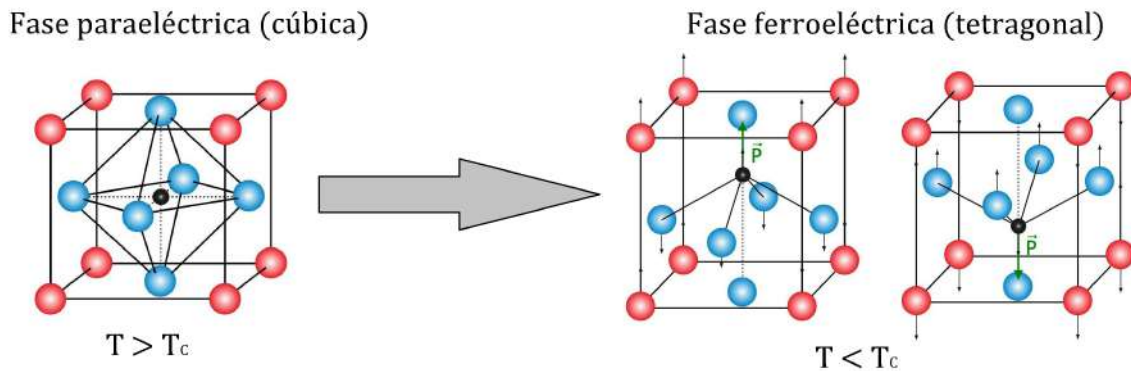


FIGURA 1.5: Transformación de estructura paraeléctrica cúbica (izquierda) de alta temperatura a una tetragonal ferroeléctrica (derecha) de baja temperatura con desplazamiento polar de los iones.

Como sucede en el ejemplo de la figura 1.5, en la mayoría de los ferroeléctricos existe una transición de fase con el aumento de la temperatura de un estado ferroeléctrico, con múltiples variantes relacionadas con la simetría, hacia una fase paraeléctrica con una única variante. En la mayoría de los casos, la estructura de referencia de alta simetría es la misma estructura cristalográfica observada en la fase paraeléctrica.

La relación que rompe la simetría entre la estructura paraeléctrica de alta simetría y la ferroeléctrica es consistente con una transición de fase de segundo orden y puede ser descrita a través de la teoría de Landau, donde la polarización es el parámetro de primer orden, lo que lleva a suponer que la susceptibilidad dieléctrica diverge en la temperatura de transición, denominada temperatura de Curie ( $T_C$ ). Por encima de la temperatura de Curie, la permitividad dieléctrica del material cae con la temperatura de acuerdo a la ley de Curie-Weiss:

$$\epsilon \simeq \frac{C}{T - T_C} \quad (1.1)$$

donde  $C$  es la constante de Curie. La transición hacia una fase ferroeléctrica suele involucrar fuertes anomalías en algunas propiedades del material, por ejemplo la constante dieléctrica, y está acompañada de cambios en las dimensiones de la celda unidad correspondiente a la estructura cristalina.

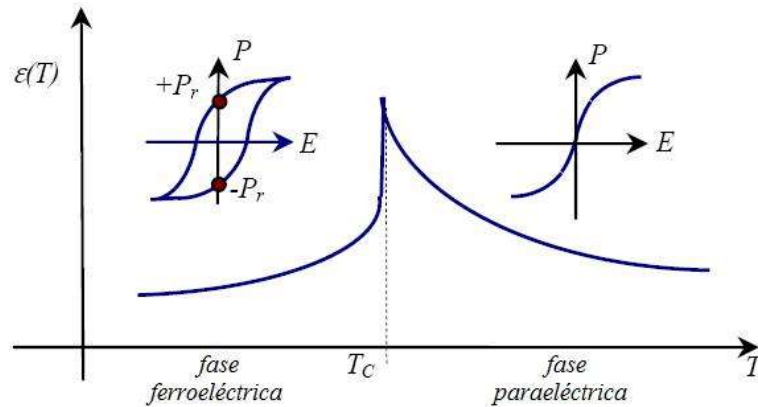


FIGURA 1.6: Ejemplo genérico de la constante dieléctrica en función de la temperatura con pico en la temperatura de Curie (transición de fase).

De la simplicidad estructural de la perovskita (sección 1.1.3) surgieron dos propuestas para describir las transiciones de fase ferroeléctricas: el mecanismo **displacivo** o **modo blando** y el **orden-desorden** (figura 1.7). A grandes rasgos, en el mecanismo displacivo se pasa de una fase paraeléctrica, donde no hay presencia de momentos dipolares, a una fase ferroeléctrica polar producida por el desplazamiento de los iones dentro de la celda descritos por el autovector asociado al modo blando, correspondiente al fonón transversal óptico de menor frecuencia con vector de onda  $q = 0$ , respecto al punto  $\gamma$  del centro de la zona de Brillouin.

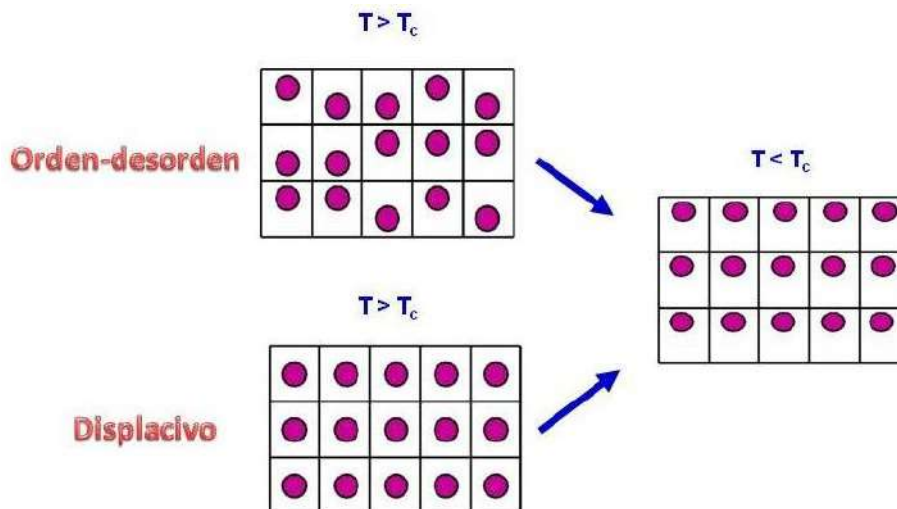


FIGURA 1.7: Representación de los mecanismos orden-desorden y displacivo para las fases paraeléctrica ( $T > T_C$ ) y ferroeléctricas ( $T < T_C$ ).

Por otro lado, en el mecanismo **orden-desorden** la fase paraeléctrica de alta temperatura es localmente polar pero macroscópicamente no-polar. En esta, el sólido está compuesto por partículas que se encuentran en un potencial local tipo doble pozo

acopladas entre sí por interacciones armónicas donde en la fase paraeléctrica todos los pozos de potencial tienen igual probabilidad de ocupación pero por debajo de la temperatura crítica, alguno de esos sitios adquiere una mayor probabilidad que los demás (movimiento está determinado por la altura de la barrera de potencial).

### 1.1.3. Ferroeléctricos con estructura de perovskita

Descubierta al finalizar la segunda guerra mundial, la familia de ferroeléctricos con estructura de perovskita se convirtió en la más estudiada. Los compuestos pertenecientes a esta familia poseen una fórmula química de la forma  $ABO_3$ , donde A y B representan los cationes aunque no necesariamente a un único elemento. Las propiedades físicas de esta familia son muy diversas: depende de la composición y el orden de los cationes, pueden ser metálicas o aislantes y mostrar varios tipos diferentes de órdenes estructurales y magnéticos. Los óxidos de perovskitas ferroeléctricos son una subfamilia de estos.

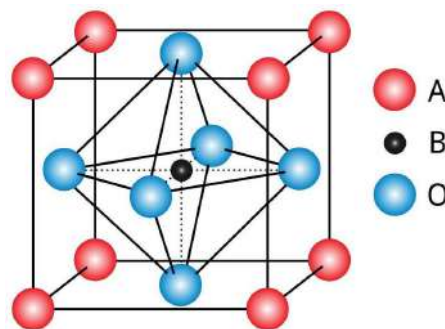


FIGURA 1.8: Modelo de la celda unidad de estructura perovskita.

La estructura de perovskita ideal, la cual puede ser considerada como la estructura de referencia de alta simetría y, además, es la estructura de la fase paraeléctrica de alta temperatura de la mayoría de los óxidos de perovskitas ferroeléctricos, tiene un grupo espacial  $Pm\bar{3}m$ , con una red cúbica simple y un motivo de 5 átomos. Como se muestra en la figura 1.8, considerando el átomo A como la esquina del cubo, el átomo B está en el centro del cubo y los oxígenos se ubican en el centro de las caras.

El predominio de distorsiones para compuestos que cristalizan en estructura de perovskita está relacionado a la frustración estructural de la estructura cúbica de perovskita considerado como un sólido iónico. Un criterio empírico para la estabilidad del tipo de estructura de perovskita perfecto fue llevado adelante por Goldschmidt (1926). Su modelo está basado en el concepto de radio iónico y las siguientes reglas: (i) Un catión está rodeado por tantos aniones como lo puedan tocar, pero no más;

(ii) Todos los aniones deben tocar los cationes y la distancia anión-cación es obtenida como la suma de sus radios iónicos [27].

La estructura de perovskita está completamente determinada por el tamaño del octaedro de oxígeno conteniendo los átomos  $B$  mientras que los átomos  $A$  deben entrar en los espacios del octaedro. Esta condición provee una relación ideal para los radios iónicos:

$$r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (1.2)$$

En la estructura de perovskita cúbica, por lo general, esto no se satisface. La desviación puede ser medida a través de un factor de tolerancia  $t$  definido como:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1.3)$$

Goldschmidt ha demostrado que la estructura de perovskita se forma cuando la condición expresada en (1.2) es satisfecha ( $t \approx 1$ ). Cuando  $t > 1$ , la estructura está impuesta por la distancia  $A-O$  y el átomo  $B$  es muy pequeño para el octaedro de oxígenos por lo que la estructura desarrollara una pequeña distorsión no centro-simétrica, como en  $\text{BaTiO}_3$ . A la inversa, cuando  $t < 1$ , el átomo  $A$  es pequeño en comparación con el espacio en el octaedro de oxígenos, el átomo  $A$  no puede efectivamente enlazarse con los 12 átomos de oxígeno vecinos. Si  $t$  es ligeramente menor que uno, las rotaciones y desviaciones del octaedro de oxígeno se verán favorecidas (como en el  $\text{SrTiO}_3$  y  $\text{CaTiO}_3$ ). Para  $t$  menores, el compuesto favorecerá una estructura fuertemente distorsionada con solo seis vecinos para el átomo  $A$  como en el  $\text{LiNbO}_3$ . Si el valor de  $t$  es muy diferente a la unidad la estructura de perovskita será desfavorable respecto a otra de los tipos de estructura conocidos de  $\text{ABO}_3$  [27].

#### 1.1.4. Ferroeléctricos con estructura de perovskita laminar: compuestos Aurivillius

En 1949, Bengt Aurivillius publicó los resultados de la investigación sobre compuestos cuya estructura está formada por capas de apilamiento regular de bloques de pseudo-perovskita entre planos de óxido de bismuto, la cual fue denominada Aurivillius en referencia a quien las describió por primera vez. Los bloques de apilamiento de pseudo-perovskitas tienen la forma general  $\text{A}_{p-1}\text{B}_p\text{O}_{3p+1}$  y los planos de óxido de

bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_2$ )<sup>2+</sup> (figura 1.9). La ecuación general de este tipo de compuestos es:



Se permiten varios cationes  $A$  y  $B$ , por lo que esta familia tiene numerosos representantes. Por ejemplo  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  ( $n = 1$ ),  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  ( $n = 2$ ) y  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $n = 3$ ). Otros miembros pueden ser generados permitiendo el apilamiento de bloques de perovskita de diferentes tamaños [27] (figura 1.10).

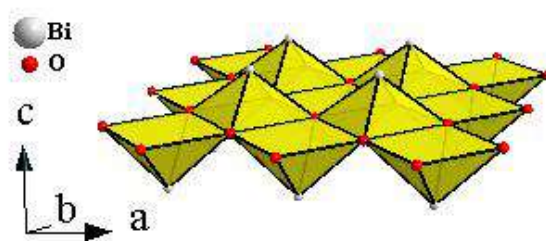


FIGURA 1.9: Plano de  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  de la familia Aurivillius [28].

Nownham [29] y su grupo identificaron que la polarización espontánea de perovskitas en capas de bismuto se debía al catión del octaedro (por ej:  $\text{Ti}^{4+}$ ) desplazado hacia el borde del octaedro. Cálculos de primeros principios [30] de las estructuras cristalinas de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{Bi}_3\text{Ti}_3\text{O}_9$  y  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  [31] han mostrado que la principal causa estructural para la ferroelectricidad en estos compuestos es el desplazamiento en el eje  $b$  de los átomos de bismuto en los sitios  $A$  de la perovskita con respecto a la cadena de octaedros de  $\text{TiO}_6$ .

La estabilidad de las fases de Aurivillius depende de la estabilidad de la capa de perovskita y el ajuste entre la capa  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  y la perovskita. En las perovskitas puras  $\text{ABO}_3$  la estabilidad viene determinada por el factor de tolerancia de Goldschmidt (ecuación 1.3). En la capa de perovskita de la estructura Aurivillius la limitación es mayor, y las posibles combinaciones se reducen ya que la perovskita y la capa  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  deben tener la misma dimensión lateral para poder crecer interconectadas. Los límites inferiores de los radios iónicos de  $A$  y  $B$  están determinados por la propia capa de perovskita mientras que los límites superiores los impone el ajuste entre capas [27].

### Aurivillius: Titanato de Bismuto (BIT)

El titanato de bismuto o BIT ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ) es uno de los compuestos Aurivillius que más popularidad ha ganado en los últimos años debido a su velocidad de cambio en la polarización, su gran resistencia a la fatiga [32], su alta temperatura de Curie [29] y

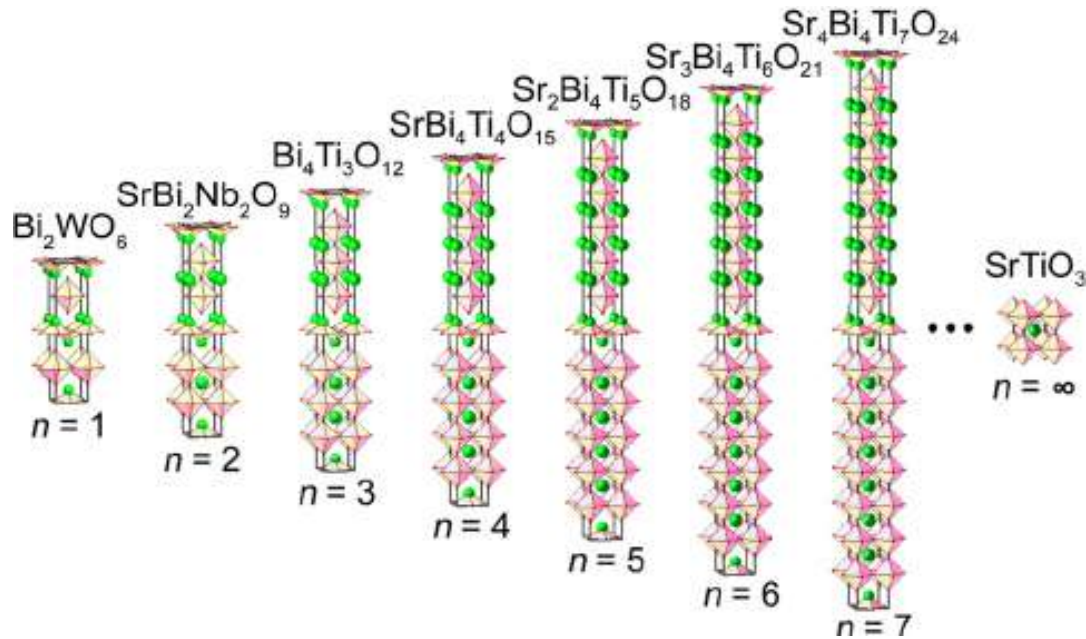


FIGURA 1.10: Compuestos con estructura Aurivillius de diferentes  $n$ . Los puntos verdes corresponden a los átomos de bismuto y los vértices de los octaedros a los átomos de oxígeno.

su composición libre de plomo frente a compuestos como el PZT (zirconato-zitanato de plomo), que ha sabido conquistar los mercados.

El BIT es un ferroeléctrico de la familia Aurivillius donde  $A = \text{Bi}$ ,  $B = \text{Ti}$ ,  $n = 3$  y  $m = 1$  de la ecuación general 1.4. Cada capa contiene tres celdas de perovskita con el Ti en el centro, dos de ellas se completan con los átomos de oxígenos enlazados con los átomos de bismuto de los planos de óxido de bismuto (figura 1.11). Los iones de bismuto ocupan dos posiciones diferentes: una en la capa de perovskita de coordinación 12, y la otra es la correspondiente al plano de  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  con coordinación 4. A diferencia de otros Aurivillius, es monoclinico [29] en la fase ferroeléctrica ( $T < T_c$ ).

El origen de la ferroelectricidad en el BIT está relacionado principalmente con el desplazamiento del ion de bismuto en la dirección  $a$  de la capa de perovskita [30], mientras que la componente de la polarización en la dirección  $c$  (perpendicular a la capa de  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ ) es significativamente menor y puede modificarse independientemente con respecto a la componente en el eje  $a$ . Mediciones en monocristales a temperatura ambiente [33] han mostrado valores de polarización de  $\sim 45 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  y un campo coercitivo de  $\sim 45 \text{kV}/\text{cm}$  en el eje  $a$ , mientras que en el eje  $c$  se observan valores de  $\sim 3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  y  $\sim 5 \text{kV}/\text{cm}$  respectivamente. Una de las características distintivas del BIT es la forma de “plaqueta” que tienen sus granos (figura 1.12), lo que genera que la respuesta ferroeléctrica muestre un comportamiento anisotrópico. Así mismo,

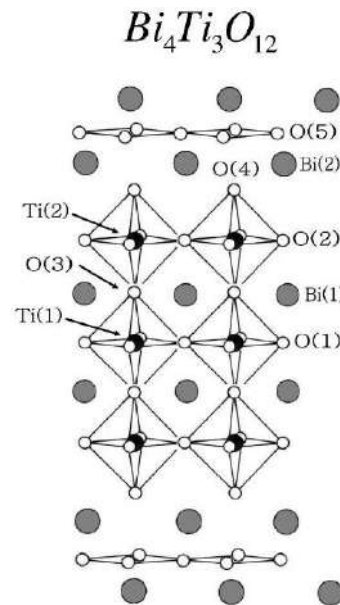


FIGURA 1.11: Celda unidad del titanato de bismuto [30].

los valores varían mucho para materiales policristalinos ya que entran en juego otros parámetros como la densidad, el tamaño del grano y la textura.

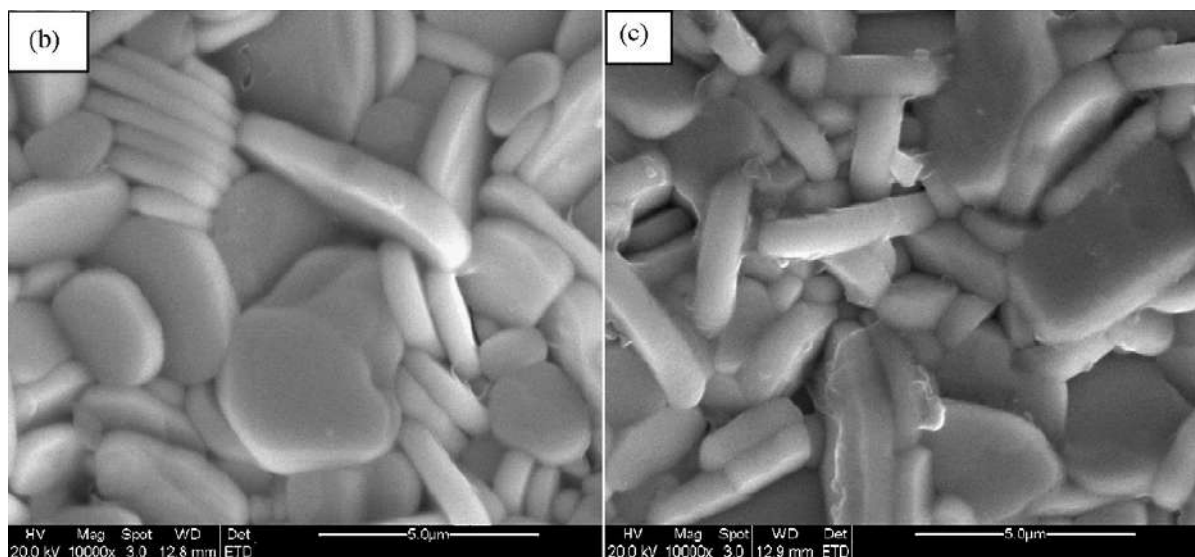
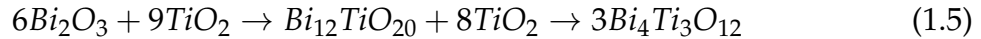


FIGURA 1.12: Imagen obtenida a través de microscopía electrónica de barrido BIT policristalino obtenida por Yunyi et al [32].

El trabajo realizado por Navarro-Rojero [34] ha demostrado que la formación de BIT, a partir de los óxidos  $Bi_2O_3$  y  $TiO_2$ , ocurre a través de una fase intermedia de silenita  $Bi_{12}TiO_{20}$  (ecuación 1.5). La fase de silenita se empieza a formar a temperaturas por encima de los  $300^\circ C$  y es estable hasta los  $750^\circ C$ . Sin embargo, en presencia de

TiO<sub>2</sub> la fase de silenita reacciona para formar BIT a temperaturas mayores de 500°C, como se muestra en la expresión 1.5.



Sin embargo, estas no son los únicos compuestos que pueden aparecer de la reacción de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - TiO<sub>2</sub>. El Bi<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>11</sub> es el que posee la mayor temperatura de descomposición peritectica y existe en dos formas: la α-Bi<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>11</sub> que es antiferroeléctrico y transforma a β-Bi<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>11</sub> alrededor de 233°C, la cual es paraeléctrica. El Bi<sub>8</sub>TiO<sub>14</sub> ha sido poco reportado en la literatura aunque es probablemente debido a que su estructura es muy próxima a la del Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub>, lo que dificulta su detección a través de los espectros de difracción de rayos x. Además, alrededor de 600° se descompone en el aurivillius Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> y la silenita Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub>, con bastante interés debido a sus propiedades ópticas y fotocatalíticas. Por último aparece también Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, con estructura pirocónica (cúbica), que ha sido descrito como un compuesto no-estequiométrico y con una corta región de estabilidad desde donde se descompone en Bi<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>11</sub> y Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> [35]. Si bien en la bibliografía se pueden encontrar variaciones en los diagramas de fases del BIT, la mayoría coincide cualitativamente y expresan sus diferencias en los valores de concentración y temperatura, en la figura 1.13 se muestra uno de los más representativos.

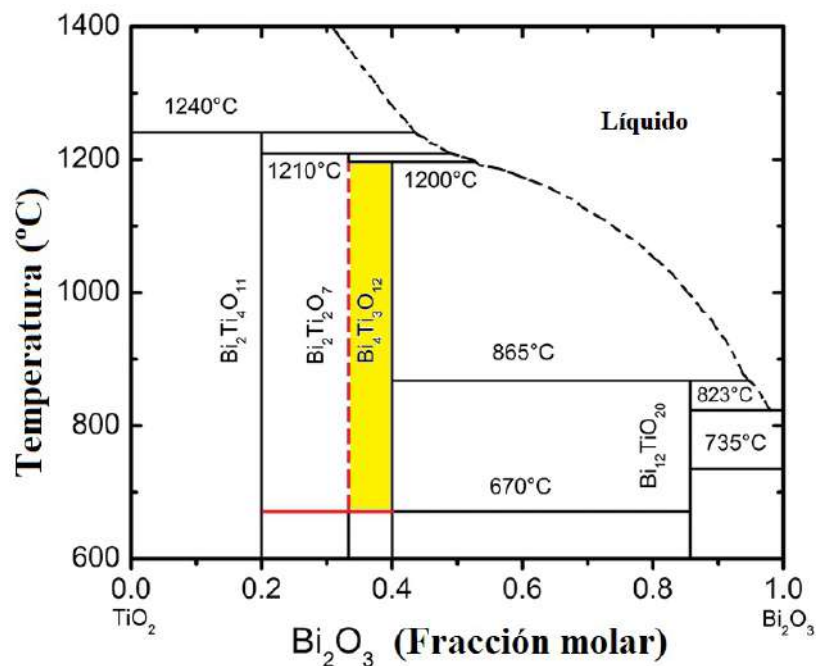


FIGURA 1.13: Diagrama de fase del sistema Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>. La línea vertical de trazos roja indica inestabilidad termodinámica [36].

## 1.2. Materiales magnéticos

Los materiales magnéticos han jugado -y lo siguen haciendo- un papel muy importante en el desarrollo tecnológico de la historia de la humanidad: desde la invención de la brújula entre los siglos XI y XII que permitió los grandes viajes de investigación, pasando por la era de la electricidad con sus generadores y motores eléctricos hasta la era moderna de la información donde, desde las cintas magnéticas a los discos rígidos, fueron la piedra angular del almacenamiento digital de información. Todo esto sin contar la cantidad de grandes científicos que han entretenido sus mentes durante incontable cantidad de horas en estos temas.

### 1.2.1. Clasificación de materiales magnéticos

Para hacer una sencilla descripción de los materiales magnéticos, vamos a definir *inducción magnética* como  $B = \mu_0(H + M)$ , donde  $H$  es el campo magnético aplicado (externo) y  $M$  es la magnetización del material y  $\mu_0$  es permeabilidad magnética del vacío. Tomando la respuesta magnética del material proporcional al campo aplicado  $M = \chi H$ , donde  $\chi$  es la susceptibilidad magnética, podemos escribir la inducción magnética como  $B = \mu_0(1 + \chi)H$ . A partir de estas expresiones, podemos ver la clasificación de los materiales magnéticos.

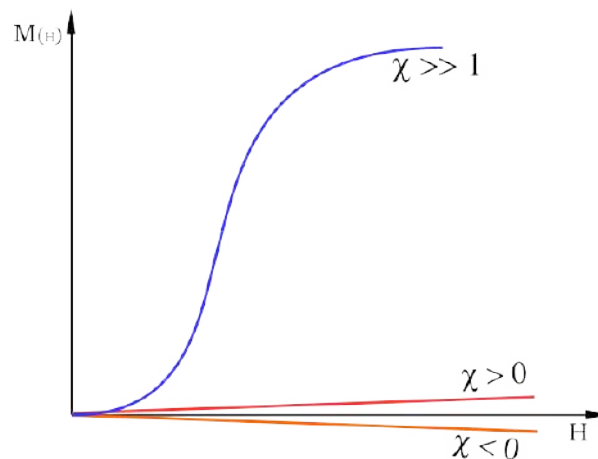


FIGURA 1.14: Diagrama de las diferentes respuestas magnéticas a la aplicación de un campo externo.

Como sucede con muchos materiales, los magnéticos también se clasifican según su respuesta a la aplicación de un campo externo, en este caso, un campo magnético  $H$ . En un acercamiento “fenomenológico” y desde un punto de vista macroscópico, encontramos tres respuestas claramente diferenciables. La primera es que el campo

inducido en el material  $B < \mu_0 H$  sea menor que el campo aplicado, es decir, que la magnetización del material  $M$  se oponga al campo aplicado ( $\chi < 0$ ). La segunda es que el campo inducido sea ligeramente mayor que el aplicado ( $0 < \chi$ ) o, como tercer caso, que la respuesta inducida sea mucho mayor que la intensidad del campo  $H$  ( $\chi \gg 1$ ). Esto lo podemos ver gráficamente en la figura 1.14.

Si nos paramos sobre el material y vemos lo que sucede con sus momentos magnéticos, se puede hacer una clasificación un poco más fina. Cuando  $\chi$  es negativo, la magnetización es débil y los dipolos magnéticos del material se orientan de manera paralela al campo aplicado pero en el sentido contrario (figura 1.15 a), estos materiales se denominan *diamagnéticos*, y podemos observar que son repelidos muy ligeramente ante un campo magnético. Estos tienen los niveles energéticos de sus electrones completos (electrones pares en sus capas) y no existen momentos magnéticos desapareados. En ausencia de campo externo, los momentos magnéticos tienen una distribución aleatoria, resultando en una magnetización nula. Algunos ejemplos de compuestos diamagnéticos son la sílice (cuarzo), el carbonato de calcio, el carbono y materiales orgánico, como también mucho de los metales de la tabla periódica como el cobre, la plata, el oro y el bismuto entre otros.

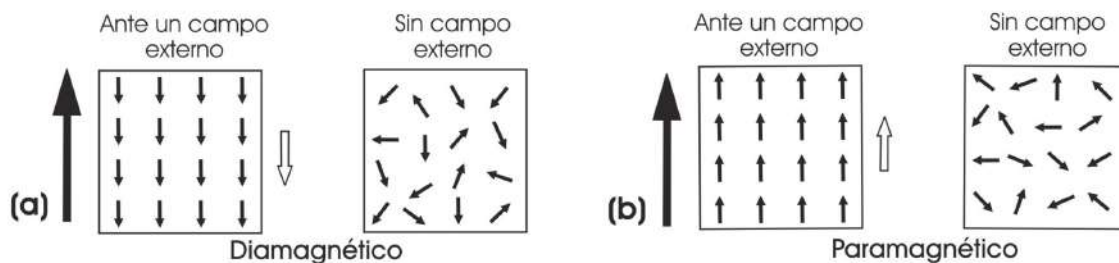


FIGURA 1.15: Esquema de la configuración de los momentos magnéticos de materiales (a) diamagnéticos y (b) paramagnéticos.

Los otros casos corresponden con un  $\chi$  positivo. Cuando esta magnetización es débil ( $\chi$  pequeño), se pueden observar dos casos: los materiales *paramagnéticos* y los *antiferromagnéticos*. El primero de estos corresponde cuando los momentos magnéticos se orientan paralelos y en el mismo sentido que el campo externo (figura 1.15 b) donde, en general, los niveles energéticos de sus electrones están incompletos (electrones impares en sus capas). Al igual que en el caso de los materiales diamagnéticos, en ausencia de campo aplicado la magnetización neta es cero. Algunos compuestos que pertenecen a este grupo son los silicatos de hierro, carbonato de hierro y manganeso como muchas de las tierras raras.

Los materiales antiferromagnéticos son aquellos donde el espín del electrón de los cationes es compartido con la capa de electrones de un anión intermedio (el oxígeno, para el caso de los óxidos) y entre ellos opera una fuerza de superintercambio. Esto implica que la dirección del espín del electrón de los cationes vecinos queda invertida, generando que los momentos magnéticos vecinos se opongan entre sí (figura 1.16). En la mayoría de los caso ambos momentos magnéticos son -casi- iguales, resultando en una magnetización neta cero, al igual que en ausencia de campo externo. No obstante, el antiferromagnetismo puro es muy raro y cualquier imperfección produce un desbalance que resulta en una débil magnetización no nula. Además, estos materiales sufren una transición de una fase paramagnética de alta temperatura a una antiferromagnética de baja temperatura. Cuando desaparece el campo externo la magnetización neta es cero. Ejemplos de este tipo de materiales son los óxidos de elementos de la primera serie de transición.

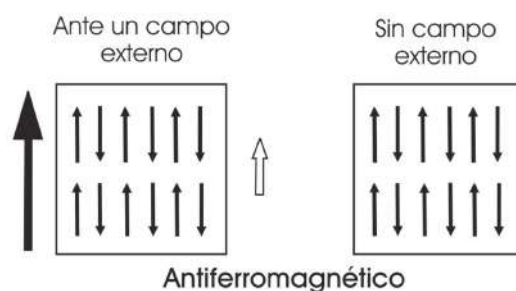


FIGURA 1.16: Esquema de la configuración de los momentos magnéticos de materiales antiferromagnéticos.

En el tercer caso de la figura 1.14 ( $\chi \gg 1$ ) también pueden identificarse dos efectos: *ferromagnetismo* y *ferrimagnetismo*. Estos han despertado un gran interés y ha atraído la atención tanto de los ámbitos académicos como tecnológicos debido a su fuerte respuesta frente a la aplicación de campos magnéticos y a la capacidad de conservar una magnetización no nula en ausencia de campo aplicado. La observación de un ciclo de histéresis (figura 1.18) es fundamental para determinar y caracterizar este tipo de materiales.

En el caso de los materiales *ferrimagnéticos* se comportan "macroscópicamente" como los ferromagnéticos pero microscópicamente como un antiferromagnético, ya que los momentos magnéticos adyacentes tienen sentidos opuestos pero con diferentes magnitudes (figura 1.17 a), resultando en una magnetización neta no nula que también se orienta con el campo aplicado. A diferencia de los antiferromagnéticos, estos conservan una magnetización no nula en ausencia de campo externo a temperaturas

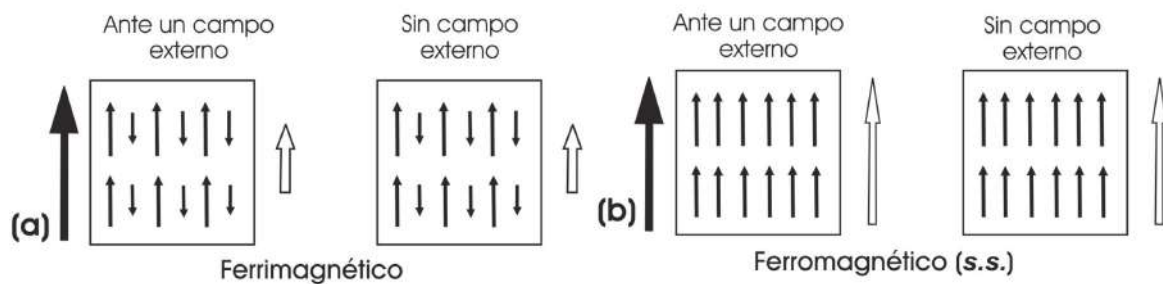


FIGURA 1.17: Esquema de la configuración de los momentos magnéticos de materiales (a) ferrimagnéticos y (b) ferromagnéticos.

menores a la temperatura de la transición de fase. Ejemplos son óxidos de hierro con estructura de espinela como la magnetita y la maghemita.

Por otro último, los materiales ferromagnéticos son los que han despertado mayor interés debido a su fuerte respuesta frente a la aplicación de campos magnéticos y a la conservación de la magnetización en ausencia de campo externo. En ellos los espines de electrones de cationes adyacentes se acoplan directamente en la misma dirección (figura 1.17 b), ya que entre ellos opera una fuerza de intercambio, que ocurre debido a que la energía de los dipolos vecinos es menor cuando los dipolos están alineados que en cualquier otra posición. De manera similar a los antiferromagnéticos y los ferrimagnéticos, existe una transición de una fase paramagnética de alta temperatura a una ferromagnética de baja temperatura. Algo que ha llamado la atención del mundo académico es la escasez los elementos con este tipo de propiedades: a temperatura ambiente solo el hierro, cobalto, níquel y rutenio [37]; y a temperaturas menores el gadolinio ( $T_C = 292\text{K}$ ) y el disprosio ( $T_C = 88\text{K}$ ).

El ciclo de histéresis magnético sigue el mismo proceso que el ciclo de histéresis ferroeléctrico descrito en la sección 1.1.2 pero con dipolos y campos magnéticos, claro está. Como se observa en la figura 1.18, si se comienza con un material desmagnetizado (punto 0), a medida que aumenta la intensidad del campo aplicado, los momentos magnéticos comienzan a orientarse en la misma dirección que el campo aumentando rápidamente la magnetización (punto 1) hasta alcanzar la saturación (punto 2). Si, a partir de este punto, se comienza a disminuir la intensidad se puede observar que, no sólo la magnetización es siempre mayor al del proceso del punto 0 al 2, sino que en ausencia de campo aplicado queda una magnetización remanente  $M_R$  (punto 3). Aplicando el campo en el sentido contrario se alcanza un valor de campo capaz de anular la magnetización del material (punto 4), que se lo conoce como *campo coercitivo*  $H_c$ . Si se sigue aumentando la intensidad el material vuelve a magnetizarse

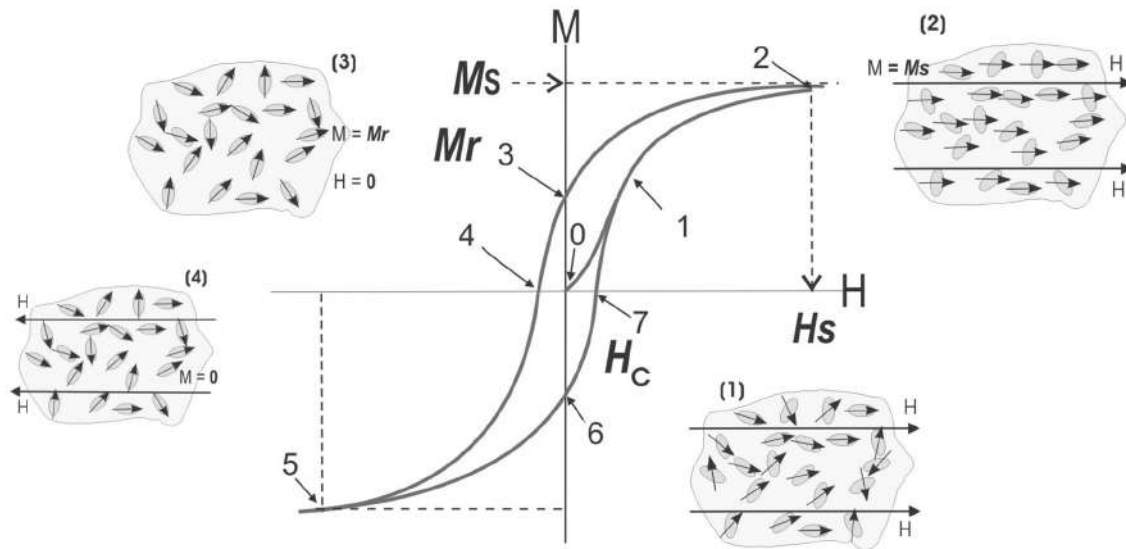


FIGURA 1.18: Ciclo de histéresis magnético.

hasta volver a alcanzar la saturación (punto 5) en la nueva dirección del campo. A partir de aquí el proceso se repite de manera homóloga al del realizado del punto 2 al 5 dando lugar al ciclo.

### 1.2.2. Interacción de intercambio

Si bien fenomenológicamente hay comportamientos análogos entre la ferroelectricidad y el ferromagnetismo, el origen de cada uno de estos está bastante diferente. Mientras un ferroeléctrico requiere el desplazamiento de los iones, en un ferromagnético los electrones constitutivos deben tener un momento angular neto. Esto puede suceder debido a la componente del momento angular, a su componente de espín o a ambas. De hecho, hay una importante fuerza conducente que busca alinear de manera paralela los espines de los electrones (generando un desbalance entre la cantidad de espín-*up* y espín-*down*): la energía de intercambio.

Existen dos teorías fenomenológicas de ferromagnetismo que han conseguido explicar varias de las propiedades de los ferromagnetos: la teoría de momentos localizados de Curie y Weiss, que surgió del estudio de dieléctricos magnéticos, y la teoría de bandas de Stoner<sup>1</sup> en metales. En el escenario de los momentos localizados, el momento magnético local existe en los iones del sólido para todas las temperaturas. Debajo de la temperatura de Curie, los momentos se alinean formando un estado

<sup>1</sup>Llamado así por el físico que lo propuso: el británico Edmund Clifton Stoner.

ferromagnético y, por encima de esta, estos se desordenan por la energía térmica y deja de haber magnetización neta. Este comportamiento es análogo al orden-desorden descrito para ferroeléctricos, donde los iones constitutivos siempre están desplazados pero sólo por debajo de la temperatura de Curie las direcciones de desplazamiento se orientan en el mismo sentido resultando en una polarización eléctrica neta. En la teoría de bandas, para temperaturas por encima de la de Curie existen la misma cantidad de espín-*up* que de espín-*down*, resultando en la ausencia de momento magnético. Debajo de la  $T_C$ , las bandas de espín están inequitativamente pobladas, resultando en un momento magnético neto. Esto es el análogo al modelo de ferroelectricidad displacivo, donde la temperatura de Curie es coincidente con el desplazamiento de los iones. En ambos modelos, electrones localizados, fuertemente relacionados, como los de los niveles  $d$  de los metales de transición o los  $f$  de las tierras raras, proveen el impulso para que se produzca el magnetismo.

### Modelo de Momento Localizado

En una publicación de 1907 [38], Weiss propuso que un “campo molecular” interno actúa en materiales ferromagnéticos alineando los momentos magnéticos, este parte del desequilibrio en la cantidad de espín-*up* y espín-*down* de los electrones localizados en cada ión o átomo, paralelos entre sí. Este campo molecular no es, de hecho, una interacción dipolar de largo alcance prevista originalmente, sino interacción de intercambio de corto alcance. Por debajo de la temperatura de Curie, el campo molecular es tan fuerte que magnetiza la sustancia incluso sin aplicar un campo exterior. A temperaturas suficientemente altas, la energía térmica  $kT$ , y los efecto entrópicos asociados superan la energía de alineamiento del campo molecular, resultando en una orientación aleatoria de los momentos magnéticos y en un comportamiento paramagnético. La propuesta de Weiss conduce al comportamiento de la susceptibilidad según la ley de Curie-Weiss, observado experimentalmente en varios materiales magnéticos:

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad (1.6)$$

donde también explica lo observado en la susceptibilidad de varios materiales anti-ferromagnéticos y ferrimagnéticos.

Sin embargo, la teoría de Weiss falla en un aspecto importante: no es capaz de explicar los valores medidos de los momentos magnéticos por átomo en algunos materiales ferromagnéticos, particularmente en metales ferromagnéticos. Existe dos diferencias significativas: la primera de acuerdo con la teoría de Weiss implica que el momento dipolar magnético en cada átomo o ión debería ser el mismo tanto en la fase ferromagnética como en la paramagnética -no es lo que se mide experimentalmente. Segundo, el momento dipolar magnético debería corresponder a un número entero de electrones, que tampoco se observa.

### Modelo de Bandas de Stoner

Un acercamiento más exitoso para metales es el uso de la teoría de bandas de Stoner [39], en la cual la fuerza conducente fundamental para el ferromagnetismo es nuevamente la energía de intercambio, la cual se minimiza si todos los electrones tienen el mismo espín. Oponiéndose al alineamiento de los espín está el incremento de la energía de la banda involucrada en transferir electrones de la banda de estados baja (ocupada equitativamente con electrones con espín-*up* y espín-*down*) hacia bandas de mayor energía. Esta energía de banda previene que metales simples se vuelvan ferromagnéticos.

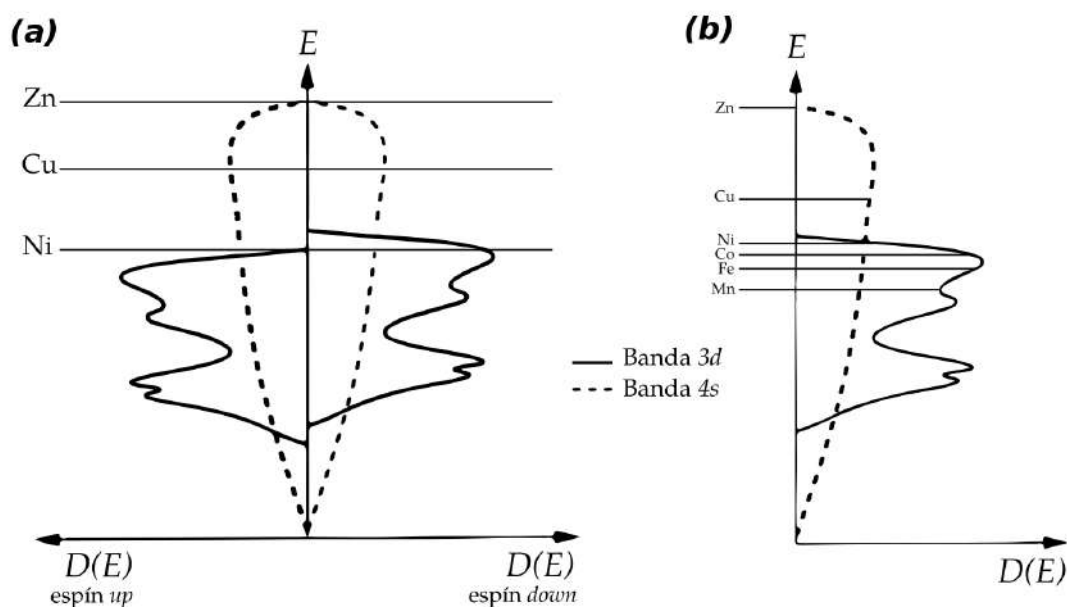


FIGURA 1.19: Esquema de las densidades de estado  $D(E)$  de las bandas 3d y 4s de algunos metales de transición donde las líneas horizontales representan los respectivos niveles de fermi [40].

En los metales de transición ferromagnéticos elementales: Fe, Ni y Co, el nivel de Fermi cae en una región de superposición de las bandas  $3d$  y  $4s$ . Las banda  $4s$  son anchas con una baja densidad de estados en el nivel de Fermi, por lo que la energía que se requeriría pasar un electrón del  $4s$  a un estado vacío de tal manera que pueda invertir su espín es mayor que la que ganaría por la reducción en la energía de intercambio resultante, por lo que las bandas de  $4s$  no se polarizan en espín. Por el contrario, la banda  $3d$  es estrecha y con una mayor densidad de estados en el nivel de Fermi. La mayor cantidad de electrones cerca del nivel de Fermi reduce la energía de banda necesaria para revertir el espín y domina la energía de intercambio. La interacción de intercambio produce un potencial de intercambio que efectivamente cambia la energía de los electrones con una dirección de espín relativa a la banda por electrones con la dirección opuesta, dando la estructura de la banda de intercambio partida (figura 1.19 a). El momento magnético no necesariamente corresponde a un número entero de electrones, dado que los electrones están distribuidos entre las bandas parcialmente ocupados  $4s$ ,  $3d\text{-up}$  y  $3d\text{-down}$ .

Los materiales reales no caen exactamente dentro de ninguno de estos modelos, aunque uno u otro usualmente presenta una descripción bastante razonable en la mayoría de los casos. Por ejemplo, los imanes de tierras raras presentan electrones  $f$  altamente localizados que son bien descritos por el modelo de momentos localizados de Weiss, mientras que en los metales ferromagnéticos, donde el orden magnético surge de los orbitales  $d$  menos localizados, se acercan más al modelo de bandas de Stoner.

### 1.2.3. Antiferromagnetismo y superintercambio

Aunque la energía de intercambio siempre se minimiza cuando los electrones tienen sus espines paralelos entre sí, en la práctica hay otras contribuciones a la energía electrónica y la resultante, particularmente en dieléctricos, es generalmente un arreglo antiferromagnético. Por ejemplo, la interacción de “superintercambio”, en la que el orden magnético entre los cationes está determinado por las consideraciones del enlace químico con los aniones intervinientes, suele conducir a antiferromagnetismo. En la relación de superintercambio, la energía es reducida a través de un enlace covalente entre el ión metálico  $M^+$  y el oxígeno  $O_2^-$ .

En el ejemplo de la figura 1.20 se observan dos cationes metálicos separados por un

anión oxígeno:  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{O}^{2-}$  respectivamente. Los cationes  $\text{Mn}^{2+}$  contienen 5 electrones en los orbitales  $3d$ , con cada electrón ocupando un orbital distinto y los espines todos paralelos entre sí. Como el ion  $\text{O}^{2-}$  tiene todos sus orbitales llenos, puede existir hibridación entre los orbitales  $2p$  del ion  $\text{O}^{2-}$  y los orbitales  $3d$  del ion  $\text{Mn}^{2+}$  a través de la donación de electrones de parte del  $\text{O}^{2-}$  hacia los orbitales semi-lenos del catión metálico. Asumiendo que los electrones que ocupan los orbitales  $3d$  del ion  $\text{Mn}^{2+}$  de la izquierda tienen espín *up*, entonces el enlace con el ion oxígeno sólo puede ocurrir si este último dona su electrón con espín-*down*. Esto deja un electrón con espín-*up* en el orbital  $p$  del oxígeno, disponible para ocupar un orbital  $3d$  del siguiente catión  $\text{Mn}^{2+}$  de la cadena, cuyos electrones  $3d$  tienen todos espín-*down*. De esta manera se ve cómo esta interacción entre iones magnéticos mediados por oxígenos genera un ordenamiento antiferromagnético entre ellos.

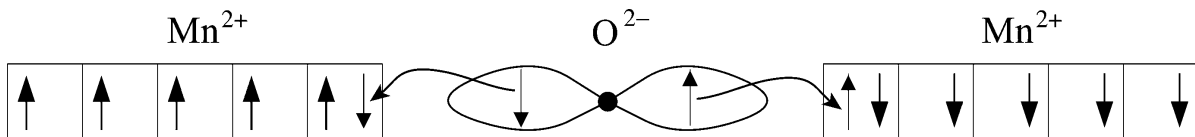


FIGURA 1.20: Esquema del mecanismo de *superintercambio* en el  $\text{MnO}$  [40].

### 1.3. Materiales multiferroicos

Un multiferroico es un material donde están presente, en la misma fase, al menos dos de las siguientes características: ferroelectricidad, ferromagnetismo y ferroelasticidad [41]. En esta definición también se incluyen materiales que presentan otros tipos de orden magnético, como el antiferromagnetismo o el ferrimagnetismo, como también los composites o compuestos en capas de materiales que poseen una única propiedad “ferro”. Cabe destacar que estos materiales todavía son poco comunes y muchos aspectos de su comportamiento no están bien entendidos, por lo que son un área emergente en la investigación.

El avance de la miniaturización de los componentes electrónicos ha impulsado la búsqueda de materiales multifuncionales que combinen las propiedades eléctricas y magnéticas de tal manera que un solo componente pueda realizar más de una tarea. Los multiferroicos resultan atractivos, no sólo por la combinación de ambas propiedades, sino por la potencial interacción entre las mismas generando nuevas funcionalidades. Algunas de sus potenciales aplicaciones (aunque todavía especulativas)

son elementos de memoria de múltiples estados donde la información es almacenada tanto en la polarización eléctrica como en la magnética, o nuevos medios de almacenamiento que podrían permitir la escritura de un *bit* ferroeléctrico y la lectura del campo magnético asociado a este, lo que eliminaría la actual desventaja de la lectura destructiva en memorias ferroeléctricas. Se podría anticipar la manipulación de propiedades eléctrica y ópticas (como la respuesta dieléctrica y óptica no lineal) a través de la aplicación de un campo magnético o la manipulación del comportamiento magnético a través de la aplicación de un campo eléctrico. Otras posibilidades podrían ser actuadores o transductores inusuales, donde se explota la capacidad de acoplarse a la polarización eléctrica o magnética.

### 1.3.1. Efecto magnetoeléctrico

En las secciones anteriores vimos que, dentro de los materiales eléctricamente polarizables, sólo un pequeño grupo de estos son ferroeléctricos. Del lado de la respuesta magnética sucede algo similar, un conjunto muy pequeño son “magnetizable”, es decir, que presentan una magnetización remanente en ausencia de campo externo. La intersección de estos dos pequeños grupos, siendo aun menor que estos, es el conjunto de los materiales multiferroicos (figura 1.21). Por si fuera poco, la existencia de ambas propiedades en el mismo material y en la misma fase, hasta el momento, no asegura el vínculo entre ellas, es decir, la presencia del efecto magnetoeléctrico.

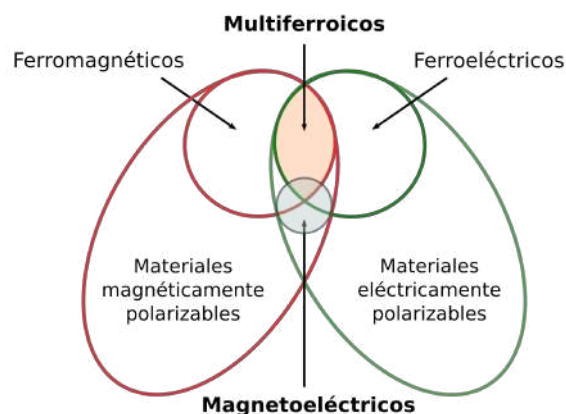


FIGURA 1.21: Diagrama de conjuntos de materiales magnéticos y ferroeléctricos, dieléctricos y ferroeléctricos, y multiferroicos y magnetoeléctricos [6].

La existencia independiente de dos o más parámetros de orden ‘ferro’ en un material resulta en una física muy interesante en sí misma [42], pero el acoplamiento

entre los grados de libertad eléctrico y magnético da lugar a un fenómeno adicional: la magnetoelectricidad, término introducido por Debye en 1926 [43] que se refiere a la interacción que puede darse entre subsistemas magnéticos y eléctricos en un material. Puede describirse como los cambios lineales que ocurren en la polarización eléctrica inducidos por campos magnéticos  $P = \alpha H$  o, de manera inversa, cambios en la magnetización inducidos por campos eléctricos  $M = \alpha E$  (en la figura 1.22 se muestran los diferentes acoples entre las propiedades magnéticas y eléctricas del material).

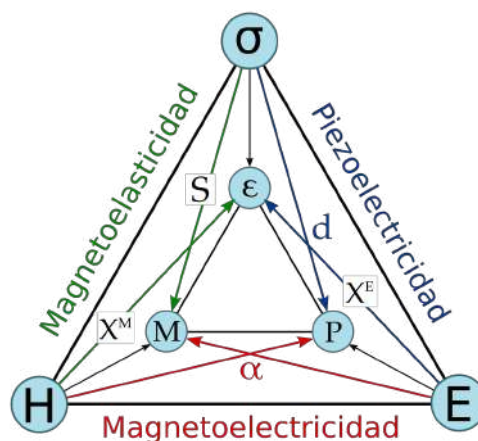


FIGURA 1.22: Esquema de las diferentes interacciones entre los campos magnéticos, eléctricos y las respectivas polarizaciones del material, incluyendo las propiedades elásticas [6].

Escenarios interesantes son donde la dirección de magnetización o polarización eléctrica puede ser modificada por la aplicación de un campo eléctrico o magnético respectivamente. Un trabajo previo en boracita de níquel-yodo [44] muestra que, debajo de los 60K, revertir la polarización eléctrica rota la magnetización  $90^\circ$ , indicando que el eje de magnetización, pero no su sentido, puede ser controlado a través de un campo eléctrico. Por el contrario, la pequeña polarización eléctrica en la perovskita  $\text{TbMnO}_3$  fue rotada  $90^\circ$  usando un campo magnético a baja temperatura ( $\sim 10 - 20\text{K}$ ) [45]. Recientes estudios computacionales [46] han sugerido que la inducción de un cambio de  $180^\circ$  en la magnetización a través de un campo eléctrico sería posible en materiales cuya magnetización se origina en el acople espín-órbita.

Este efecto puede existir en un material independientemente de la naturaleza de los órdenes magnético y eléctrico presentes en el mismo [47-49], esto quiere decir que la

condición de multiferroicidad no es una condición necesaria para que exista un acople magnetoeléctrico en un material y, por otro lado, no asegura que todos los materiales multiferroicos sean magnetoeléctricos. Además, los compuestos multiferroicos son escasos y esto puede deberse a que, en general, ferroelectricidad y magnetismo son propiedades que tienden a excluirse mutuamente.

### 1.3.2. La escasez de ferroeléctricos ferromagnéticos

Nicola Hill hace un análisis de los fundamentos físicos de la escasez de ferroeléctricos ferromagnéticos [42, 48] y propone que, mientras que el mecanismo más común que estabiliza el “descentrado” en las perovskitas ferroeléctricas son los enlaces del pequeño catión central con el octaedro de oxígenos, esto no sucede si dicho catión es magnético. En otras palabras, el efecto Jahn-Teller de segundo orden sucede para iones de metales de transición con estados  $d$  vacíos, mientras que para la existencia de magnetismo es necesaria la presencia de electrones localizados, en este caso, electrones  $d$ . Este es el motivo por el cual las perovskitas magnéticas (como las  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{SrRuO}_3$ ,  $\text{GdFeO}_3$ ) no son ferroeléctricas.

A partir de estas ideas, para que la ferroelectricidad y magnetismo coexistan, el átomo que se desplaza para generar el momento dipolar eléctrico tendría que ser diferente al ión que posee el momento magnético. En las estructuras de óxidos de perovskitas esto puede lograrse explotando la actividad estereoquímica del catión (grande) del sitio A para promover la ferroelectricidad, mientras se mantienen el catión del sitio B (pequeño) magnético. Este es el mecanismo de la ferroelectricidad en los ferroeléctricos magnéticos de bismuto, con la ferrita de bismuto ( $\text{BiFeO}_3$ ) siendo la más estudiada. Otra opción es hacer una doble perovskita donde una de las subredes es magnética y la otra contiene cationes ferroeléctricos con  $d^0$ . Esto ha sido exitoso en un varios casos, sin embargo, las temperaturas de ordenamiento magnético y ferroeléctrico tienden a bajar debido a la dilución de las subredes. En la bibliografía [50] se muestran doble perovskita que se han probado desde antes de 1970; algunos ejemplos modernos incluyen sitios B ordenados en  $\text{Pb}_2\text{CoWO}_6$  [51] (ferromagnético y ferroeléctrico), sitios B desordenados en  $\text{Pb}_2\text{FeTaO}_6$  [51, 52] (ferroeléctrico y antiferromagnético) y  $\text{Pb}_2\text{FeNbO}_6$  [53], el cual es ferroeléctrico y antiferromagnético, con ferromagnetismo débil debajo alrededor de los 10K.

Cabe recordar que, para que sea ferroeléctrico, el material debe ser dieléctrico (aislante eléctrico), de lo contrario al aplicar un campo eléctrico se moverían las cargas

libres en lugar de polarizarse. Esto agrega otra restricción, ya que mucho ferromagnetos tienden a ser metálicos, donde la mayoría de los dieléctricos magnéticos tienen ordenamiento antiferromagnético. Predicciones recientes de grandes polarizaciones y magnetizaciones en materiales ferrimagnéticos podrían rodear este inconveniente. El requisito de que sea dieléctrico también podría causar problemas si las muestras tienen pérdidas, ya que esto podría suprimir el comportamiento ferroeléctrico incluso si la estructura es no centrosimétrica. Este es un problema común en el caso de ferroeléctricos magnéticos, dado que los iones magnéticos de metales de transición suelen tener un mayor rango de estados de valencia que sus contrapartes diamagnéticas. Esto a su vez puede conducir a vacancias de oxígeno y saltos de conductividad.

## 1.4. Antecedentes

Había terminado la segunda guerra mundial y los materiales ferroeléctricos iban ganando un gran interés en el ámbito académico y tecnológico. ¿Se podría tener un material ferroeléctrico y ferromagnético en la misma fase? En la década de 1950 en Rusia se comienza a buscar ferroeléctricos ferromagnéticos a través de la sustitución de cationes del sitio B de las perovskitas con orbitales  $d$  vacíos por iones magnéticos con  $d^n$  [54]. En 1961 se publica el primer material ferroeléctrico ferromagnético sintetizado:  $(1 - x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3 - x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_3))$  [55], donde los iones de Mg y W (diamagnéticos) son los responsables de la ferroelectricidad mientras que los cationes  $\text{Fe}^{3+}$  (con  $d^5$ ) contribuye a la respuesta magnética. Otros materiales estudiados fueron el *tantalato de hierro-plomo* ( $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$  - PFT), el *tungstenato de hierro plomo* ( $(1 - x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$  - PFW) y *niobato de hierro-plomo* ( $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  - PFN) [56].

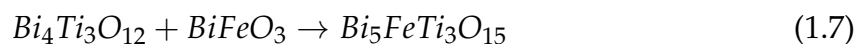
En 1966 se descubre el primer mineral multiferroico: la boracita de níquel yodo ( $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}$ ) [44], considerada la “sal de Rochelle” de los multiferroicos que, a semejanza de la sal ferroeléctrica, servía para demostrar el concepto pero carecería de aplicabilidad y no ofrecía un buen entendimiento del fenómeno. A ésta le siguieron numerosas síntesis de compuestos de boracitas multiferroicas, todas con complejas estructuras con muchos átomos por fórmula y más de una fórmula de unidad por celda. El gran número de interacciones interiónicas en estos materiales impidió el aislamiento, tanto de los factores esenciales que causan la multiferroicidad como de la naturaleza del acoplamiento entre los parámetros magnéticos, de polarización eléctrica y de orden estructural [48].

El avance de las técnicas experimentales tanto para la fabricación como para la caracterización de los materiales, junto al crecimiento de la capacidad de cálculo para la simulación de materiales, volvió a impulsar el interés por los materiales multiferroicos. Entre los multiferroicos con estructura de perovskita, el  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) es probablemente el más estudiado desde su fabricación en 1957 [2], no sólo por sus propiedades multiferroicas, sino por no contener plomo. La ferroelectricidad en el  $\text{BiFeO}_3$  es producida por los iones de Bi estereoquímicamente activados, generando un gran desplazamiento relativo de los iones de Bi y O a lo largo de la dirección [111] [57] con una temperatura de Curie de 1100K [58]. Es un antiferromagneto tipo G, donde los momentos magnéticos del Fe están acoplados ferromagnéticamente en el plano (111) de la estructura pseudo-cúbica y antiferromagnéticamente entre los planos adyacentes, con una temperatura de Néel de 640K [59]. En el año 2003, Wang y otros, presentaron resultados obtenidos en películas delgadas de BFO donde, además de comportamiento ferroeléctrico y magnético en una misma fase, se observó un fuerte acoplamiento entre ambas propiedades [60].

Llegando al siglo XXI resurgió el interés por los óxidos de plomo PFN, PFT y PFW [61-65], que presentan estructura de perovskita y comportamiento multiferroico con orden magnético de largo alcance, donde la solución sólida con el PZT ( $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ ) sugiere generar multiferroicos a temperatura ambiente [3, 4, 66]. Recientes trabajos en PZT co-dopadas con  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Nb}^{5+}$ , tanto en bulk [3-5] como en películas delgadas [6] han reportado ciclos de histéresis tanto magnéticos como ferroeléctricos.

#### 1.4.1. Aurivillius de cuatro capas: BFTO

Un sistema “primo” del estudiado en esta tesis es el Aurivillius de cuatro capas  $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$  (BFTO), que tiene la particularidad de, además de ser un ferroeléctrico por capas como el BIT, tiene un ion de hierro como parte de su estructura. En la figura 1.23 se muestra la estructura cristalina a tetragonal de este compuesto. Una forma de pensarlo es como la combinación del BIT con el BFO:



Ereder llama al BFTO el “compuesto de origen” para muchas de las composiciones que han sido investigadas como posibles multiferroicos [67], sin embargo, la bibliografía no parece ponerse de acuerdo sobre sus propiedades ferroeléctricas y magnéticas. Por ejemplo, algunos trabajos establecen una temperatura de Neel para una

interacción antiferromagnética [68], mientras que otros muestran un comportamiento paramagnético de corto alcance incluso a bajas temperaturas [69-72]. De manera análoga, no hay un valor bien establecido sobre la polarización eléctrica espontánea debido a la dificultad de obtener un ciclo de histéresis ferroeléctrico completamente saturado; los valores reportados en la bibliografía varían entre  $3.5$  a  $30\mu\text{C}/\text{cm}^2$  [69, 73].

Como se muestra en la figura 1.23, el compuesto tiene una estructura de Aurivillius con 4 pseudo-perovskitas entre planos de óxido de bismuto de las cuales sólo una de ellas posee un hierro en el sitio B y no es trivial determinar cuál tiene mayor preferencia. Mientras algunos experimento muestran una distribución casi aleatoria [74], mediciones más recientes a través de Mössbauer indican una preferencia del hierro por ocupar las capas interiores [75].

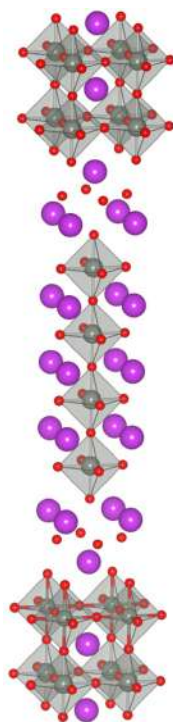


FIGURA 1.23: Estructura cristalina tetragonal de alta simetría del  $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$  (BFTO). Cuatro capas de pseudo-perovskitas apiladas a lo largo de  $[001]$  y separadas por capas de  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2-}$  tipo flourita. Los átomos de Bi y O se muestran como esferas grandes y pequeñas (violetas y rojas) respectivamente, donde los átomos de Fe y Ti se encuentran dentro de los octaedros grises [67]

En un trabajo presentado por Birenbaum y Ederer [67] muestran, a través de cálculos de primeros principios, cuál es la configuración más favorable (energéticamente)

y como cambian las propiedades estructurales, magnéticas y eléctricas para las diferentes distribuciones. En la figura 1.24 se muestran las diferentes configuraciones estudiadas divididas en tres categorías: “Outer” (O): donde los hierros se ubican en los octaedros exteriores, es decir, cercanos a los planos de óxido de bismuto; “Mixed” (M): donde uno de los hierros ocupa un plano interior y el otro uno exterior; y “Inner” (I): donde ambos hierros ocupan posiciones “interiores”, es decir, alejadas de los planos de óxidos de bismuto.

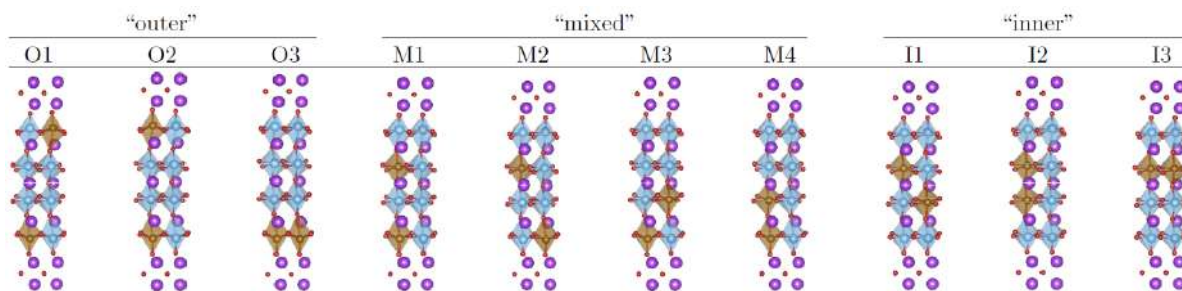


FIGURA 1.24: Las diez no-equivalentes configuraciones correspondientes a diferentes distribuciones de Fe y Ti sobre los sitios B consideradas en el trabajo Ederer [67].

En la figura 1.25 (a) se puede ver que, para las configuraciones en las perovskitas con el hierro en su sitio B no son adyacentes entre sí, no presentan diferencia de energía entre la interacción ferromagnética (FM) y la antiferromagnética (AFM). Sin embargo, en las que si lo son, se observa una marcada preferencia por la interacción AFM, donde los valores más bajos de energía se da para las configuraciones en las que los iones de hierro se encuentran adyacentes pero en dos celdas diferentes: O3 y I3.

Por otro lado, en la figura 1.25 (b) se observan las diferencias de energía relativas para las distintas configuraciones: tanto para la estructura completamente relajada con PBEsol como para las calculadas a partir de los parámetros de red experimentales. En ambos resultados se nota que la menor energía se da para las configuraciones con los hierros en las capas interiores, con el mínimo para la configuración I3.

Por último vale la pena mencionar que, utilizando la aproximación de fase de Berry, calcularon las polarizaciones espontáneas para las configuraciones O1 y I1 (las cuales no rompen la simetría de inversión). Para el caso O1 la polarización es de  $51.5\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , mientras que para I1 es de  $57.9\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Si bien estos valores son mayores a los observados experimentalmente [69, 73] (lo que probablemente se debe a la dificultad de medir un ciclo de histéresis completamente saturado), son semejantes a los obtenidos tanto de manera experimental [76] como por cálculos de primeros principios [77]

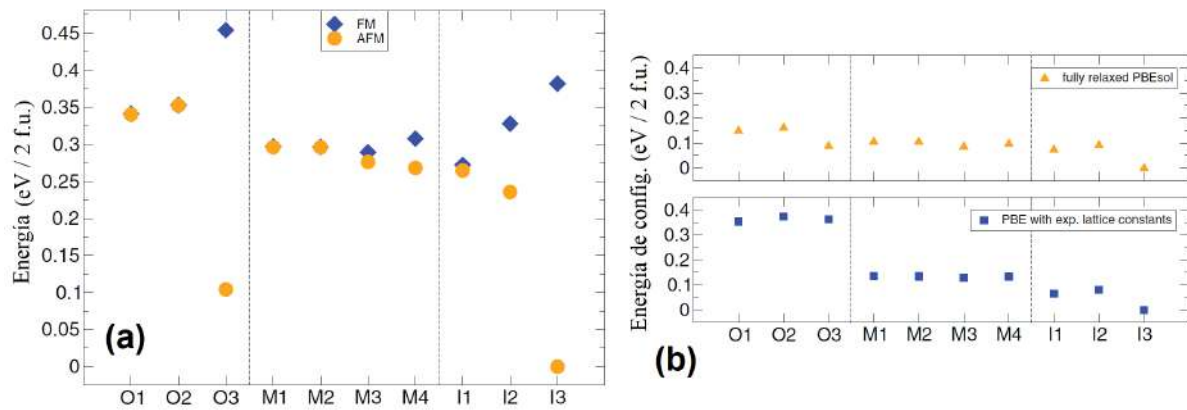


FIGURA 1.25: (Energía relativa de todas las configuraciones para (a) las orientaciones de los momentos magnéticos de los hierros: FM (cuadros azules) y AFM (círculos rojos); (b) las estructuras completamente relajadas utilizando PBEsol (superior) y utilizando los valores de parámetros de red experimentales (inferior) [67].

para el BIT. Vale la pena resaltar que, a pesar de haber una pequeña influencia del ordenamiento del hierro dentro de la estructura, la presencia del ión magnético no va en detrimento de la polarización ferroeléctrica.

### 1.4.2. Dopado de BFTO

Una estrategia que está ganando popularidad es la de dopar una matriz ferroeléctrica con una combinación de iones magnéticos diferentes y, partir de un compuesto que ya posea al iones magnéticos, como el BFTO tiene bastante sentido. En la figuras 1.26 muestran los resultados del trabajo publicado por Zhonghuin Yu et al [78] para muestras de BTFO donde se sustituyen diferentes cantidad de Fe por Co de la según la ecuación 1.8, con  $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$ .



Es interesante observar que, tanto la respuesta ferroeléctrica como magnética, tienen un significativo cambio con las primeras sustituciones, es decir para  $x = 0.1, 0.3$ , obteniendo los valores mínimos y máximos respectivamente. Pero a medida que aumenta la sustitución de hierro por cobalto, ambas propiedades se acercan nuevamente a los valores del material sin dopar. Ellos atribuyen la caída inicial de la polarización ferroeléctrica a que disminuyen las distorsiones de la celda al sustituir iones de hierro por otros más pequeños como los del cobalto. Por otro lado, para las sustituciones mayores asignan el aumento de la polarización a efectos de conducción

debido a una posible reducción del band-gap y/o cambios en la microestructura. Por otro lado, la respuesta ferromagnética inicial la causa la aparición de interacciones de Dzyaloshinsky-Moriya debido a la rotación de los octaedros de oxígeno adyacentes Co-O y Fe-O. Al aumentar la concentración de Co, crece también la posibilidad de formación de cadenas  $\text{Co}^{3+}\text{-O-Co}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Co}^{3+}$  haciendo que la interacción antiferromagnética vuelva a ser dominante [78].

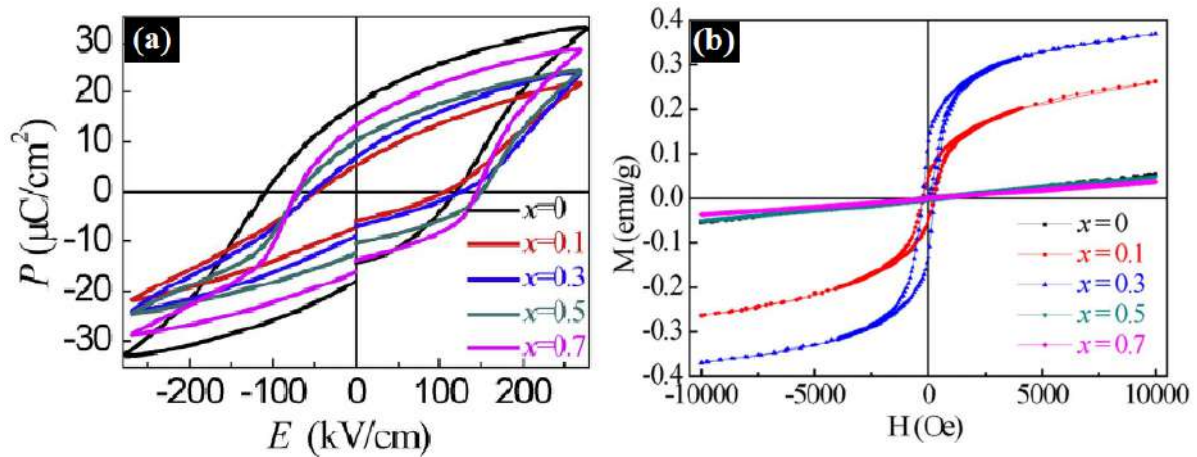


FIGURA 1.26: Resultados del trabajo publicado por ZhonghuinYu et al: (a) Ciclos de histéresis ferroeléctricos, (b) ciclos de histéresis magnéticos.[78].

### 1.4.3. BIT dopado con Fe

Un poco más cercanos en el tiempo y al estudio de esta tesis, Chen et al [79] publican un trabajo donde sustituyen diferentes cantidades de Ti por Fe en el titanato de bismuto, preparadas por método tradicional y con las siguientes concentraciones de la ecuación 1.9:  $x = 0, 1.0, 1.5$  y  $2.0$ .



En este trabajo dicen haber obtenido una estructura Aurivillius monofásica para todas las concentraciones, aunque tanto los espectros de difracción de rayos X como las imágenes de microscopía electrónica de barrido son poco claros y no parecen respetar fielmente las características propias del titanato de bismuto. Sin embargo, lo interesante está en observar con sus respuestas ferroeléctrica y magnética. En la figura 1.27 se muestran las respuestas ferroeléctricas (a) y magnéticas (b) de las muestras de diferentes concentraciones.

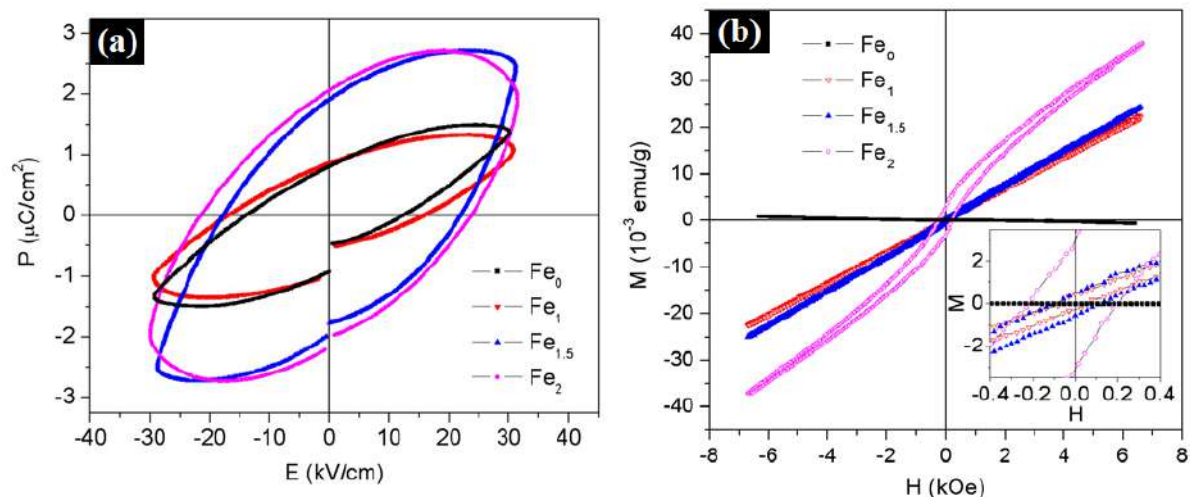


FIGURA 1.27: Resultados del trabajo publicado por Chen et al: (a) Ciclos de histéresis ferroeléctricos, (b) ciclos de histéresis magnéticos.[79].

La muestra de BIT puro (negra) muestra una respuesta típica para este compuesto, pero la incorporación de hierro ya muestra diferencias cualitativas. Para las muestras correspondiente a  $x = 1.0$  y  $1.5$  la respuesta magnética pasa de diamagnética (BIT puro) a paramagnética, la cual es esperable para un ion magnético ubicado en el centro de un octaedro de oxígenos. Sin embargo, para  $x = 2.0$  ya se observa un ciclo de histéresis magnético; los bajos valores de magnetización probablemente se deba a la baja concentración de iones magnéticos por celda. Desde el punto de vida ferroeléctrico, para la muestra correspondiente a  $x = 1.0$  se observa que los extremos del ciclo se vuelvan más “redondeados”, ya para las muestras con mayor cantidad de hierro los ciclos de vuelven elípticos, mostrando claros efectos de conducción, probablemente debido a las vacancias de oxígeno provocadas por el desequilibrio de cargas al reemplazar  $\text{Ti}^{4+}$  por  $\text{Fe}^{3+}$ . Estas vacancias de oxígeno también podrían explicar la respuesta ferromagnética a temperatura ambiente a través del mecanismos de intercambio *centro F* o *electrón atrapado* [80, 81].

## 1.5. Objetivos

El objetivo principal de esta tesis es desarrollar un Aurivillius de tres capas multiferroico a temperatura ambiente, es decir, que posea un ciclo de histéresis ferroeléctrico (P-E) y magnético (M-H) a temperatura ambiente. Para esto se eligió tomar el BIT como material ferroeléctrico y doparlo con iones magnéticos.

Debido a su composición libre de plomo, su gran resistencia a la fatiga, su alta temperatura de Curie y, especialmente, a que su estructura de Aurivillius cuya polarización se da en el plano haciendo que la incorporación de los iones magnéticos en el sitio B de los octaedros de oxígenos no modificaría su polarización ferroeléctrica. Además, por ser uno de los compuestos más simples de la familia Aurivillius y el más utilizado en el desarrollo de memorias ferroeléctricas no-volátiles (NV-FRAMs), se eligió el titanato de bismuto (BIT) como ferroeléctrico de base. A esto se suma que existen varios trabajos que exploran esta estrategia pero utilizando el Aurivillius de cuatro capas  $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ , por lo que la utilización del BIT aporta novedad a los trabajos ya publicados.

El desarrollo de esta tesis consiste en la fabricación de cerámicos a través de reacción de estado sólido sustituyendo diferentes cantidades de  $\text{Ti}^{4+}$  de la composición del BIT por una mitad de iones magnéticos ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ) y la otra mitad por  $\text{Nb}^{5+}$ , con la intención de conservar la neutralidad del compuesto. De esta manera poder estudiar y entender como cambian las propiedades estructurales, ferroeléctricas y magnéticas según las diferentes concentraciones de iones magnéticos incorporados.

La tesis se desarrolla en tres partes:

1. Fabricación y estudio del BIT dopado con Fe/Nb de muestras con la composición  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}(\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})_x\text{O}_{12}$  con  $0 \leq x \leq 2$ .
2. Búsqueda de una ruta de fabricación que conserve la fase Aurivillius y la respuesta ferroeléctrica para la composición correspondiente a  $x = 2$  ( $\text{Bi}_4\text{TiFeNbO}_{12}$ ). El estudio a través de cálculos de primeros principios de esta composición.
3. Fabricación y estudio de muestras de BIT dopadas con dos iones magnéticos, Fe y Co, con la composición  $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_{3-x}(\text{Fe}_{0,25+y}\text{Co}_{0,25-y}\text{Nb}_{0,5})_x\text{O}_{12}$  con  $x = 1, 2$  y  $y = 0, 0.05, 0.10$ . Estudio del origen del ferromagnetismo en Aurivillius a partir de cálculos de primeros principios.

## Capítulo 2

# TÉCNICAS Y DESARROLLO

La parte central de esta tesis se desarrolló a través de dos procesos experimentales: la fabricación de las muestras a través de diferentes rutas y composiciones; y en segundo lugar, la caracterización y estudio de dichas muestras. A esto se le suma, en menor medida, el estudio a través de cálculos *ab-initio*. A lo largo del presente capítulo se desarrolla el proceso de fabricación y preparación de las muestras, su modo y técnicas de caracterización y, por último, una pequeña descripción del método de cálculo utilizado.

### 2.1. Desarrollo experimental

Desde la década de 1950, con épocas de mayor o menor intensidad, se ha buscado desarrollar materiales multiferroicos con diferentes estrategias. La búsqueda principal, a grandes rasgos, es juntar en el mismo material las propiedades ferroeléctricas y ferromagnéticas (o ferrimagnéticas), y esto se ha hecho desde dos enfoques diferentes. Uno de ellos consiste en generar un compuesto no-monofásico juntando un material ferroeléctrico con uno ferromagnético (una especie de *jamón y queso*), donde el acople entre los momentos dipolares eléctricos y magnéticos se da a través de la interacción elástica. El segundo enfoque consiste en la sustitución o dopado de un material ferroeléctrico con iones magnéticos (como un budín de pasas), donde se “agrega” la respuesta magnética a través de la interacción de dichos iones mientras se intenta conservar la ferroelectricidad de material matriz. Esta segunda estrategia es la que utilizamos en el desarrollo de esta tesis.

### 2.1.1. Fabricación de muestras

La calidad y las propiedades del cerámico no dependen solamente de su composición, sino también y muy fuertemente, de la ruta de preparación elegida. La síntesis del cerámico juega un rol muy importante en el diseño “a medida” de sus propiedades físicas y eléctricas [82, 83], es por esto que permanentemente se buscan nuevas técnicas y rutas para obtener materiales de alta calidad, bajo costo y un corto tiempo de síntesis. El conocimiento de la química cristalina, termodinámica, cinemática de reacciones y equilibrio de fases desempeña un rol fundamental en la síntesis del material [84]; y las propiedades y estructura obtenidas dependen del procesamiento de los cerámicos [85]. La síntesis de materiales policristalinos es mucho más fácil que la obtención de monocristales [86]. Además, los cerámicos policristalinos son más estables que los monocristales y sus propiedades ferroeléctricas también pueden ser comparables.

Varios son los métodos que se pueden utilizar para fabricar sólidos inorgánicos, algunos pueden ser preparados por una variedad de rutas mientras otros, especialmente los que son termodinámicamente inestables, pueden requerir métodos especiales. Los sólidos inorgánicos no-moleculares pueden ser preparados en varias formas: fibras, películas, cerámicos, polvos, nanopartículas y monocristales. Para estas, la síntesis no es un problema, sino que resulta de crucial importancia la optimización de los procesos de fabricación. Esto, sumado a la posibilidad de dopado, modificación de propiedades y posibilidad de nuevas aplicaciones, hacen del estudio de sólidos inorgánicos un diverso, desafiante y estimulante área de la ciencia [87].

La síntesis de polvos cerámicos puede realizarse por dos procesos: un método mecánico y otro químico. El proceso mecánico incluye reacción de estado sólido y diferentes procesos de molienda con bolas (ball milling) entre otros. Los métodos químicos son el de sol-gel, síntesis hidrotérmica, co-precipitación, combustión, reacción de fase líquida y gaseosa, etc. [88]. Obviamente cada método tiene ventajas y desventajas. Las ventajas de los métodos químicos son alta pureza, pequeño tamaño de partícula y gran homogeneidad química. Sin embargo, estos tienen aplicabilidad limitada, consumen mucho tiempo de preparación, involucran procesos de reacción complejos, generan poca cantidad de material y los materiales precursores son muy caros [89].

El método más simple, antiguo y ampliamente utilizado para la fabricación de sólidos inorgánicos es la mezcla de polvos reactivos, prensados en forma de disco o

alguna otra forma para luego ser calcinado por un largo período de tiempo. Este método no es complicado y sin embargo es muy efectivo. Las reacciones de estado sólido son intrínsecamente lentas, a pesar de que los reactivos estén muy bien mezclados a nivel de partículas individuales, a nivel atómico es muy inhomogénea. En orden a alcanzar una mezcla de reactivos a nivel atómico, es necesario una difusión de iones de las diferentes partículas para tener los átomos de los diferentes elementos juntos. Además, esto debe suceder en la estequiometría correcta para conseguir el producto deseado[87].

La difusión de átomos es necesaria para que ocurran cambios microestructurales en procesos como la densificación, crecimiento de granos y la formación de compuestos a través de reacciones de estado sólido [90]. Si dos componentes miscibles son puestos juntos, sucede un entremezclado gradual hasta alcanzar una solución sólida. El tiempo necesario para alcanzar dicho estado depende de la movilidad de cada átomo. Si un compuesto es formado por A y B, la continuidad de la reacción requiere que el material difunda a través de la capa intermedia. La velocidad de este proceso de difusión puede limitar la velocidad de la reacción. En cada instancia, la movilidad de los átomos está determinada por la estructura cristalina, la composición y los defectos del medio en el que sucede la difusión [90].

Entre los diferentes métodos de síntesis mecánica, el de reacción de estado sólido es comparativamente el más barato (se usan precursores de bajo costo) y fácil de implementar, por lo que se lo utiliza habitualmente para producción de cerámicos en escala industrial [91]. Los materiales precursores normalmente usados son óxidos y, como no reaccionan a temperatura ambiente, deben calentarse a temperaturas en el rango 500°C – 900°C para promover la reacción. Las muestras cerámicas estudiadas en esta tesis han sido fabricadas por la ruta convencional de síntesis de estado sólido.

El proceso general utilizado se presenta en el esquema de la figura 2.1:

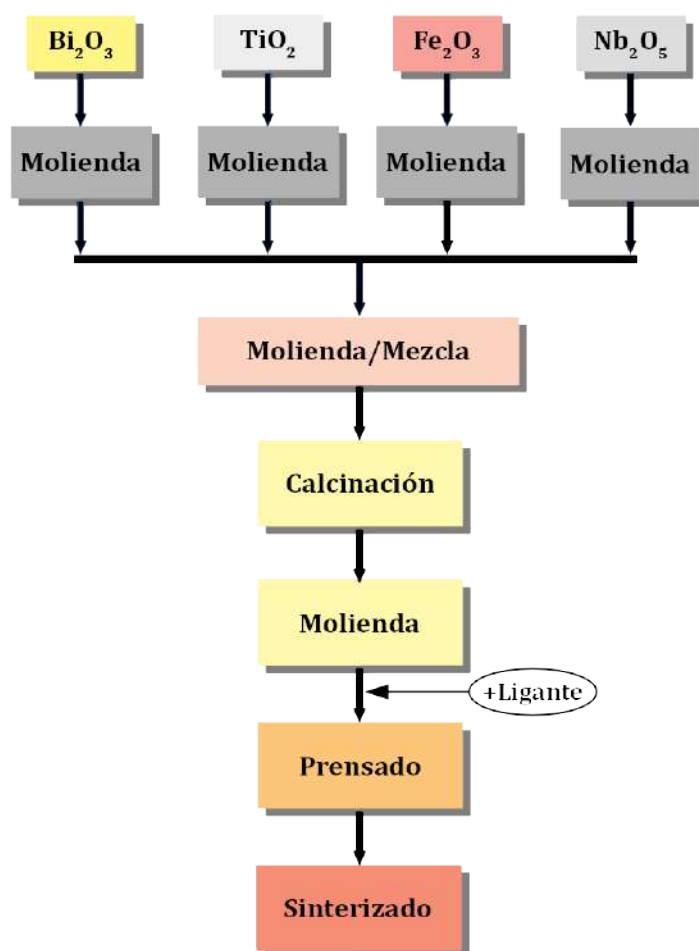


FIGURA 2.1: Esquema general del proceso de fabricación de las muestras.

### Precursores

Como todo producto elaborado, uno de los elementos principales a tener en cuenta es la calidad de los materiales de origen. Para este tipo de preparación prestamos atención a dos características: la pureza de los óxidos, para garantizar la reproducibilidad de los compuestos, y el tamaño de partículas para favorecer la reacción de estado sólido. En esta tesis, todos los óxidos utilizados provinieron de Sigma Aldrich con una pureza mayor al 99 %:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , con un tamaño de partícula entre  $5\mu\text{m}$  y  $50\mu\text{m}$ , excepto para el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  con  $50\text{nm}$ .

## Molienda y mezclado

La reacción de estado sólido ocurre a través de la difusión de los iones de los componentes de partida, lo que se ve favorecido, entre otros factores, por el tamaño de partículas: cuanto menor el tamaño, mejor la reacción. Es por esto que el proceso de molienda cumple un papel importante en el proceso de fabricación de las muestras. Este se realizó en un molino planetario de alta energía Torrey Hills Technologies ND 0.4L con velocidades máximas de 350 rpm en el plato y 700 rpm en c/u de los cuatro satélites (relación fija 2 a 1). Las jarras empleadas han sido de circona, de 100ml y 50ml, y polietileno de 100ml; las bolas utilizadas eran todas de circona pero de diferentes tamaños: grandes (12mm de diámetro y 5.8g aproximadamente), medianas (7mm y 1.2g) y pequeñas (5mm y 0.46g).

Todas las moliendas se realizaron a aproximadamente 280rpm durante 4hs en medio líquido. Si bien la molienda en seco es más “efectiva”, también es más agresiva con algunas desventajas: el polvo queda fuertemente adherido en las paredes de la jarra y las bolas, haciendo que sea difícil recuperar el producto de la molienda; y puede generar desgaste de las paredes de las jarras y, mayoritariamente, de las bolas, contaminando el polvo.

El primer proceso de molienda consiste en procesar los óxidos precursores de manera independiente, buscando reducir el tamaño de partícula de los polvos. Para 10g de óxido de bismuto se utilizaron las jarras de circona de 100ml con 4 bolas grandes, 10 bolas medianas y 8ml de alcohol etílico (96°C). Para 5g de  $\text{TiO}_2$  se utilizaron la misma cantidad y tipo de bolas que en el caso anterior pero con 10ml de alcohol, por las diferencia en el volumen de polvo. Para el caso de los óxidos de niobio, hierro, lantano y tantalio, los 3g de polvo se molieron en jarras de 50ml con 3 bolas grandes, 30 pequeñas y 6ml de alcohol. El óxido de cobalto no pasó por la molienda inicial debido a que el polvo de partida ya tenía un tamaño de partícula entre 2 y 3 órdenes de magnitud menor que los demás y es poco probable que la molienda lo redujera aún más, por lo que no era necesario.

Una vez finalizada la molienda, se agrega alcohol hasta alcanzar el 70%/80% del volumen de la jarra y se vuelve a poner en el molino a baja velocidad por algunos minutos, buscando que la mayor cantidad de polvo quede suspendido en el líquido, permitiendo recuperarlo con mayor facilidad. Luego se vuelcan en cristalizadores individuales y se dejan secar en una estufa a 70°C.

Cuando los polvos se han secado, se mezclan los óxidos según la estequiometría

deseada, en el molino planetario. Si bien esta puede reducir un poco más el tamaño de las partículas, el objetivo principal es obtener una mezcla lo más homogénea posible. Esta segunda molienda se realizó en jarras de polietileno con 80 bolas pequeñas y 40ml de alcohol. Al finalizar la mezcla se realiza el secado de los polvos de la misma manera que antes.

### **Calcinado**

Con la mezcla lista, se calcina sobre una lámina de platino en horno convencional en el rango [700°C - 950°C] entre 5hs y 12hs, dependiendo de la muestra. Luego este polvo se muele nuevamente durante 4hs en las jarras de polietileno con 30 bolas pequeñas y entre 10ml y 15ml de alcohol (dependiendo de la cantidad de polvo) para quebrar los cuellos de sinterizado para evitar que queden poros y que se magnifiquen en la etapa de sinterizado. Si esto sucede, quedarán grandes poros atrapados deteriorando drásticamente las propiedades eléctricas y disminuyendo su tensión de ruptura dieléctrica.

### **Prensado**

La preparación de las pastillas se realiza a través de prensado uniaxial en frío. En primer lugar se mezcla el polvo calcinado con una solución de isopropanol y polyvinyl butyral (solución 6 P/V), se uniformiza bien mediante una espátula hasta que se evapora el alcohol excedente (natural o forzadamente con ayuda de una lámpara halógena) y luego, la pasta húmeda se seca definitivamente en una estufa a 70°C. A continuación, se introduce unos 0.44g en una matriz de acero de 10 mm de diámetro y se prensa uniaxialmente en un émbolo cilíndrico de acero mediante una prensa hidráulica. La presión habitualmente aplicada es de 200 a 400 MPa (figura 2.2).

El prensado se realiza en dos etapas: se aplica una presión de unos ~100 MPa por 1 minuto y luego se libera para permitir la evacuación del aire encerrado en el polvo de la muestra. En segundo lugar, se aplica una presión de ~300 MPa por 2 minutos hasta que la longitud final quede estable, es decir, no ceda más. La muestra compactada se extrae con mucho cuidado de la matriz para evitar desgranamiento de los bordes y queda lista para su sinterizado.



FIGURA 2.2: Prensa uniaxial con matriz de 10mm para el prensado de polvos.

### Sinterizado

Se trata de la etapa final de la elaboración del cerámico y consiste en “cocinar” la muestra a una temperatura aproximadamente igual a  $2/3$  de la temperatura de fusión durante un tiempo adecuado. Su objetivo es densificar el material eliminando sus poros remanentes de la etapa del prensado y darle rigidez, al tiempo que se busca dotarlo de buenas propiedades eléctricas. En otras palabras se trata de unir rígidamente los “cristalitos” de polvo calcinado, lubricados con binder y prensados, obteniendo un cerámico compacto con la menor cantidad de poros posibles (maximizar su densidad).

El proceso térmico que se muestra en la figura 2.3 consta de cinco etapas: una etapa de calentamiento normal hasta los  $150^{\circ}\text{C}$ . donde comienza la segunda etapa, en la que se eleva la temperatura de manera lenta ( $1^{\circ}/\text{min}$ ) hasta los  $500^{\circ}\text{C}$  con el objetivo de evaporar el ligante de manera controlada para no generar poros en el compacto. Las moléculas orgánicas del interior deben difundir lentamente hacia la superficie sin explotar en su camino. En la tercera etapa se retoma el ritmo normal de calentamiento ( $10^{\circ}/\text{min}$ ) hasta la temperatura de sinterizado, en la cual se mantiene constante entre 3 y 6 horas, donde se produce el sinterizado, para finalmente enfriar de manera controlada para evitar las tensiones mecánicas en la muestra.

Los tratamientos térmicos se han realizado en horno SIMCIC Argentina (con resistencia de Kantal hasta  $1250^{\circ}\text{C}$ ) sobre lámina de platino.

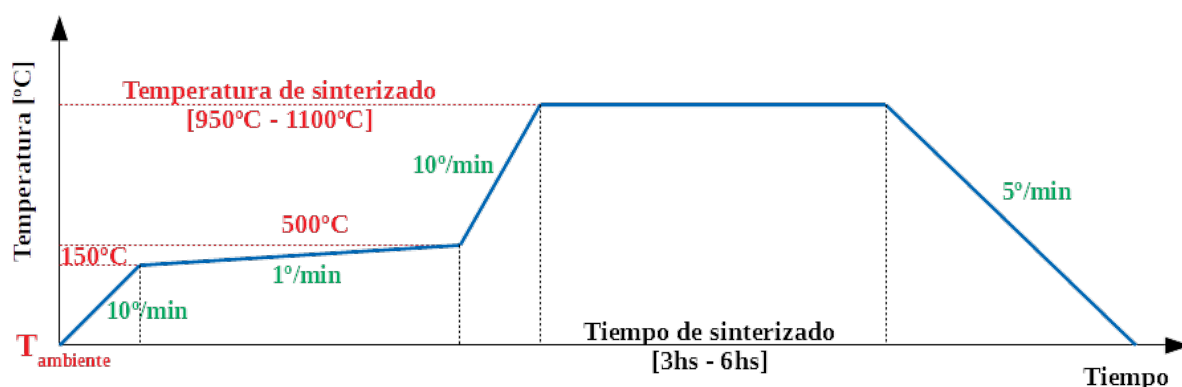


FIGURA 2.3: Esquema general del proceso de sinterizado.

## 2.1.2. Caracterización estructural

### Difracción de rayos X

Los estudios de rayos X en esta tesis se realizaron con un equipo Philips X'Pert Pro, usando la radiación de la línea de Cu = 1,54 nm, un paso de  $0,02^{\circ}$  y 1 min por división, midiendo en un rango  $2\Theta$  de  $10^{\circ}$  a  $60^{\circ}$  y apertura de rendija 3x3 mm.

### Microscopía SEM con EDS

La morfología de las pastillas cerámicas se investigó a través de microscopía electrónica de barrido (SEM de sus siglas en inglés), usando un FEI Quanta 200 FESEM Environmental. Este equipo cuenta con un detector EDAX que se utilizó para realizar EDS (espectroscopía de dispersión de electrones) y determinar la composición química de las muestras. Cabe destacar que las imágenes tomadas de las mismas corresponden a la superficie de la muestra sin pulir debido a que el lijado y el corte con sierra de diamante dejan la cara con una cubierta de material o deformado tal que oculta los granos del material. Sin embargo, dado que las muestras son cerámicas no conductoras, fue necesario realizar un *sputtering* de oro sobre las mismas para que puedan ser visualizadas. De lo contrario, las muestras se cargan (acumulación de electrones sobre la superficie) y se deja de observar la imagen.

### Espectroscopía RAMAN

Se realizó un estudio de espectroscopía Raman con un equipo Renishaw in Via, usando un haz láser de Ar de 514nm (10W de potencia nominal), en el laboratorio

de materiales de INTEMA, Facultad de Ingeniería, Mar del Plata, en el marco de proyecto de colaboración de la red Ferroelectrica Argentina. El objetivo fue investigar la posibilidad de observar variaciones locales de estructura en los cerámicos.

### 2.1.3. Preparación de muestras

Para las mediciones de las propiedades dieléctricas las muestras requieren una pequeña preparación que consiste en el pulido de la superficie de las caras planas. El objetivo de este tratamiento es, principalmente, eliminar las imperfecciones de la superficie, particularmente las pequeñas “puntas” ya que, al realizar las mediciones de los ciclos de histéresis es necesario aplicar grandes campos eléctricos y el “efecto de punta” genera que haya zonas con campos muy intensos que pueden generar una ruptura dieléctrica. El segundo objetivo del pulido es reducir el espesor de la muestra por debajo de 1mm, disminuyendo la necesidad de aplicar diferencias de potencial demasiado altas.

Luego del pulido, la muestra se limpia durante 5 minutos en ultrasonido para eliminar los residuos y se realiza un tratamiento térmico de 1h a  $\sim 300^{\circ}\text{C}$  para evitar las tensiones mecánicas del pulido. Por último se le colocan electrodos en las caras con pintura de plata y, una vez que la pintura secó por ambos lados, la muestra está lista para las mediciones.

### 2.1.4. Caracterización eléctrica y magnética

La capacidad de polarizarse de los dieléctricos es la que hace que al ser interpuestos entre las placas de un capacitor su capacidad se vea aumentada en un factor  $\epsilon$ , que se denomina permitividad dieléctrica del material. Debido a que el material dieléctrico se polariza bajo la influencia del campo eléctrico aplicado, la carga total por unidad de área almacenada en las placas del capacitor con dieléctrico, dada por el desplazamiento eléctrico  $D$ , es la suma de la carga presente en el capacitor en vacío y una carga extra que resulta de la polarización del material  $P$ , donde  $\epsilon_0$  es la permeabilidad del vacío. Cuanto mayor sea la polarizabilidad de un material, mayor será el valor de su constante dieléctrica.

$$D = \epsilon_0 E + P = \epsilon E \quad (2.1)$$

La constante dieléctrica o permeabilidad dieléctrica relativa de un material se expresa como la relación entre la permitividad del medio y la del vacío:  $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$ . La capacidad de un condensador, o capacitor, depende solo de la geometría del mismo y de la permitividad del medio entre los conductores. En un condensador plano de placas paralelas, la capacidad depende del área de las placas  $A$ , de la distancia  $d$  entre ellas y la permeabilidad del material de la siguiente forma:  $C = \epsilon_r \epsilon A/d$ . De esta manera, midiendo la capacidad del material dieléctrico entre dos placas paralelas y sus dimensiones podemos obtener la constante dieléctrica del material como:

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \frac{Cd}{A\epsilon_0} \quad (2.2)$$

Cuando un material dieléctrico se somete a un campo eléctrico variable en el tiempo, se activan diversos mecanismos de polarización, dependiendo de la frecuencias de trabajo pueden ser caracterizados sintéticamente a través de la figura 2.4. Al aplicar una señal alterna a un dieléctrico, las cargas nunca se encuentran completamente en fase con el campo. Esto se debe tanto a la inercia de las especies móviles como a la conducción óhmica producida por las cargas libres. Para poder describir el efecto de estas pérdidas que aparecen como consecuencia de aplicar un campo eléctrico alterno, se representa la constante dieléctrica como una cantidad compleja  $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$ . La cual depende, además, de la frecuencia.

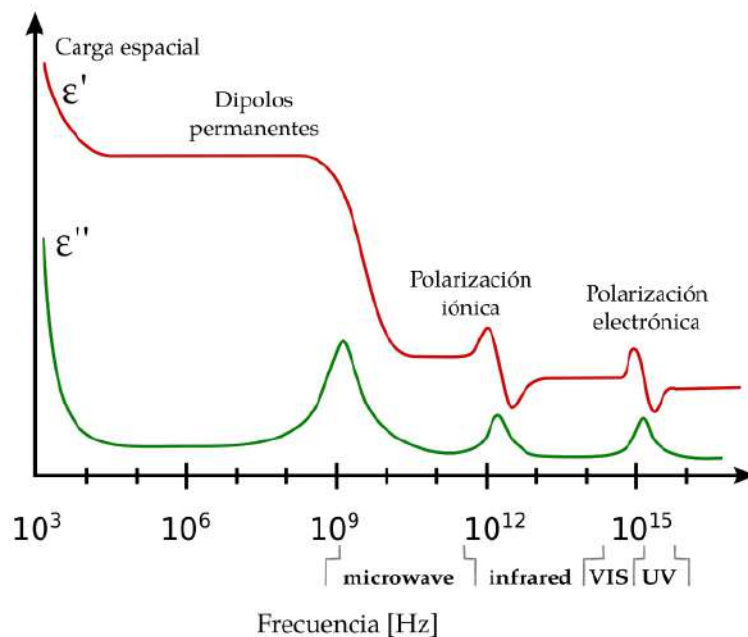


FIGURA 2.4: Esquema del comportamiento de las componentes real e imaginaria de la constante dieléctrica en función de la frecuencia del campo eléctrico aplicado [6].

La pérdida dieléctrica es una medida de la energía disipada en el dieléctrico y depende tanto de su conductividad por cargas libres como de la componente compleja de la constante dieléctrica. Esta es contraproducente tanto por las pérdidas de energía que representa, como por el calentamiento que puede producirse en el material si la tasa de generación de calor es mayor que el que puede ser disipado. Así es que un buen dieléctrico debe tener un valor del término imaginario  $\epsilon''$  muy bajo. La constante dieléctrica compleja se describe habitualmente usando la expresión 2.3, donde  $\delta$  se conoce como ángulo de pérdidas, y su tangente representa la fracción de energía perdida por ciclo o factor de pérdidas. En un buen material dieléctrico, la tangente del ángulo de pérdida es muy pequeño (del orden de  $10^{-2}$ ).

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (2.3)$$

### Constante y pérdida dieléctrica

En este trabajo se determinó la constante dieléctrica y el factor de pérdidas en cada una de las muestras. Se midió la capacidad y el factor de pérdidas en función de la frecuencia utilizando un impedancímetro Quadtech 7600 plus (figura 2.5) y se calculó la constante dieléctrica a partir de la capacidad y las dimensiones de las muestras (área de electrodos y la distancia entre estos, equivalente al espesor de la muestra). Se tomaron datos de la capacidad  $C_p$  y tangente de ángulo de pérdidas en un rango de frecuencias entre 100 Hz y 1 MHz con un voltaje de 1V. Para las mediciones de transición de fase, se utilizó además un horno tubular casero (hasta 800°C) y un termómetro digital Uni-T UT803 (figura 2.5). Los datos fueron registrados directamente en la computadora a través de un programa escrito en LabView, creado específicamente por un integrante del grupo.

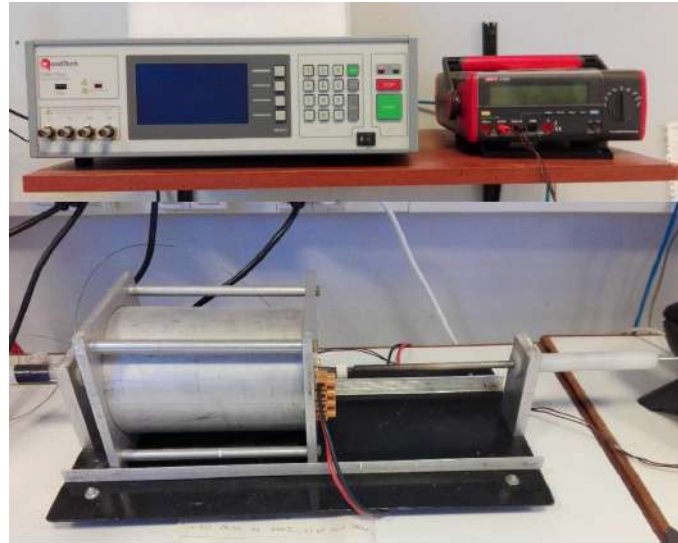


FIGURA 2.5: Instrumental para medir constante dieléctrica: arriba: impedancímetro Quadtech (izquierda) y multímetro Uni -T (derecha) conectados a la PC; abajo: horno tubular.

### Histéresis ferroeléctrica

Las mediciones de ciclos de histéresis ferroeléctricos se efectuaron a través de un circuito de tipo Sawyer-Tower construido en nuestro laboratorio. En la figura 2.6 se muestra un esquema del circuito donde  $C$  es el capacitor de la muestra ferroeléctrica, conectado al eje  $x$  del osciloscopio, y  $C_o$  es el capacitor de referencia conectado al eje  $y$ . Dada la conexión serie de los capacitores, se establece que ambos poseen la misma carga y, al conocer la capacidad y el voltaje del capacitor de referencia, puede establecerse la carga en ambos:  $Q = C_o V_o$ . Por otro lado, utilizando un capacitor de referencia mucho mayor que la capacidad de la muestra nos aseguramos que la caída de tensión en la muestra sea mucho mayor que en el capacitor de referencia, es decir, que casi toda la señal de entrada queda aplicada en la muestra. Por lo tanto, los potenciales en los ejes  $x$  e  $y$  del osciloscopio pueden aproximarse como:  $V_x = V_c \sim V$  y  $V_y = V_o \propto Q$

A partir de esto se puede obtener la polarización y campo en la muestra a partir de las ecuaciones 2.4, donde  $A$  es el área de los electrodos de la muestra y  $d$  es el espesor de la misma:

$$P = \frac{Q}{A} = \frac{V_y C_o}{A} \qquad E = \frac{V}{d} = \frac{V_x}{d} \qquad (2.4)$$

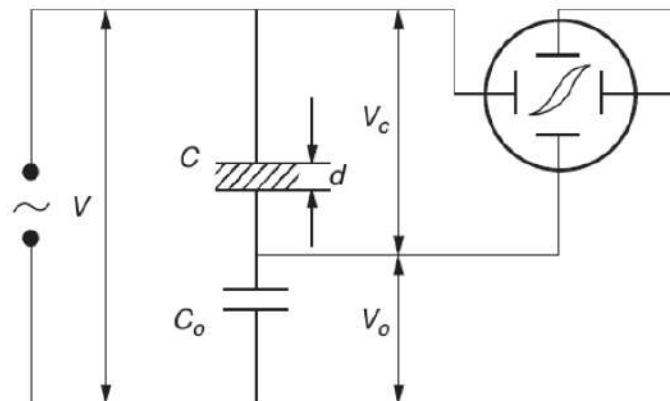


FIGURA 2.6: Esquema del circuito Sawyer-Tower

La señal de entrada del circuito utilizado en el laboratorio (figura 2.7) proviene de un transformador  $220V \rightarrow 30kV$ , cuya entrada está regulada a través de un auto-transformador conectado a la red eléctrica ( $220V/50Hz$  sinusoidal). El equipo cuenta con 4 capacitores de referencia de valores  $0.01\mu F$ ,  $0.1\mu F$ ,  $1\mu F$  y  $10\mu F$  que pueden seleccionarse de tal manera que el capacitor de referencia sea  $\sim 1000$  veces superior al de la muestra. Debido a las altas tensiones aplicadas, la medición se realizó introduciendo la muestra en aceite de siliconas para evitar ruptura dieléctrica del aire alrededor de la misma.

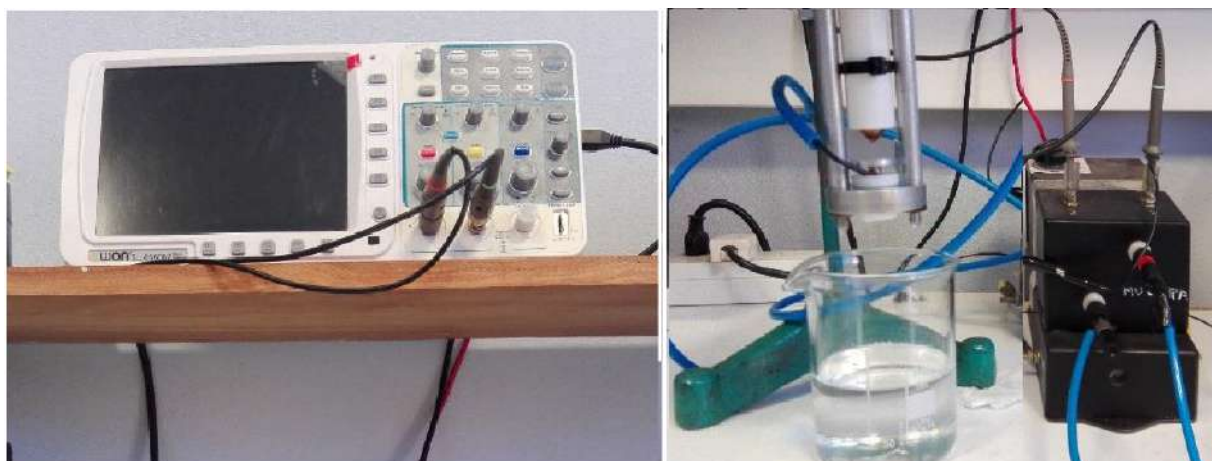


FIGURA 2.7: Instrumental para medir ciclos de histéresis: izquierda: osciloscopio digital conectado a PC; derecha: (izquierda) porta muestra y vaso con aceite de silicona y (derecha) circuito Sawyer-Tower.

### Caracterización magnética

Las mediciones magnéticas se hicieron con un magnetómetro de muestra vibrante (también conocido como VSM, por sus siglas en inglés). En este la muestra se centra entre los polos de un electroimán y va montada al final de una varilla que conecta la

muestra con un transductor que la hace vibrar verticalmente. Así, la muestra es sometida a un movimiento sinusoidal de frecuencia  $\nu$ , generando una  $fem$  que es detectada por las bobinas colectoras. La señal eléctrica de salida de estas bobinas tiene la misma frecuencia  $\nu$  que la muestra y su intensidad es proporcional al momento magnético de la misma, la amplitud de vibración y la frecuencia  $\nu$ . La intensidad de la  $fem$  es medida por un circuito amplificador *lock-in*. La constante de proporcionalidad entre la señal eléctrica y el momento magnético se determina mediante una calibración con una muestra patrón (usualmente de níquel).

Para esta tesis se utilizó un equipo VersaLab de Quantum Desing perteneciente al Laboratorio de Propiedades Eléctricas y Magnéticas del Instituto de Nanociencia y Nanotecnología de la Comisión Nacional de Energía Atómica. Cuenta con un sistema automatizado que permite aplicar campos magnéticos de hasta 30 kOe. Si bien las muestras no requiere un tratamiento específico para las mediciones magnéticas, si requieren de dos condiciones diferentes a las utilizadas para las mediciones eléctricas. La primera es que no llevan electrodos, ya que la respuesta magnética de estos puede afectar la medición. La segunda consiste en el tamaño: las dimensiones utilizadas para las mediciones eléctricas son demasiado grandes para el equipo (no caben en la varilla que hace oscilar la muestra), por lo que se cortaron un pequeño trozo de muestra para analizar o directamente se prensaba polvo en una matriz de 5mm de diámetro que luego se sinterizaba con el resto de las muestras.

## 2.2. Cálculos ab-initio

Los cálculos de primeros principios han hecho un gran aporte al entendimiento de los mecanismos responsables de la ferroelectricidad en todo tipo de compuestos multiferroicos y ferroeléctricos, especialmente en perovskitas. A través de estos cálculos de estructura electrónica, también conocidos como ab-initio, es posible determinar las propiedades de átomos, moléculas y de los materiales formados por ellos sin tomar datos empíricos. De esta forma es posible estudiar propiedades de compuestos que, por diversas circunstancias, no pueden ser determinadas en un laboratorio. También es posible diseñar y proponer nuevos compuestos con propiedades específicas o mejoradas. Este tipo de cálculos consisten, fundamentalmente, en resolver las ecuaciones de Schrödinger de conjuntos de núcleos y electrones interactuantes.

La teoría del funcional densidad fue inicialmente propuesta independientemente por Thomas en 1927 y Fermi en 1928. La teoría se fundamenta en que la densidad

electrónica es la variable fundamental en el problema de muchos cuerpos. A partir de ella es posible calcular la energía y, por ende, todas las cantidades físicas de interés [92]. Sin embargo, no fue hasta mediados de los años 60 que Hohenberg, Kohn y Sham [93, 94] demostraron formalmente dicha propiedad. A este formalismo se lo denomina Teoría del Funcional Densidad (DFT por sus siglas en inglés) y desde entonces ha sido ampliamente utilizado para el estudio de numerosos y muy variados sistemas físicos. A principios de 1970, Slater comenzó a utilizar el método DFT en algunos sistemas químicos obteniendo resultados realmente satisfactorios, sobre todo para metales de transición. La gran explosión en la utilización de este formalismo fue a partir de la década del 80 cuando se realizaron mejoras tanto a nivel teórico como de implementación de software que permitieron lograr cálculos más precisos de optimización de geometrías y la implementación de potenciales no locales.

En sus trabajos originales, Thomas y Fermi dieron una “receta” para el cálculo de la energía de un sistema de electrones solo en función de su densidad electrónica. Así cada una de las contribuciones a la energía total, ya sea cinética, de intercambio o correlación, se toma de la obtenida para un gas homogéneo de electrones. A partir de estas, se busca construir las mismas cantidades para un sistema inhomogéneo como:

$$E_{\alpha}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{\alpha}[\rho(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad (2.5)$$

donde  $\varepsilon_{\alpha}[\rho(\mathbf{r})]$  es la densidad de energía de cada una de las contribuciones (indicadas con el subíndice  $\alpha$ ), la cual es función de la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  que es calculada localmente. De esta manera, la energía total del sistema estará dada por:

$$E[\rho] = K[\rho] + E_{ei}[\rho] + E_{ee}[\rho] + E_{ii}[\rho] + E_{exc}[\rho] \quad (2.6)$$

donde  $K[\rho]$  es la energía cinética de los electrones,  $E_{ei}[\rho]$  es la energía de interacción coulombiana entre los electrones y el núcleo,  $E_{ii}[\rho]$  es la repulsión coulombiana entre núcleos,  $E_{ee}[\rho]$  es la componente electrón–electrón y

$$E_{exc}[\rho]$$

es la energía de intercambio, cada una de ellas dadas por la ecuación 2.1 con el subíndice  $\alpha$  que corresponda.

De todas las contribuciones, la energía de intercambio es un funcional desconocido debido a que es imposible encontrar su solución exacta para un sistema de muchos

cuerpos. Por lo tanto, en este punto es necesario aplicar alguna aproximación. Si el efecto de correlación electrónica es débil, la teoría del funcional densidad postula que la energía de intercambio puede tratarse en aproximación local o de gradientes. Actualmente existen varias aproximaciones que pueden ser usadas para resolver dicha contribución. Una de las más utilizadas es la *aproximación de densidad local* (LDA). La misma consiste en aproximar  $\epsilon_{\text{exc}}(\rho)$  por una función local de la densidad electrónica. De esta forma el valor en cada punto coincide con el valor correspondiente al de un gas uniforme de electrones con esa misma densidad. Otra aproximación ampliamente utilizada es la *aproximación gradiente generalizado* (GGA), que es un refinamiento de LDA, e introduce correcciones a algunas insuficiencias de la aproximación de la densidad local. En todos los casos la densidad electrónica se determina a partir de principios variacionales. En particular, el estado fundamental del sistema corresponde a la distribución que minimiza la energía total bajo la restricción que su integral en todo el espacio debe ser igual al número total de electrones del sistema.

La base matemática a la teoría del funcional densidad fue dada por Hohenberg y Kohn [93]. Asimismo, un enfoque más general fue propuesto por Kohn y Sham en 1965 [94], donde se considera que un sistema de electrones no interactuantes es descrito exactamente por una función de onda antisimétrica obtenida de orbitales de un único electrón. En este caso, la densidad electrónica del estado fundamental  $\rho_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  está dada por:

$$\rho_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i=1}^{\infty} f_i \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_i^*(\mathbf{r}') \quad (2.7)$$

donde  $\varphi_i(\mathbf{r})$  son los orbitales y  $f_i$  es el número de ocupación de cada orbital.

Ahora bien, no es tarea fácil resolver la integral anterior porque es complicado evaluar las funciones de onda, especialmente si el compuesto que se quiere estudiar está formado por átomos de diferentes especies. Una aproximación que suele utilizarse para sortear esta dificultad consiste en desarrollar cada uno de los orbitales electrónicos en series de funciones de ondas planas. Si bien el método parece sencillo, es necesario utilizar un gran número de ondas planas para ajustar las funciones de onda de algunos elementos. En particular, el problema más grave surge para los electrones de core (los más cercanos al núcleo y que no forman enlaces) debido a que el potencial que producen no es suave y su expansión se vuelve prácticamente imposible.

Una solución algo más eficiente es reemplazar la contribución de los electrones de

core por pseudopotenciales o potenciales efectivos. Estos deben ser construidos cuidadosamente con el fin de reproducir fielmente las propiedades de enlace del potencial real. Los pseudopotenciales deben ser suaves y transferibles, es decir que el pseudopotencial que fue construido para un dado átomo en cierto ambiente debería poder utilizarse para el mismo átomo en un ambiente diferente sin deteriorar el resultado final. Además, se deben tener en cuenta los siguientes puntos:

1. A partir de una dada distancia los pseudopotenciales construidos deben decaer exactamente a la función de onda que se obtendría considerando todos los electrones.
2. Los pseudopotenciales deben ser autoestados de un pseudo-Hamiltoniano con los mismos autovalores que la función de onda que se obtendría teniendo en cuenta la contribución de todos los electrones.

Existen numerosos tipos de pseudopotenciales, de los cuales el más común es en el que no permite la relajación de los estados de core [92]. Los pseudopotenciales también están sujetos al tipo de aproximación que se realiza para la estimación de la energía de intercambio y correlación, por ejemplo, LDA o GGA.

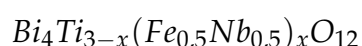


## Capítulo 3

# BIT dopado con Fe/Nb

Como ha quedado expresado al comienzo de esta tesis, el objetivo es desarrollar un Aurivillius de tres capas multiferroico a temperatura ambiente a través del dopado de una matriz ferroeléctrica con iones magnéticos. A lo largo de este capítulo se mostrará como cambian las propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas en función de la concentración de iones magnéticos. Dado que la respuesta magnética viene dada por la interacción entre los iones magnéticos y depende fuertemente de la distancia entre ellos, es esperable una mejor respuesta a mayor concentración de iones. ¿Qué cantidad de Ti podemos sustituir tal que se conserve la estructura del BIT? ¿Cómo cambia la constante dieléctrica en función de la concentración de iones magnéticos? ¿Cambia la respuesta magnética con la incorporación de Fe? ¿A partir de qué cantidad?

Las muestras para esta parte de la tesis fueron fabricadas siguiendo la formulación



en tres partes sucesivas. La primera consistió en pequeñas concentraciones de  $x = 0.1, 0.2, 0.3$  y  $0.4$  viendo como reaccionaba el compuesto a la sustitución de Ti por Fe/Nb. A partir de los resultados obtenidos se pasó a una sustitución un poco mayor, con valores de  $x = 0.5, 0.6, 0.8$  y  $1.0$ ; y la última consistió en dos concentraciones:  $1.5$  y  $2.0$ . Junto a estas muestras también se sinterizaron muestras de BIT puro como referencia.

Las muestras fueron realizadas siguiendo la ruta del esquema de la figura 2.1 con un calcinado de 5hs a  $800^\circ\text{C}$ , una posterior molienda y secado y se prensó con una prensa uniaxial a  $300\text{MPa}$  durante 2 minutos en matriz de  $10\text{mm}$  de diámetro. A lo largo de este capítulo se presentan los resultados de estudios estructurales (difracción de rayos x, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía Raman), eléctricos (constante

dieléctrica, ciclo de histéresis y transición de fase ferroeléctrica) y magnética (ciclos de histéresis magnética y magnetización en función de la temperatura) para muestras con diferentes cantidades de Fe/Nb.

### 3.1. Estudios estructurales

#### 3.1.1. Espectros de difracción de rayos x (DRX)

El primer estudio para observar el efecto de sustituir parte del Ti por Fe/Nb fue comparar los espectros de difracción de rayos x con respecto al mismo del BIT puro (fabricado del mismo modo que el resto de las muestras). En la figura 3.1 vemos los DRX para las primeras sustituciones, donde se observa como se conserva la estructura característica del Aurivillius de tres capas (BIT) en todas las muestras sin alteraciones perceptibles. Si las cantidades incorporadas son pequeñas, estos resultados preliminares indican que el Fe y el Nb son bien incorporados en la estructura del BIT.

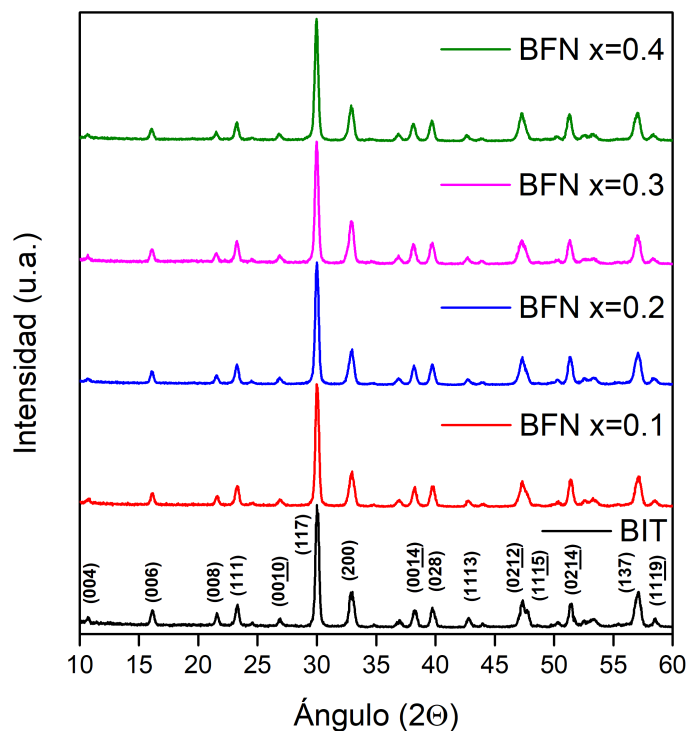


FIGURA 3.1: Espectros de difracción de rayos x para cerámicas de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_x\text{O}_{12}$  con  $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$  y  $0.4$ .

Tras los buenos resultados obtenidos en las primeras incorporaciones de Fe/Nb en la matriz ferroeléctrica, se prosiguió con el aumento progresivo de la sustitución de Ti. En la figura 3.2 se muestran los espectros de difracción de rayos x de las muestras para concentraciones de  $x = 0.5, 0.6, 0.8$  y  $1.0$  comparadas con la del BIT. Si bien pueden notarse algunas pequeñas diferencias en los picos de mayor ángulo, probablemente debido a la reducción del tamaño de grano y cambios en el parámetro de red producto de la incorporación de Fe/Nb, se observa que la estructura cristalina del BIT se sigue conservando incluso para la composición de mayor concentración  $x = 1.0$ .

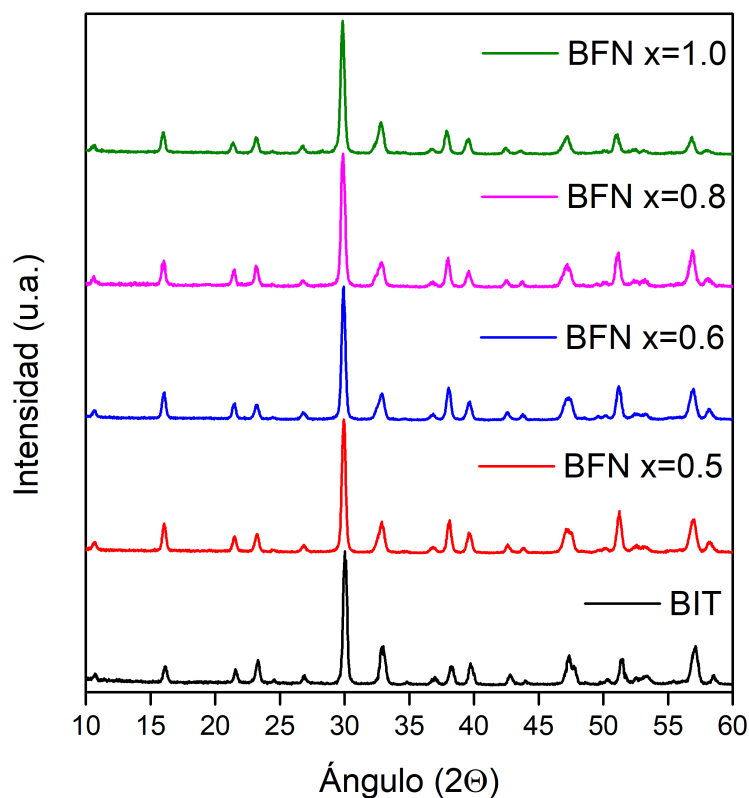


FIGURA 3.2: Espectros de difracción de rayos x para cerámicas de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_x\text{O}_{12}$  con  $x = 0.0, 0.5, 0.6, 0.8$  y  $1.0$ .

Cabe destacar que la composición correspondiente a  $x=1.0$  tiene particular relevancia, no sólo por ser, hasta el momento, la que incorpora mayor cantidad de hierro, sino también porque supone la sustitución de un ion completo de titanio, cuya composición puede escribirse como:  $\text{Bi}_4\text{Ti}_2(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_{12}$ . Esta permite una modelización computacional relativamente sencilla, ya que alcanza con la construcción de una supercelda de  $2 \times 2 \times 2$  para colocar un número entero de iones de hierro y nióbio.

Las últimas muestras fabricadas corresponden a las de mayor concentración de iones magnéticos:  $x = 1,5$  y  $2,0$ . De manera similar a la composición correspondiente a  $x = 1,0$ , la correspondiente a  $x = 2,0$  es la que despierta mayor interés: primero por la cantidad de iones magnéticos incorporado y segundo porque corresponde a un nuevo compuesto:  $\text{Bi}_4\text{Ti}(\text{FeNb})\text{O}_{12}$ .

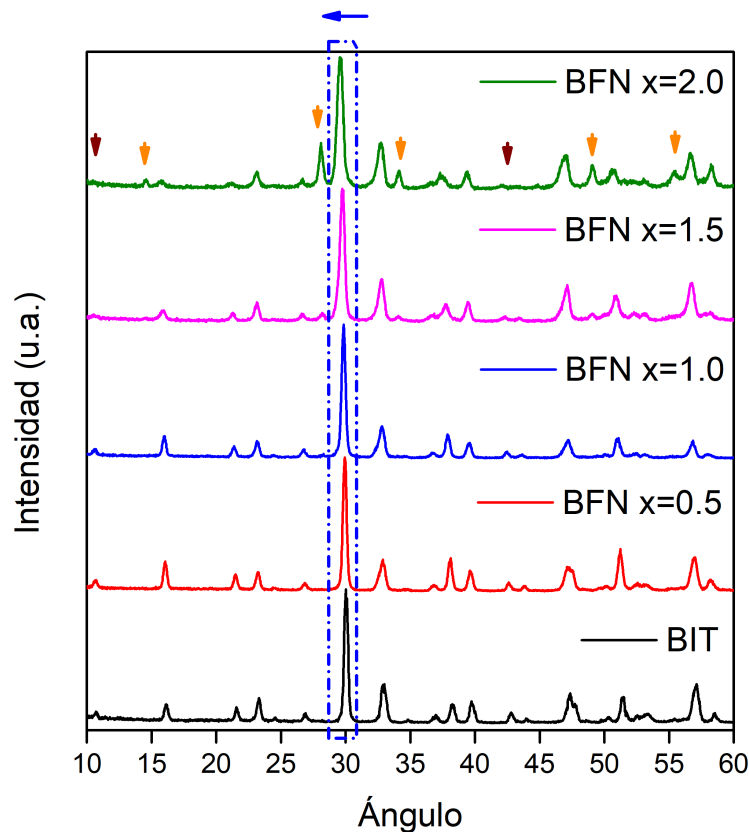


FIGURA 3.3: Espectros de difracción de rayos x para cerámicas de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}(\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})_x\text{O}_{12}$  con  $x = 0,0; 0,5; 1,0; 1,5$  y  $2,0$ .

En la figura 3.3 podemos ver los diagramas de difracción de las muestras con mayor concentración de hierro y niobio comparadas con las muestras más significativas anteriores, incluyendo la del BIT. En este caso se pueden observar diferencias en el compuesto correspondiente a  $x = 2,0$  respecto a la estructura del BIT: la presencia de nuevos picos (indicados en naranja), la omisión de otros otros (rojo oscuro) y el “corrimiento” del pico principal. Las primeras conjeturas son una nueva fase diferente a la Aurivillius del BIT y/o la presencia de más de una fase que compite con esta. Algunos de los diferentes picos ya aparecen en la muestra de  $x = 1,5$ , aunque parece haber una combinación o competencia entre la estructura del  $x = 1,0$  y la del  $x =$

2.0. Por otro lado, también se observa un corrimiento del pico principal (117) hacia ángulos menores, lo que correspondería con un crecimiento en los parámetros de red y el volumen de la celda unidad con el aumento de la concentración de Fe-Nb.

### 3.1.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) nos permite observar, casi literalmente, la morfología superficial de la muestra y sus granos. En la figura 3.4 se muestran las imágenes representativas obtenidas a través de SEM para muestras de las composiciones más relevantes:  $x = 0.0$  (BIT), 0.5, 0.8 y 1.0.

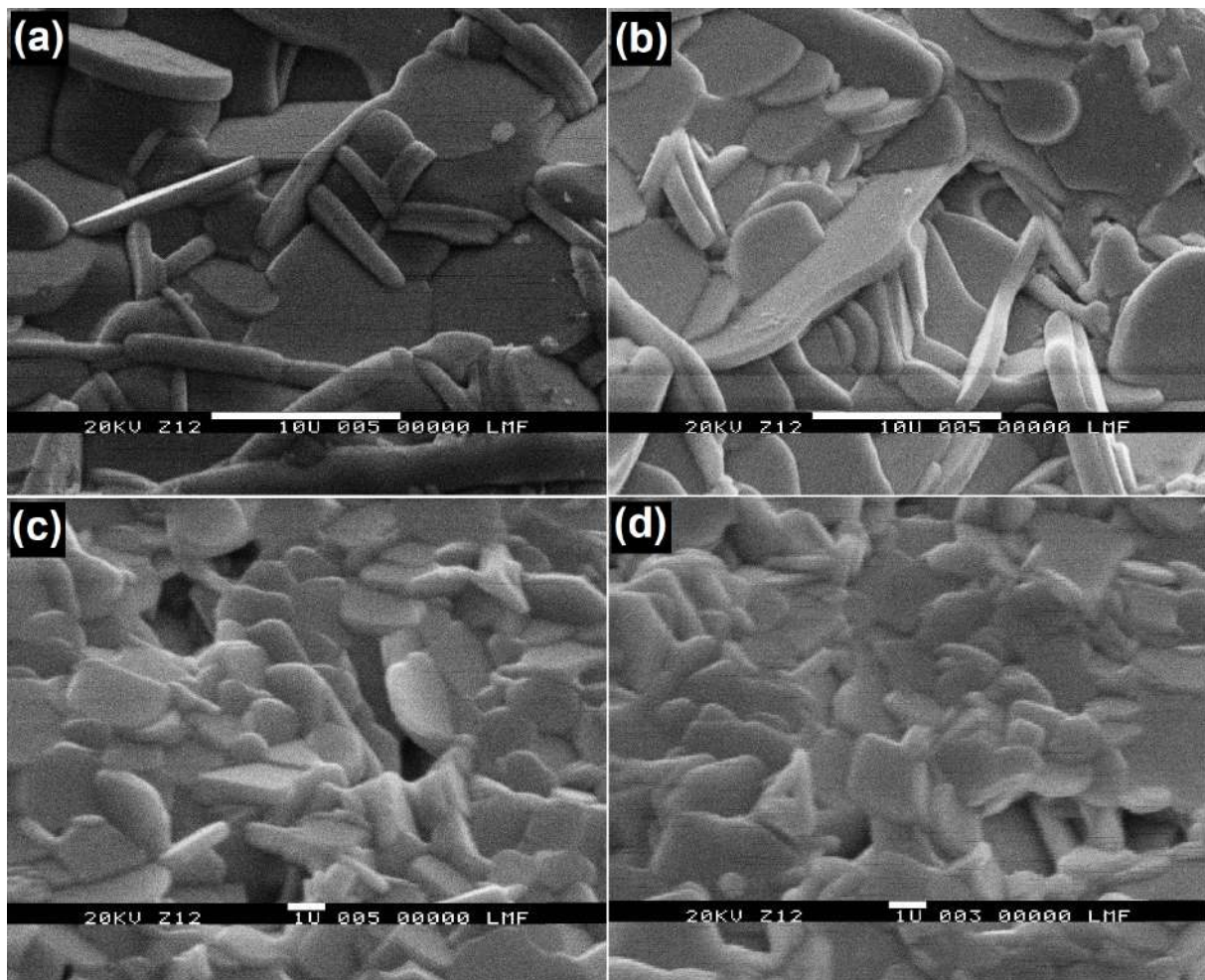


FIGURA 3.4: Imágenes de SEM representativas de muestras (a) BIT, (b)  $x = 0.5$ , (c)  $x = 0.8$ , (d)  $x = 1.0$

En esta se puede observar que para estas muestras con  $x \leq 1.0$  los granos conservan la típica forma de “plaqueta” aleatoriamente orientados, característico de los compuestos Aurivillius [32]. Confirmando que las muestras con estas concentraciones de Fe-Nb conservan la estructura Aurivillius del BIT. Sin embargo, se observa que

el tamaño de grano se reduce con el aumento del dopado, con un tamaño de  $\sim 10\mu\text{m}$  para el BIT puro,  $\sim 5\mu\text{m}$  para  $x = 0.5$ ,  $\sim 3\mu\text{m}$  para  $x = 0.8$  y  $1.0$ ; lo que se debe a la incorporación de Nb en la matriz ferroeléctrica [95].

A partir de la composición  $x = 1.5$  (figura 3.5a) se observa una estructura completamente diferente, donde ya no se ven las típicas “plaquetas” del Aurivillius sino más bien como “lajas” de gran tamaño (comparadas con los tamaños de grano observados hasta el momento). En la imagen correspondiente a  $x = 2.0$  (figura 3.5b) ven algunas “lajas” como en la muestra de  $x = 1.5$  pero con una presencia predominante de granos con forma más cúbica y con grandes porosidades aisladas, ambas características correspondientes a la fase piroclórica  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [36]. Es conocido que la presencia de esta fase en los compuestos Aurivillius genera un exagerado aumento de tamaño de grano, como se puede apreciar en la imagen.

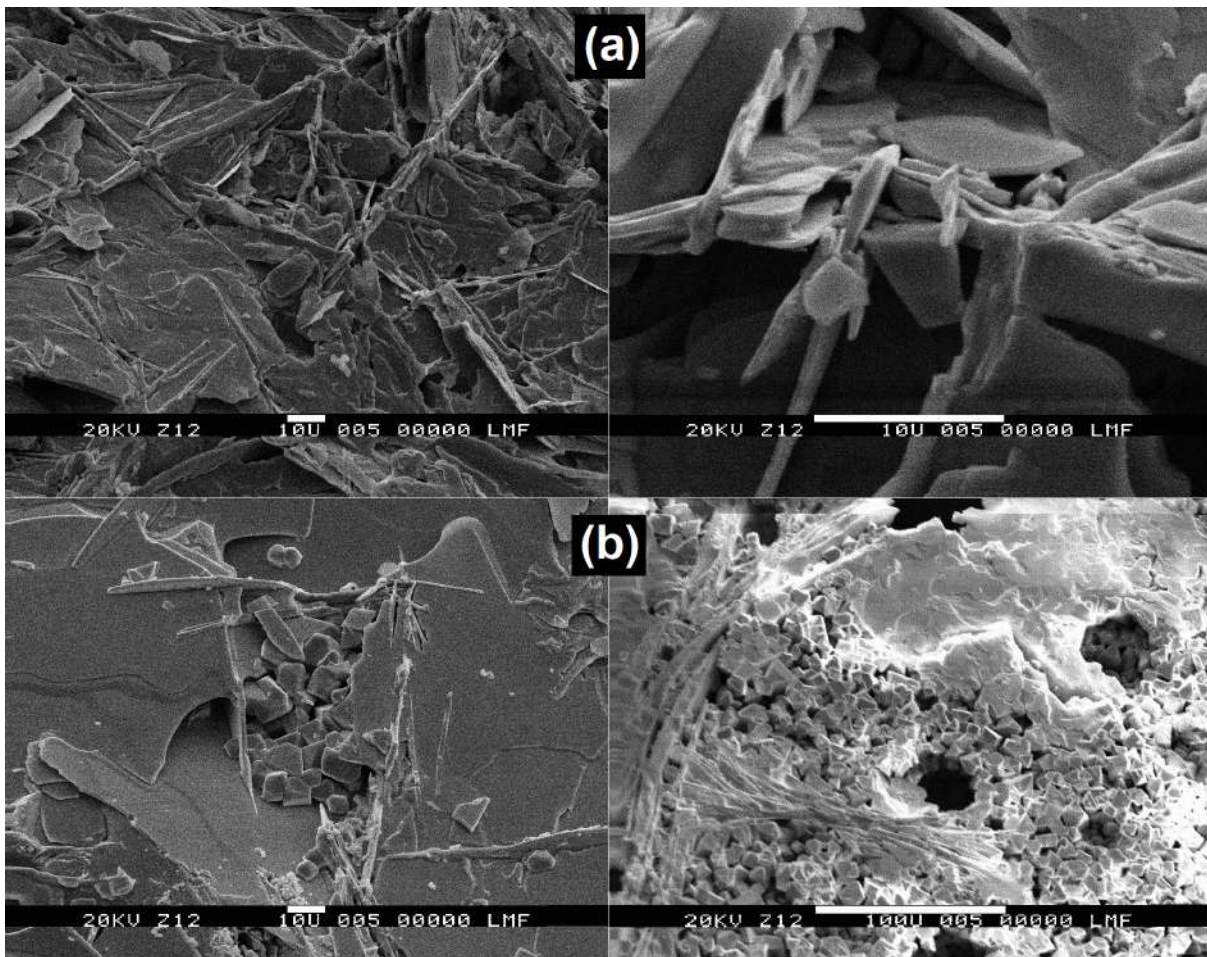


FIGURA 3.5: Imágenes de microscopía SEM representativas de muestras (a)  $x = 1.5$  y (b)  $x = 2.0$

Del análisis del espectro de dispersión de energía (EDS) que se muestra en la figura 3.6, vemos que los iones de Fe y Nb son bien incorporados en el sistema. El primer

espectro (a) corresponde al tomado para la muestra  $x = 1.0$ , donde el  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Nb}^{5+}$  son incorporados a la estructura Aurivillius, mientras la segunda (b) está tomada sobre los granos de forma cúbica de la muestra correspondiente a  $x = 2.0$ . Esto último, además, confirma que los iones de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Nb}^{5+}$  también son bien incorporados en la fase piroclórica. Otro trabajos muestran que esta fase puede incorporar metales de valencias diferentes [96, 97], como el caso del Fe y Nb.

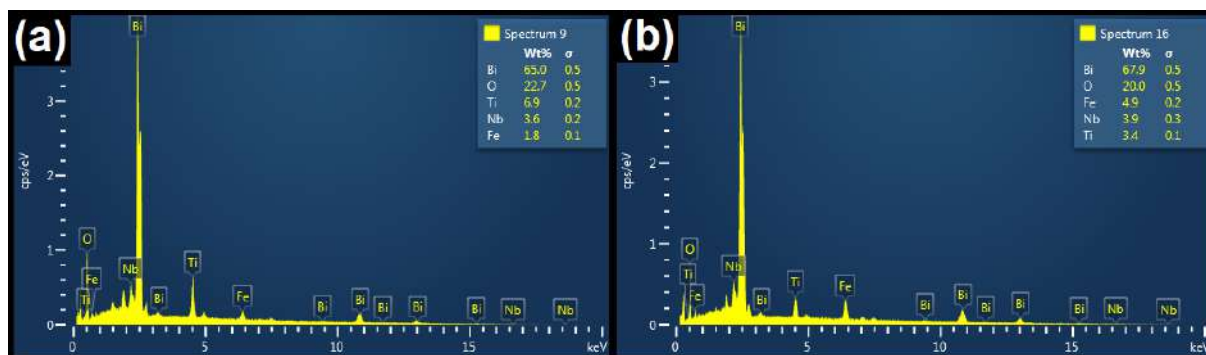


FIGURA 3.6: Espectros de dispersión de energía EDS de las muestras (a)  $x = 1.0$  y (b)  $x = 2.0$ . tomadas con el equipo de SEM. La primera (a) tomada sobre los granos con forma de “plaquetas” (típicos del BIT) mientras que la segunda (b) está tomada sobre los granos de forma cúbica asociados a la fase piroclórica, predominante en el compuesto.

### 3.1.3. Espectroscopía Raman

Se estudiaron las propiedades a escala local a través de espectroscopía Raman, analizando diferentes puntos de cada muestra tomada a temperatura ambiente. En la figura 3.7 se muestran los espectros para diferentes concentraciones. En el BIT puro se observan picos de fonones en 117, 148, 183, 227, 269, 332, 354, 450 537, 563, 611 y  $848\text{cm}^{-1}$ , en concordancia con otros espectros reportados en la bibliografía. Se puede ver como las muestras hasta  $x=1.0$  conservan la forma del espectro del BIT para los diferentes puntos. El salto cualitativo se puede observar para la muestra correspondiente a  $x = 2.0$ , donde el espectro está en concordancia con una estructura cúbica como la de la fase piroclórica. Para la muestra de  $x = 1.5$  se observaron diferencias en los espectros en distintos puntos de análisis, lo que está en correspondencia con la mezcla de fases mostradas anteriormente. No se agregan a la figura ya que, debido a la gran discrepancia que había entre los espectros de los diferentes puntos, no obtiene información significativa.

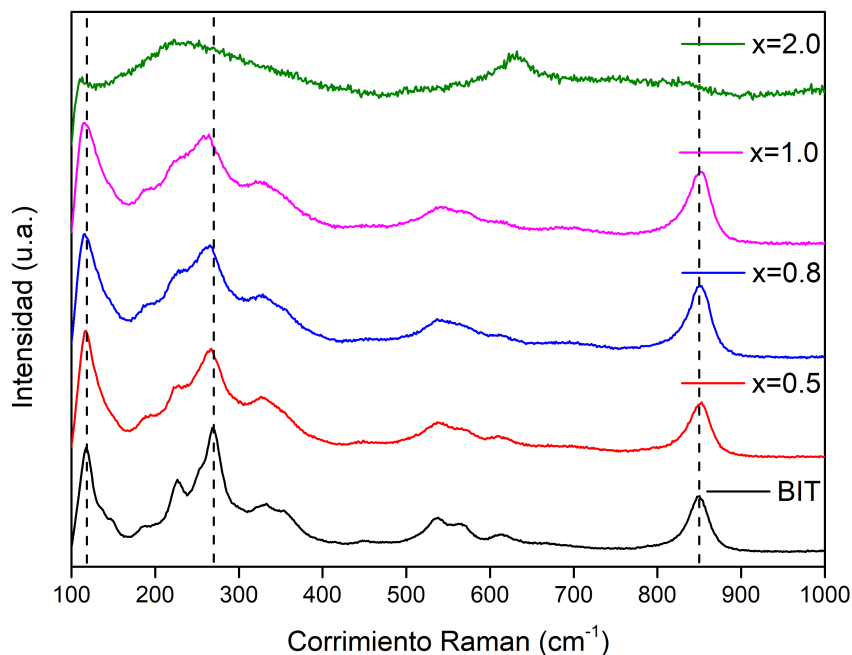


FIGURA 3.7: Espectros Raman de muestras de concentraciones correspondientes a con  $x = 0.0, 0.5, 0.8, 1.0,$  y  $2.0$ . Las líneas de trazo ayudan a observar el corrimiento de los picos de fonones más importantes.

Las líneas de trazo nos permiten observar el corrimiento de los picos principales en función de la concentración de Fe-Nb. Es esperable que los iones de Bi aporten al régimen de bajas frecuencia, mientras los modos por encima de  $200\text{cm}^{-1}$  están asociados a los modos internos de los octaedros de  $\text{TiO}_6$  [98]. La casi no-variación del pico de  $117\text{cm}^{-1}$  implica que el Bi no está involucrado en la sustitución de iones, mientras que los modos entre  $200$  y  $400\text{cm}^{-1}$  se vuelven menos definidos y se corren hacia las bajas frecuencias a mayor incorporación de Fe-Nb, probablemente debido a que estos iones están ocupando los sitios del Ti.

### 3.2. Mediciones eléctricas

La sustitución de Ti por Fe-Nb es bien incorporado a la matriz ferroeléctrica hasta la composición correspondiente a  $x = 1.0$ , aunque generando la reducción del tamaño de grano. Por encima de esta concentración aparece, de manera preponderante, la fase pirocónica. En esta sección se muestran los efectos de estas sustituciones en las propiedades dieléctricas y ferroeléctrica.

### 3.2.1. Constante y pérdida dieléctrica

En rasgos generales, para tener un buen ferroeléctrico necesitamos que sea un buen dieléctrico, por lo que esta información es muy importante a la hora de evaluar las propiedades eléctricas del compuesto. En la figura 3.8 se muestra la constante (a) y pérdida (b) dieléctrica en función de la frecuencia medidas a temperatura ambiente. Se puede ver que casi no hay dispersión en los valores en función de la frecuencia, que además se vuelve despreciable a partir de 1KHz. Para la pérdida dieléctrica se observa algo de dispersión para las bajas frecuencia pero los valores siempre se encuentran por debajo de 0.05 para todo el rango. Incluso, para frecuencias mayores a 1kHz las pérdidas quedan debajo de 0.02, lo que es un excelente indicador de que todas las muestras poseen una muy buena respuesta dieléctrica.

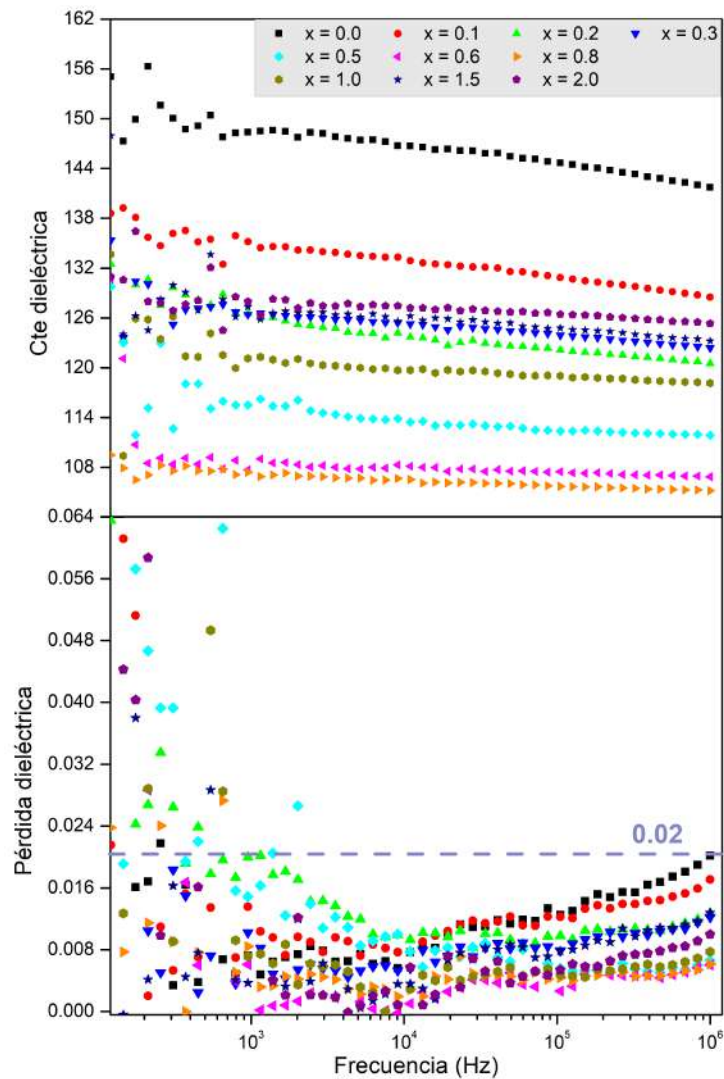


FIGURA 3.8: Constante (a) y pérdida (b) dieléctrica en función de la frecuencia medidas a temperatura ambiente.

En la figura 3.9 se muestra la variación de la constante dieléctrica medida a 100KHz y se observa como estos, tanto los valores de la constante como de la pérdida dieléctrica, decrecen con la incorporación de Fe-Nb para  $x < 1$ . En el caso de interés del  $\text{Bi}_4\text{Ti}_2\text{Nb}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{12}$  ( $x = 1.0$ ) tenemos una constante dieléctrica de  $\sim 120$  (siendo 145 el valor de referencia para BIT), con una despreciable dispersión en frecuencia y una pérdida menor a 0.01. Por otro lado, para las muestras con mayor contenido de Fe-Nb se observa un marcado aumento en los valores de constante dieléctrica, lo que se debe a la presencia de la fase piroclórica  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  que posee una alta constante dieléctrica, utilizada en capacitores de almacenamiento de memorias RAM dinámicas [99].

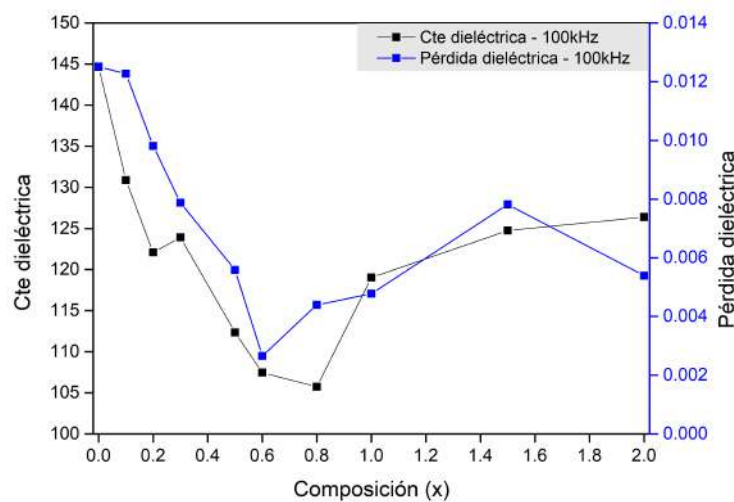


FIGURA 3.9: Constante y pérdida dieléctrica medida a 100KHz en temperatura ambiente en función de la cantidad de Ti sustituido ( $x$ )

### 3.2.2. Transición de fase ferroeléctrica

Para todo material que se jacte de ser ferroeléctrico existe una temperatura a la cual deja de serlo: ocurre una transición de fase ferroeléctrica (hacia o desde una fase paraeléctrica). Sabiendo que la transición de fase se encuentra alrededor de los  $700^{\circ}\text{C}$  y que el horno tiene un límite de  $800^{\circ}\text{C}$ , la medición se realizó hasta los  $730^{\circ}\text{C}$  en dos grandes etapas: la primera aumentando la temperatura y la segunda en descenso controlado.

Las mediciones se realizaron a diferentes frecuencias (100kHz, 500kHz y 1MHz), la primer parte se realizó un aumento de temperatura a un ritmo moderado ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) hasta  $600^{\circ}\text{C}$  para luego seguir a un ritmo más lento ( $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) esperando encontrar la temperatura de transición de fase. Una vez alcanzados los  $730^{\circ}\text{C}$ , se invierte el proceso con los mismos valores de referencia, como se muestra en la figura 3.10.

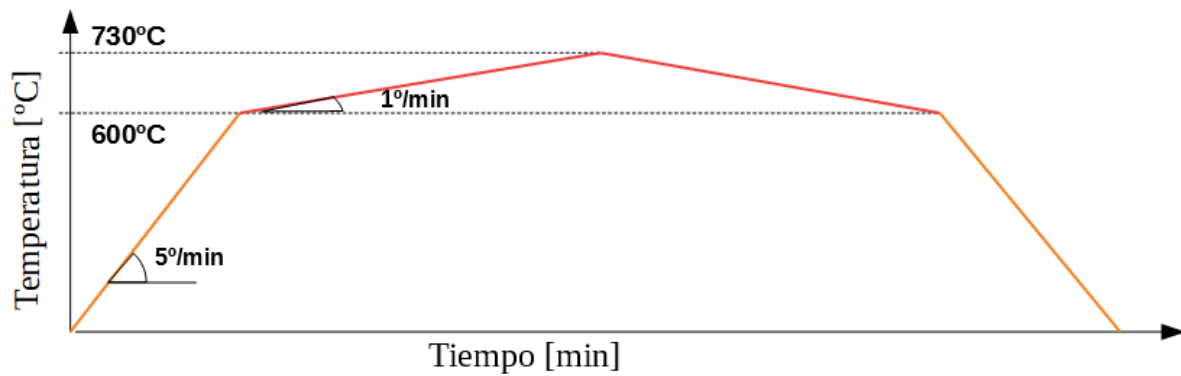


FIGURA 3.10: Diagrama del proceso de medición de la constante dieléctrica a diferentes frecuencias en función de la temperatura para diferentes frecuencias.

Las diferencias entre las mediciones aumentando la temperatura con las obtenidas durante el descenso de la misma eran menores a  $3^{\circ}\text{C}$  para todas las muestras y, dado que el objetivo es observar lo que sucede con la temperatura de transición respecto a la concentración de Fe-Nb más que la obtención del valor de transición de fase, se muestran solo los valores durante el ascenso de temperatura. Además, como se observa en la primera figura interior, no hay diferencia ni corrimiento respecto a la frecuencia, es decir, no depende de la misma. Por eso y por una cuestión de claridad, se muestran los valores correspondiente a la frecuencia de 500KHz.

En la figura 3.11 se muestra la constante y la pérdida dieléctrica en función de la temperatura para muestras con diferentes concentraciones de Fe-Nb. En ambas el pico se da al mismo valor de temperatura:  $705^{\circ}\text{C}$ ,  $692^{\circ}\text{C}$ ,  $663^{\circ}\text{C}$ ,  $662^{\circ}\text{C}$ ,  $632^{\circ}\text{C}$ ,  $630^{\circ}\text{C}$  para  $x = 0.0, 0.2, 0.5, 1.0, 1.5$  y  $2.0$  respectivamente. Como se observa en la figura interior de 3.11b, la temperatura de transición de fase decrece con la cantidad de Fe-Nb atribuida a la disminución de las distorsiones ortorrómbicas debido a las sustituciones.

Además de la caída de la temperatura de transición, los picos se vuelven más “bajos” y anchos con la incorporación de Fe-Nb, lo que puede estar relacionado con el tamaño de grano. Para el caso de la muestra correspondiente a  $x = 2.0$  tiene más a un “hombro”, que en la figura de la pérdida dieléctrica pasa casi desapercibido, notando que la fase piroclórica (no-ferroeléctrica) es la dominante en la muestra. Cabe notar que tanto la constante dieléctrica como la pérdida crecen marcadamente con

la temperatura, indicando la presencia de cargas activadas térmicamente como cargas espaciales, defectos cargados y defectos complejos asociados. Un ejemplo reciente es el trabajo publicado por Fida Rehman et al. sobre la contribución de los granos y los bordes de granos a la relajación dieléctrica y conducción en cerámicos de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_2\text{Nb}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{12}$  [100].

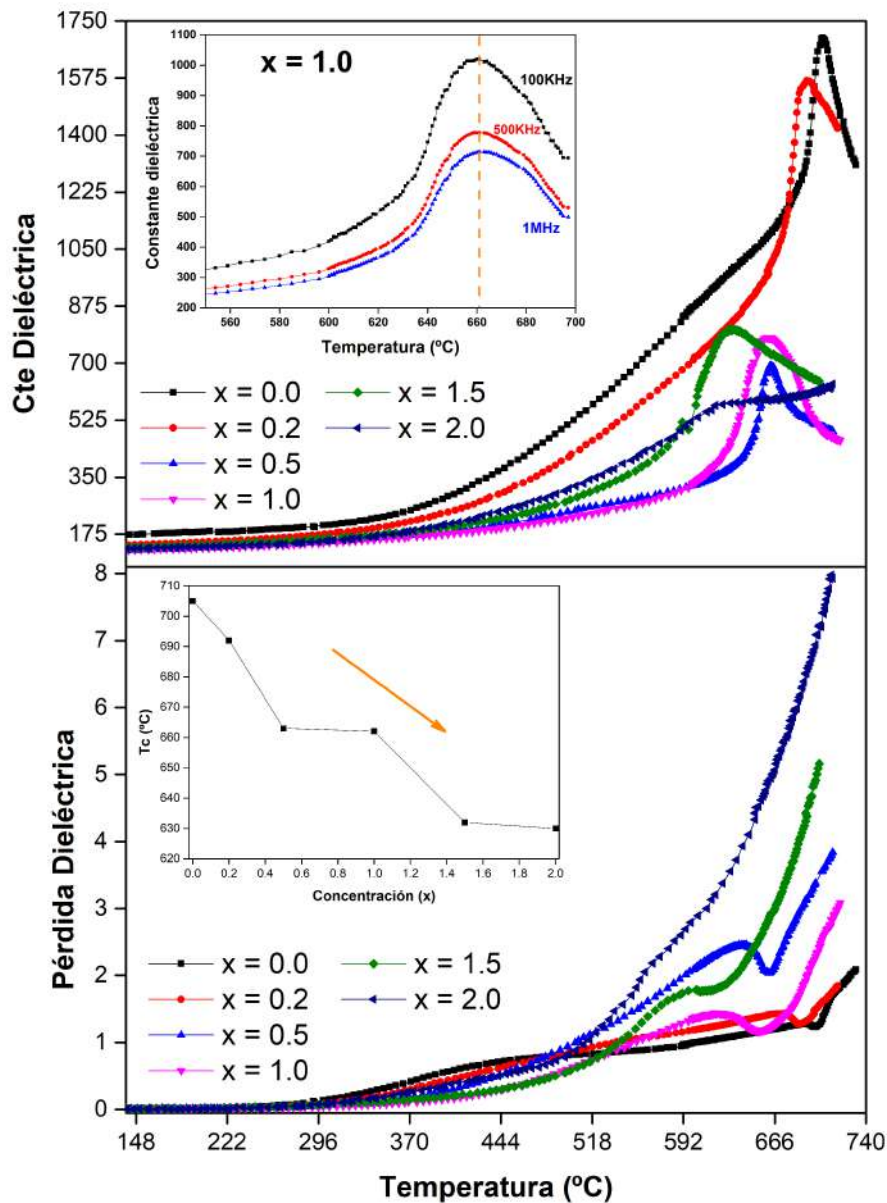


FIGURA 3.11: Constante y pérdida dieléctrica en función de la temperatura par muestras  $x = 0.0, 0.2, 0.5, 1.0, 1.5$  y  $2.0$  a 500kHz, con el pico de la muestra  $x = 1.0$  para diferentes frecuencias (primer figura interior) y la temperatura en función de la concentración (segunda figura interior).

### 3.2.3. Histéresis Ferroeléctrica

¿Hora de la verdad? El ciclo de histéresis ferroeléctrico es la característica principal de todo material ferroeléctrico y lo que todos esperamos ver es la típica figura de 'S' abultada y saturada en los extremos que se ven en los libros de textos y, por qué no, en muchos papers. Lamentablemente este no es el caso, debido a que durante las mediciones no se alcanzó la saturación de los ciclos por producirse la ruptura dieléctrica antes de la misma. Dada configuración de nuestros instrumentos (2.1.4), sólo podemos medir a 50Hz, lo que nos limita un poco en la versatilidad de mediciones. A esto se le suman dos dificultades propias del sistema: la gran anisotropía del la estructura con una dirección preferencial de polarización (paralela al plano de óxido de bismuto), donde la orientación de los granos puede dificultar la obtención de una buena polarización y el gran campo coercitivo del compuesto de partida (BIT) que implica utilizar grandes diferencias de potencial y genera un desafío a la hora de intentar alcanzar la saturación.

En la figura 3.12 se muestran las figuras obtenidas a partir de las mediciones de las diferentes composiciones y se observa la progresiva reducción de la respuesta ferroeléctrica con el aumento de la cantidad de Fe-Nb lo que es debido a que la polarización espontánea disminuye con la reducción del tamaño de grano [101]. Además, es conocido que, debido al alto coercitivo del BIT, son necesarios campos eléctricos grandes (mayores a 100kV/cm) para saturar un ciclo de histéresis. A esta característica se le suma el hecho de que el campo coercitivo aumenta con al disminuir el tamaño de grano debido al aumento de las tensiones internas [101]. Todo esto, sumado a las rupturas dieléctrica de las muestras, dificultaron la obtención de un ciclo de histéresis saturado.

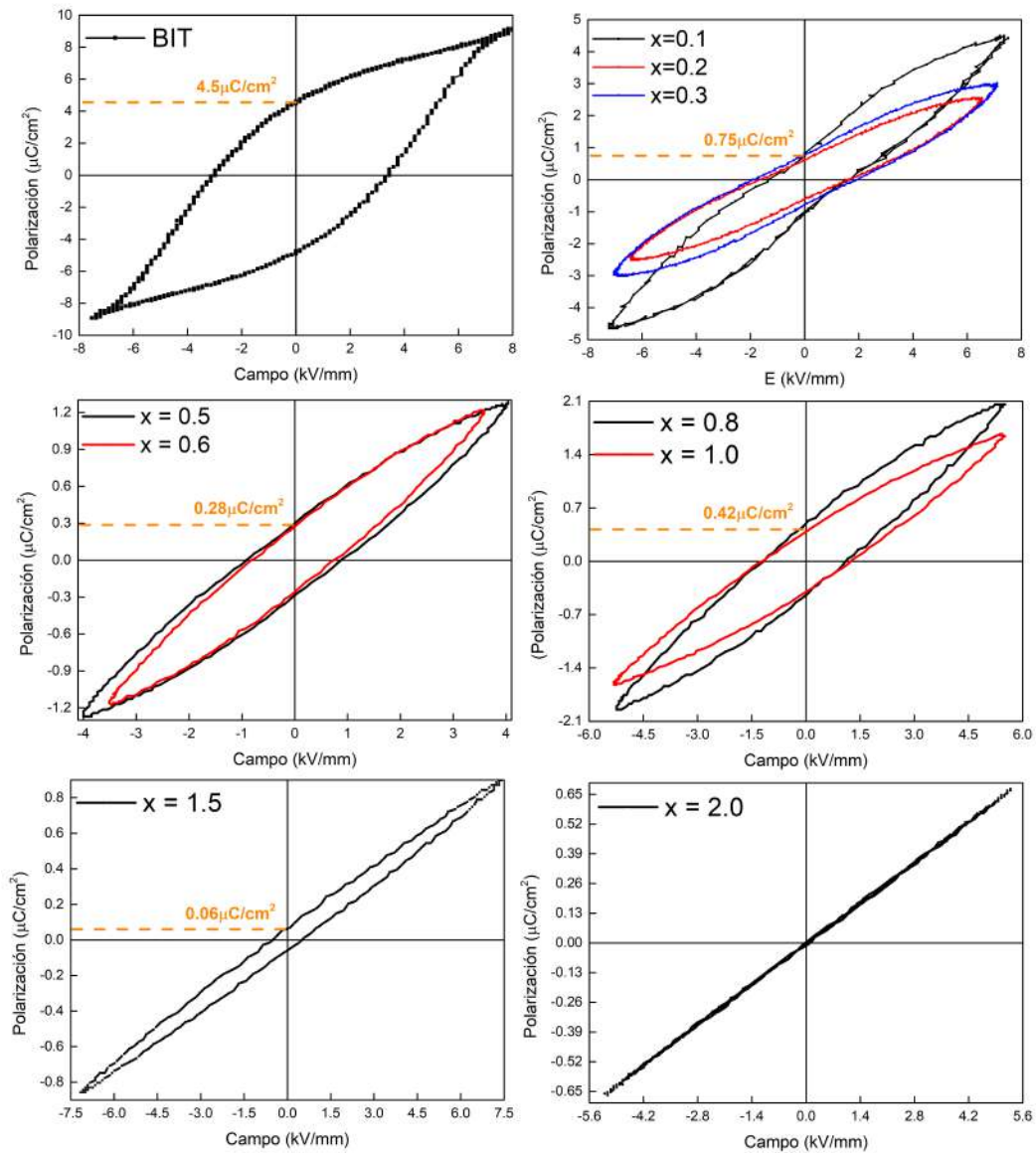


FIGURA 3.12: Ciclos de histéresis ferroeléctrica obtenidas a temperatura ambiente a 50Hz para muestras correspondiente a  $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0, 1.5$  y  $2.0$ .

Vale la pena destacar que, a pesar de no tener un ciclo de histéresis (propriadamente dicho), los grandes campos aplicados, incluso a baja frecuencia donde las pérdidas dieléctricas son mayores, no se observan efectos de conducción, lo que está en concordancia con las mediciones dieléctricas. Para el caso de la muestra  $x = 2.0$  tiene una respuesta completamente dieléctrica (no-ferroeléctrico), característico de la fase pirolórica  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . En la figura 3.13 se observan de manera superpuestas y en la misma escala las mediciones de las muestras más representativas donde se puede ver la evolución de la respuesta ferroeléctrica en función del dopado.

Algunos detalles a mencionar: si bien parece que las muestras correspondientes

a  $x = 0.5$  y  $0.6$  tuvieron una “polarización” menor que las siguientes ( $0.8$  y  $1.0$ ), la diferencia está en que a las primeras no fue posible aplicar campos aplicados mayores sin generar la ruptura dieléctrica del material, quedado así bastante diferenciadas del resto. Otro punto a observar es la muestra correspondiente a  $x = 1.5$ , donde parece tiene un comportamiento mayoritariamente dieléctrico con una incipiente respuesta ferroeléctrica, corroborando la presencia de varias fases observado en las mediciones anteriores.

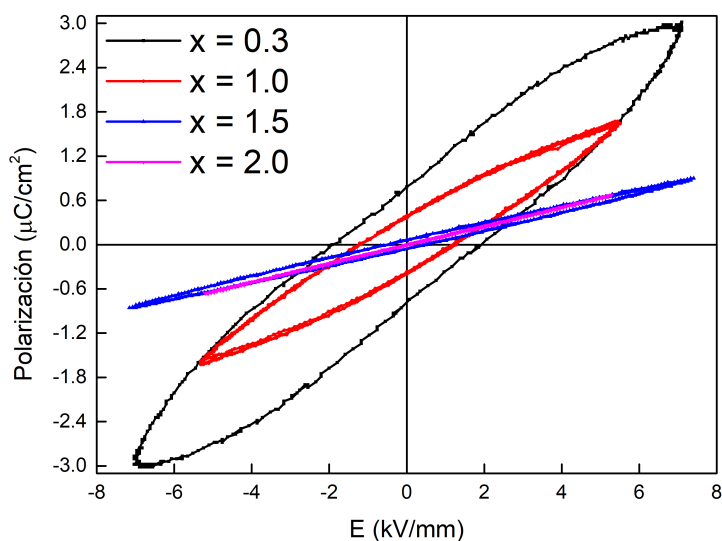


FIGURA 3.13: Ciclos de histéresis ferroeléctrica más representativos para representar la respuesta ferroeléctrica en función de la concentración de iones dopantes.

### 3.3. Mediciones magnéticas

El objetivo de agregar iones magnéticos como el Fe a la matriz ferroeléctrica es intentar modificar sus propiedades magnéticas para obtener un material multiferroico. Hasta ahora no hemos hablado más que de sus propiedades estructurales y eléctricas. Pero, ¿qué sucede con sus propiedades magnéticas?

Lamentablemente, en nuestro laboratorio no contamos con la posibilidad de hacer mediciones magnéticas, pero tuvimos la oportunidad de realizarlas en el Centro Atómico Constituyentes. Allí se midieron los ciclos de histéresis magnética a temperatura ambiente para las muestras correspondientes a  $x = 0.0, 0.5, 0.8, 1.0, 1.5$  y  $2.0$ ; y a  $50\text{K}$  para las muestras con  $x = 1.0$  y  $2.0$ . También me midió la magnetización en función

de la temperatura a campo constante para las muestras correspondientes a  $x = 0.5$ , 1.0 y 2.0.

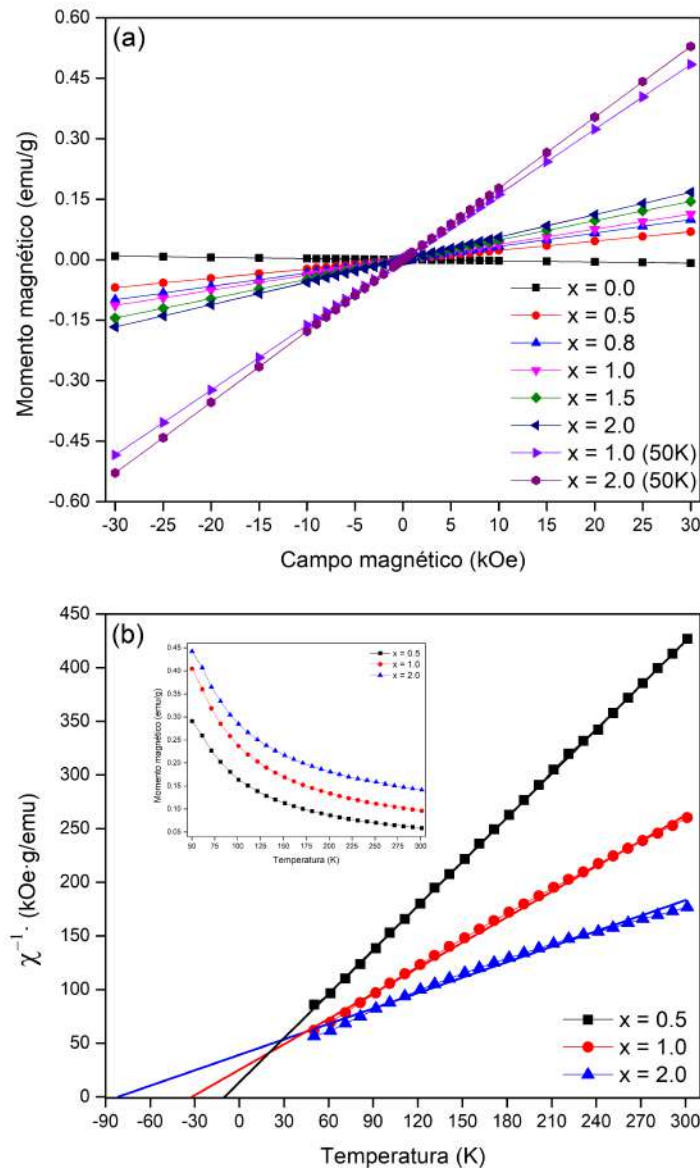


FIGURA 3.14: (a) Magnetización en función del campo aplicado para  $x = 0.5, 0.8, 1.0, 1.5$  y  $2.0$  medidos a temperatura ambiente y a  $50\text{K}$  ( $x = 1.0$  y  $2.0$ ). (b) Dependencia respecto de la temperatura de la inversa de la susceptibilidad magnética molar para muestras de  $x = 0.5, 1.0$  y  $2.0$  superpuesta con la ley de Curie-Weiss y la dependencia de la magnetización con la temperatura (interior).

En la figura 3.14a se muestran la magnetización en función del campo aplicado para todas las muestras. La primera diferencia cualitativa que podemos observar es el paso de una respuesta diamagnética (pendiente negativa) del BIT puro a una respuesta paramagnética para todas las muestras dopadas, lo que contrasta con otros trabajos

donde sugieren una pequeña polarización espontánea en cerámicas de BIT dopadas con Fe [79, 102]. Aunque, como se vio en la sección 1.4.3, sus ciclos de histéresis ferroeléctricos muestran grandes efectos de conducción debido a las vacancias de oxígeno. Como era esperable, la respuesta magnética (por ejemplo, la susceptibilidad  $\chi = M/H$ ) aumenta con la concentración de iones magnéticos y con el descenso de la temperatura.

A través de la estrategia de co-dopado de Fe-Nb se evita la generación de vacancias de oxígeno, por lo que se espera el predominio de una respuesta antiferromagnética entre los momentos del  $\text{Fe}^{3+}$  para interacciones de superintercambio de  $180^\circ$ .

En la figura 3.14b se muestra la inversa de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para las muestras de  $x = 0.5, 1.0$  y  $2.0$ . A partir de la ecuación de Curie-Weiss  $\chi = C/(T - \theta)$  podemos hacer una proyección desde los datos obtenidos de la siguiente manera:

$$\chi^{-1} = \frac{T}{C} - \frac{\theta}{C} \quad (3.1)$$

Obteniendo los valores aproximados para  $\theta = -10\text{K}, -30\text{K}$  y  $-80\text{K}$  para  $x = 0.5, 1.0$  y  $2.0$  respectivamente, lo que permite inferir una correlación de spin antiferromagnética. El momento magnético (por ion de Fe) derivado de la constante de Curie de la muestra  $\text{Bi}_4\text{Ti}_2\text{Nb}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{12}$  es  $4.91\mu_B$ , muy cercano a lo esperado para iones de  $\text{Fe}^{3+}$  que no interactúan entre sí.

### 3.4. Conclusiones de la primera etapa

Con el objetivo de generar un material multiferroico a través de dopar un compuesto ferroeléctrico con iones magnéticos, a lo largo de la primera etapa se fabricaron muestras de BIT sustituyendo diferentes cantidad de Ti por Fe-Nb generando compuestos de la familia,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}(\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})_x\text{O}_{12}$  con  $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0, 1.5$  y  $2.0$ . Se estudiaron sus propiedades estructurales a través de difracción de rayos  $x$ , espectroscopía Raman y microscopía electrónica de barrido; sus propiedades dieléctricas y ferroeléctricas como la constante y pérdida dieléctrica, ciclos de histéresis y transición de fase ferroeléctrica; por último se estudiaron sus propiedades magnéticas en función del campo aplicado y la temperatura.

A través de los resultados obtenidos se observó que para concentraciones con  $x \leq 1$  los Fe-Nb son bien incorporado a la estructura del material original ocupando el sitio B de las perovskitas (el lugar del Ti), generando una marcada reducción en el tamaño de grano. Respecto a sus propiedades eléctricas, los valores de constante dieléctrica se vuelven un poco menores con la incorporación de Fe-Nb aunque permanece casi invariante respecto a la frecuencia con pérdidas muy bajas. La polarización espontánea parece también disminuir a mayores valores de  $x$  pero, a pesar que las mediciones se vieron bastante opacadas por la dificultad de obtener buenos ciclos de histéresis saturados, aunque las muestras conservan una respuesta ferroeléctrica. En las mediciones magnéticas ya se aprecia un cambio cualitativo, pasando de la respuesta diamagnética del BIT a una interacción antiferromagnética entre los iones magnéticos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) de las muestras con  $x > 0$ .

Para el caso de las muestras con  $x > 1.0$ , empiezan a aparecer diferencias más significativas. A partir de la muestra correspondiente a  $x = 1.5$  la fase Aurivillius comienza a competir con la fase piroclórica  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , observando los nuevos picos en el espectro de DRX, las discrepancias en los espectros Raman de diferentes puntos y las diferencias en forma y tamaño de los granos observados a través de la microscopía. Si bien la respuesta ferroeléctrica parece no haber desaparecido, es casi una anécdota de su antepasado ferroeléctrico. El salto más "cualitativo" aparece más marcado en la muestra de  $x = 2.0$ , donde la fase piroclórica se vuelve predominante, desaparece la respuesta ferroeléctrica en los campos aplicados, aunque con muy buenas propiedades dieléctricas. Si bien posee la mayor respuesta magnética (cuantitativamente), debido a la mayor cantidad de iones magnéticos, esta no se diferencia cualitativamente mucho del resto.

Los resultados de esta etapa están publicados en:

C. Lavado, M.G. Stachiotti. **Fe<sup>3+</sup>/Nb<sup>5+</sup> co-doping effects on the properties of Aurivillius Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> ceramics**, Journal of Alloys and Compounds, Volume 731, 2018, Pages 914-919, ISSN 0925-8388 [8].



## Capítulo 4

# ¿Es posible el $\text{Bi}_4\text{TiFeNbO}_{12}$ ?

En el capítulo anterior vimos qué sucede al sustituir diferentes cantidades de Ti por el Fe-Nb en el BIT, como cambian sus propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas hasta el punto de reemplazar dos de los tres Ti del compuesto original. Si bien el compuesto conservaba bastante bien sus propiedades para  $x \leq 1$ , de ahí en adelante comienza a tomar relevancia la fase piroclórica hasta la desaparición de la respuesta ferroeléctrica.

La fabricación de muestras posee muchas variables como los precursores, el tipo, tiempo y energía de la molienda, el tiempo y temperatura del calcinado, la utilización o no de aditivos, el tipo de prensado y la presión y el tiempo y temperatura de sinterizado entre las más conocidas. Además, por lo general, las propiedades del material dependen fuertemente de la ruta de fabricación. Entonces, ¿es posible formar el  $\text{Bi}_4\text{TiFeNbO}_{12}$  ( $x = 2.0$ ) conservando la estructura de Aurivilluis con su respuesta ferroeléctrica?

Además de la posibilidad de la obtención de un nuevo compuesto con una gran cantidad de iones magnéticos, el compuesto correspondiente a  $x = 2.0$ ,  $\text{Bi}_4\text{TiFeNbO}_{12}$  (BFN), tiene una estructura que, aunque algo compleja, sin mucha dificultad puede ser simulada computacionalmente. A lo largo de este capítulo se presenta la búsqueda para formar este compuesto a través de dos estrategias diferentes y se comparan los resultados con los arrojados de los cálculos de primeros principios del mismo.

### 4.1. Mediciones estructurales

Por lo observado en el capítulo anterior, en los compuestos correspondientes a  $x > 1$  aparece una fase piroclórica “deficitaria” en Bi respecto a la del BIT. A partir de esta observación se intentaron dos estrategias simultáneas. En esta primera parte se reduce la temperatura de calcinado esperando una disminución de la volatilización

de óxido de bismuto y el agregado de exceso del mismo, no sólo para compensar este posible efecto sino porque esto también parece mejorar algunas propiedades ferroeléctricas [32].

#### 4.1.1. BFN vs T vs % $\text{Bi}_2\text{O}_3$

En la figura 4.1 se muestran los espectros de difracción de polvos de BFN calcinados a diferentes temperatura con un exceso de óxido de bismuto de un 4 % (a) y un 8 % (b). Es interesante observar como, para temperaturas menores a  $800^\circ\text{C}$  los óxidos no han terminado de reaccionar (temperatura sobre la que estuvimos trabajando en toda la primera etapa de la tesis). Por lo que calcinar por debajo de esta no parece favorecer la fase del BIT. Además, los excesos de óxido de bismuto no parecen marcar una mejora en cuanto a la fase.

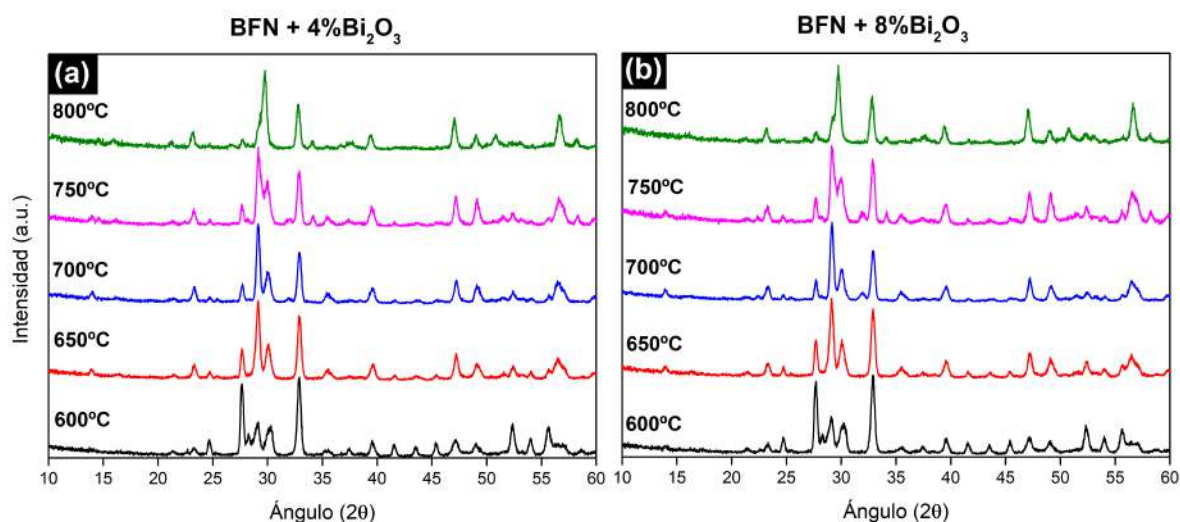


FIGURA 4.1: Espectros de difracción de rayos x para polvos de BFN calcinados a diferentes temperaturas con un (a) 4 % y (b) 8 % de exceso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

A partir de los primeros resultados, se intentó aumentar la temperatura de calcinado y el exceso de óxido de bismuto esperando algún cambio apreciable. En la figura 4.2 se muestran los espectros de difracción de los polvos calcinados de BFN con un 15 % de exceso de óxido de bismuto calcinados a  $800^\circ\text{C}$  por 5hs,  $950^\circ\text{C}$  por 3hs y 5hs. Más allá del ruido que aparece a bajo ángulo debido a la baja intensidad respecto al portaobjeto (vidrio), las diferencias que se aprecian en los espectros no van en sentido de favorecer la fase Aurivillius de tres capas.

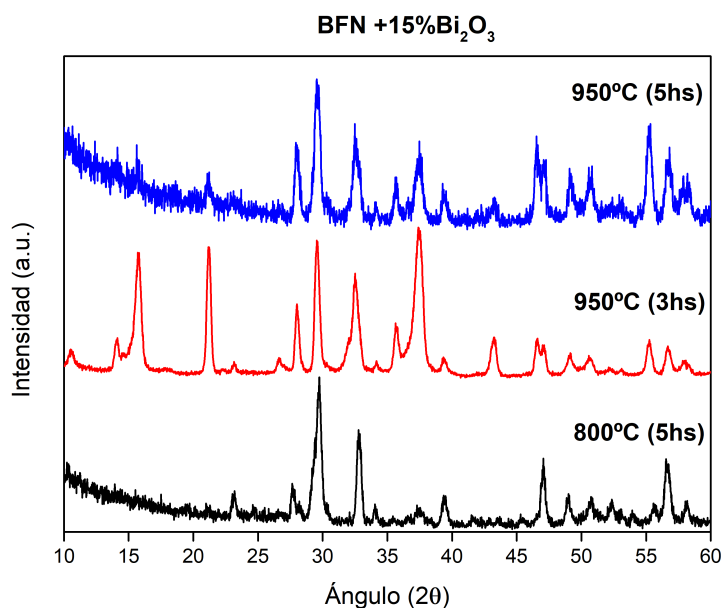


FIGURA 4.2: Espectros de difracción de rayos x de polvos de BFN calcinados a diferentes temperaturas con un 15 % Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de exceso de óxido de bismuto. El ruido se debe a la baja señal de los polvos calcinados respecto al portaobjeto de vidrio.

Hasta este punto, el exceso de óxido de bismuto y los cambios en las temperaturas de calcinados no hay favorecido la fase con la estructura del BIT que se está intentando conservar en la sustitución de dos iones de Ti por Fe-Nb. El exceso de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no genera un gran efecto aunque si se perciben diferencias desfavorables con un 15 % de exceso, probablemente debido a que parte del exceso queda sin reaccionar ni volatilizarse y/o porque reacciona con los otros componentes generando otras fases no buscadas (como podría ser el BiFeO<sub>3</sub>). Con respecto a la temperatura, la fase del BIT parece tener preferencia, de manera bastante acotada, por los 800°C.

#### 4.1.2. BLFN: Bi<sub>3,25</sub>La<sub>0,75</sub>TiFeNbO<sub>12</sub>

El titanato de bismuto viene, desde hace tiempo, siendo un gran candidato para aplicaciones tecnológicas debido, no solo a sus muy buenas propiedades ferroeléctricas, sino a la capacidad de “mejorarlas” o adaptarlas a través del dopado con tierras raras [32]. En particular, el dopado con lantano hace del BIT una gran opción para la fabricación de películas delgadas para memorias ferroeléctricas no volátiles (FRAMs) [103].

A partir de los resultados obtenidos hasta aquí buscamos otra estrategia: cambiar el tiempo de calcinado y el agregado de lantano reemplazando 0.75 del Bi [32, 104]. En la

figura 4.3 se muestran los espectros de difracción de muestras calcinadas a  $800^\circ\text{C}$  durante 12hs, con diferentes proporciones de exceso de óxido de bismuto y sinterizadas a  $950^\circ\text{C}$  (a) y a  $1100^\circ\text{C}$  (b) durante 3hs.

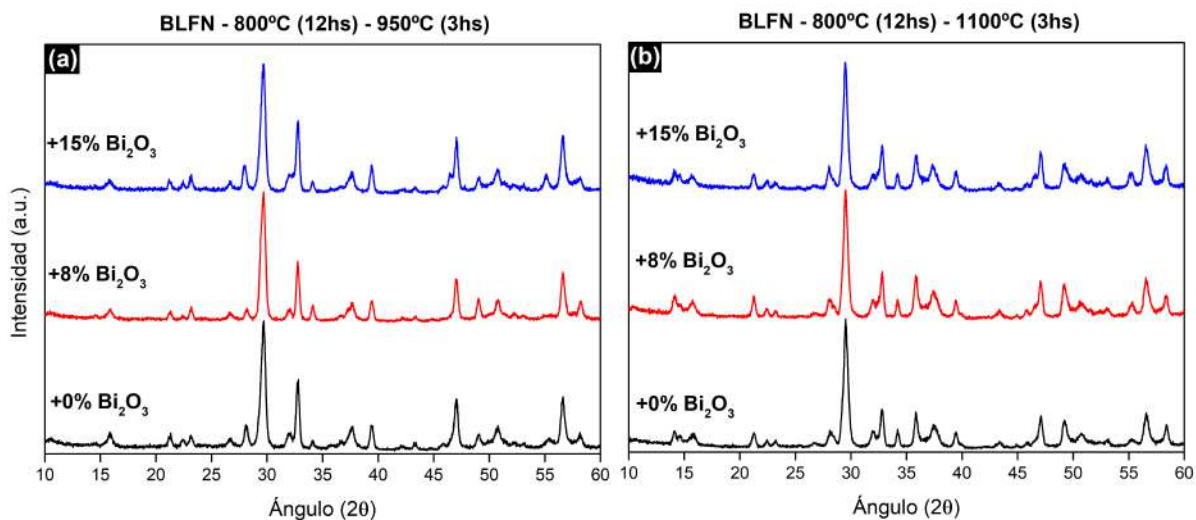


FIGURA 4.3: Espectros de difracción de rayos x de BLFN calcinados a  $800^\circ\text{C}$  durante 12hs con diferentes cantidades de exceso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sinterizadas a  $950^\circ\text{C}$  (a) y  $1100^\circ\text{C}$  (b).

A primera vista, vemos que las muestras sinterizadas a  $1100^\circ\text{C}$  (figura 4.3 (a)) parecen tener mayor presencia de fase secundaria respecto a las sinterizadas a  $950^\circ\text{C}$  (figura 4.3 (a)). Si bien la fase secundaria sigue marcando su presencia, cabe destacar que el espectro correspondiente a las muestras con 8% de exceso son las que mejor “recuperan” la fase aurivillius.

A partir de estos resultados reemplanteamos las muestras de titanato de bismuto de referencia para ver si había cambios en su espectro de difracción a partir, no sólo de la incorporación de lantano, sino de las nuevas condiciones de calcinado que parece habernos acercado a la fase que se estaba buscando. Para esto se fabricaron muestras de BIT sustituyendo 0.75 de Bi por La, utilizando la ruta inicial, con 5hs de calcinado y también con una meseta térmica a  $600^\circ\text{C}$  buscando la reacción óxido de bismuto un poco antes y así disminuir su volatilidad. En la figura 4.4 se muestran los espectros de muestras de  $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BLT), donde las muestras BLT53 corresponde al proceso original de  $800^\circ\text{C}$  durante 5hs y sinterizadas a  $950^\circ\text{C}$  durante 3hs. Las muestras BLTm tienen un calcinado de 12hs con una meseta (m) térmica de 1h a  $600^\circ\text{C}$ ; luego se continúa con la calcinación a  $800^\circ\text{C}$  durante 11hs y se sinterizan a  $950^\circ\text{C}$  durante 3hs (BLTm3) y 6hs (BLTm6), ambas sin exceso de óxido de bismuto.

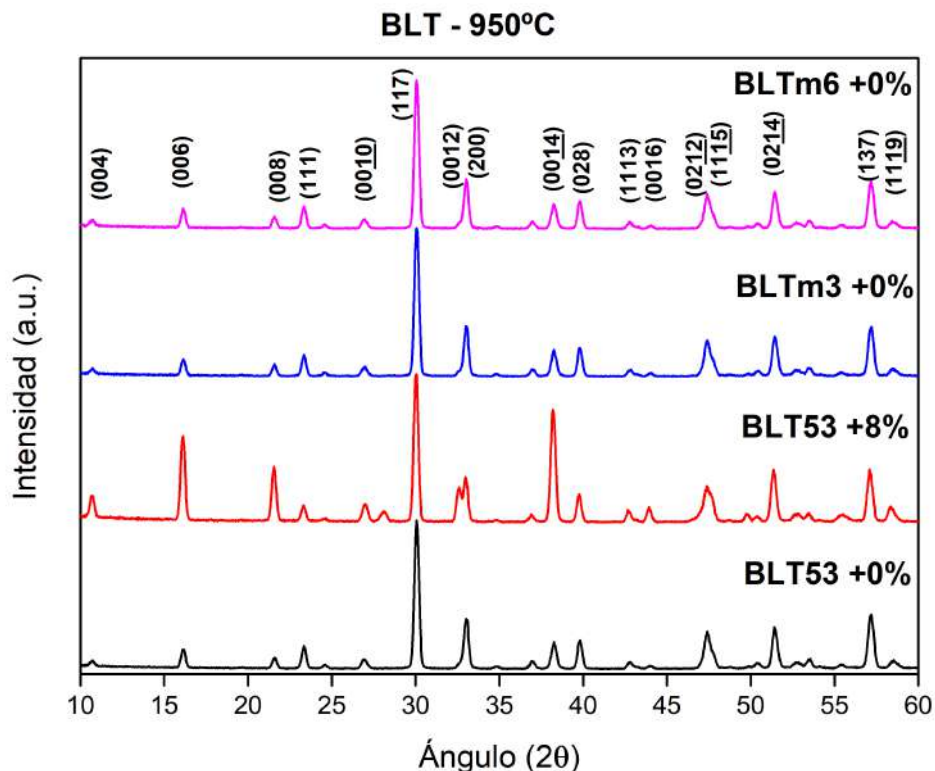


FIGURA 4.4: Espectros de difracción de rayos x de  $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BLT) de muestras calcinadas durante 5hs a  $800^\circ\text{C}$  y sinterizadas a  $950^\circ\text{C}$  durante 3hs (BLT53); con las demás calcinadas a  $600^\circ\text{C}$  por 1h y a  $800^\circ\text{C}$  por 11hs, sinterizadas a  $950^\circ\text{C}$  por 3hs (BLTm3) y 6hs (BLTm6).

Se puede observar que todas las muestras de BLT fabricadas con los diferentes procesos, independientemente del mismo, el compuesto conserva la estructura aurivillius. La única muestra que parece “*correrse*” un poco, es el correspondiente a la única muestra con un exceso de óxido de bismuto, donde se ven marcados los picos correspondientes a las orientaciones (x00), probablemente debido a una textura del material. Además, aparecen algunos picos extras que pueden corresponder al óxido de bismuto excedente o a la formación de una fase de  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ .

Por último, en la figura 4.5 se muestran los espectros de las muestras de BLFN calcinadas con la meseta de 1h a  $600^\circ\text{C}$  y luego las 11hs a  $800^\circ\text{C}$ ; todas sinterizadas a  $950^\circ\text{C}$ . Aquí tampoco se obtienen espectros que indiquen la presencia de una fase que corresponda completamente al Aurivillius de tres capas, pero si podemos notar que la intensidad de los picos de las fases secundarias parecen haber disminuido con respecto a las muestras anteriores, particularmente las muestras sin agregado de exceso de óxido de bismuto (+0%).

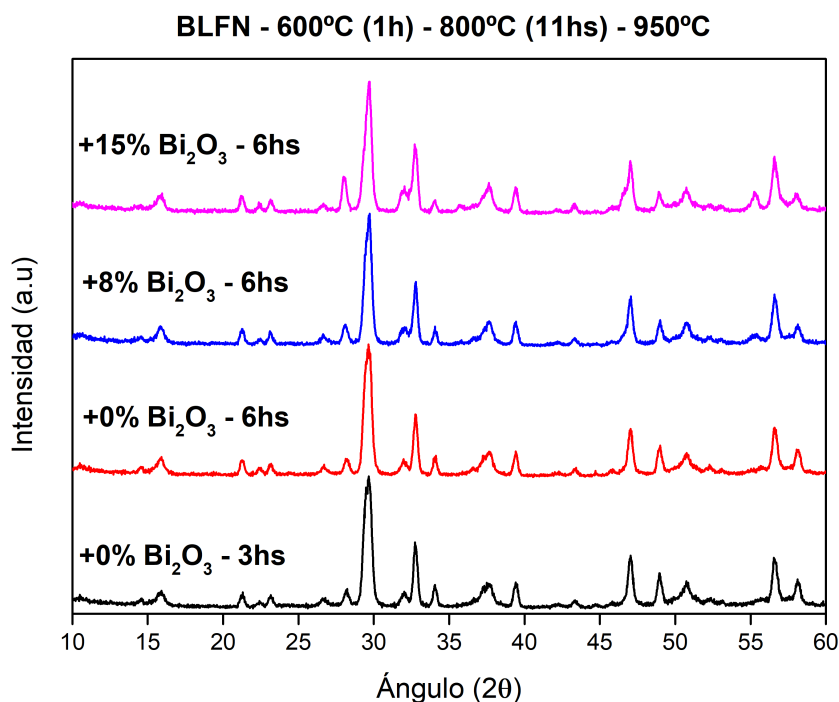


FIGURA 4.5: Espectros de difracción de rayos x de muestras calcinadas con meseta de 1h a 600°C, 11hs a 800°C y sinterizadas a 950°C por 3hs y 6hs, con diferentes cantidades de exceso de óxido de bismuto.

### 4.1.3. Espectroscopía Raman

Dada la imposibilidad de contar con un equipo de espectroscopía Raman en el lugar de trabajo, sólo pudimos realizar dos mediciones: BLT y BLFN. En la figura 4.6 se muestran estos dos espectros medidos a temperatura ambiente comparados con el del BIT, cuya estructura se pretende recuperar. En el caso del BLT, conserva muy bien el espectro del BIT, aunque con los picos un poco menos marcados. Esto puede deberse a diferencias en la celda por la sustitución de una parte del bismuto por lantano. Lo más interesante viene de parte del espectro del BLFN donde, si bien no se recupera una respuesta similar a la del BIT, si se recuperan varios picos que indican la presencia de la fase Aurivillius en el compuesto. Cabe destacar que los picos son anchos y “ruidosos” con respecto a los compuestos sin dopar, lo que se debe a las distorsiones de la celda debido a la incorporación de Fe-Nb y al reducido tamaño de grano como muestran las imágenes de microscopía (sección 4.1.4).

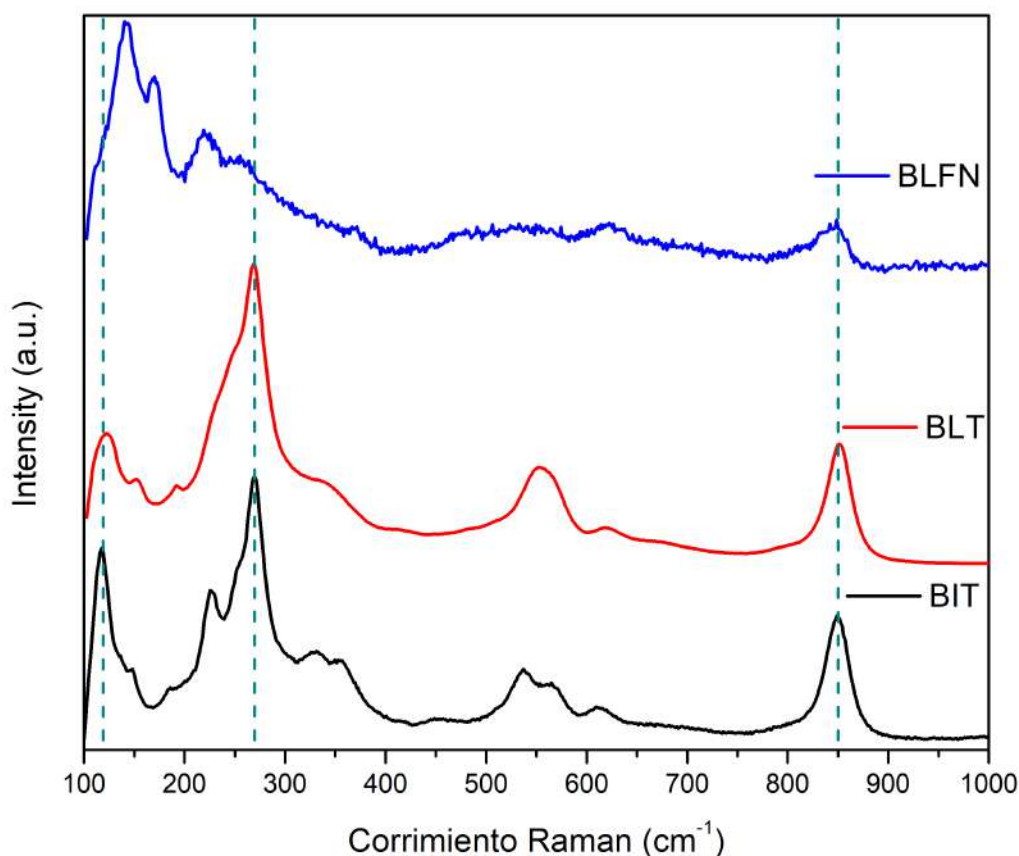


FIGURA 4.6: Comparación de los espectros de Raman del BIT, BLT y BLFN.

#### 4.1.4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Siguiendo la metodología de la primer etapa, obtuvimos imágenes de la microestructura de la muestra a través de microscopía electrónica de barrido. En la figura 4.7 se muestran muestras calcinadas a  $800^{\circ}\text{C}$  durante 12hs y sinterizadas a  $950^{\circ}\text{C}$  por 3hs. La imagen (a) corresponde a la muestra de BLFN con un 15% de exceso de óxido de bismuto y se puede ver como la microestructura se corresponde con lo observado en la muestra de  $x = 2.0$  del capítulo anterior, donde aparecen los granos con forma de “lajas” y cúbicos de la fase piroclórica.

Las figuras (b), (c) y (d) corresponden a muestras de BLFN con 0%, 8% y 15% de exceso de óxido de bismuto respectivamente. Si bien tanto en los espectros de difracción de rayos x como en las imágenes de SEM de estas muestras se observa la presencia de la fase piroclórica, en la figura 4.7 se puede ver como la mayoría de los granos “recuperan” la típica forma de “plaqueta” del Aurivillius cuyo tamaño ( $\sim 1\mu\text{m}$  de diámetro) es coherente con la cantidad de Nb presente en la muestra.

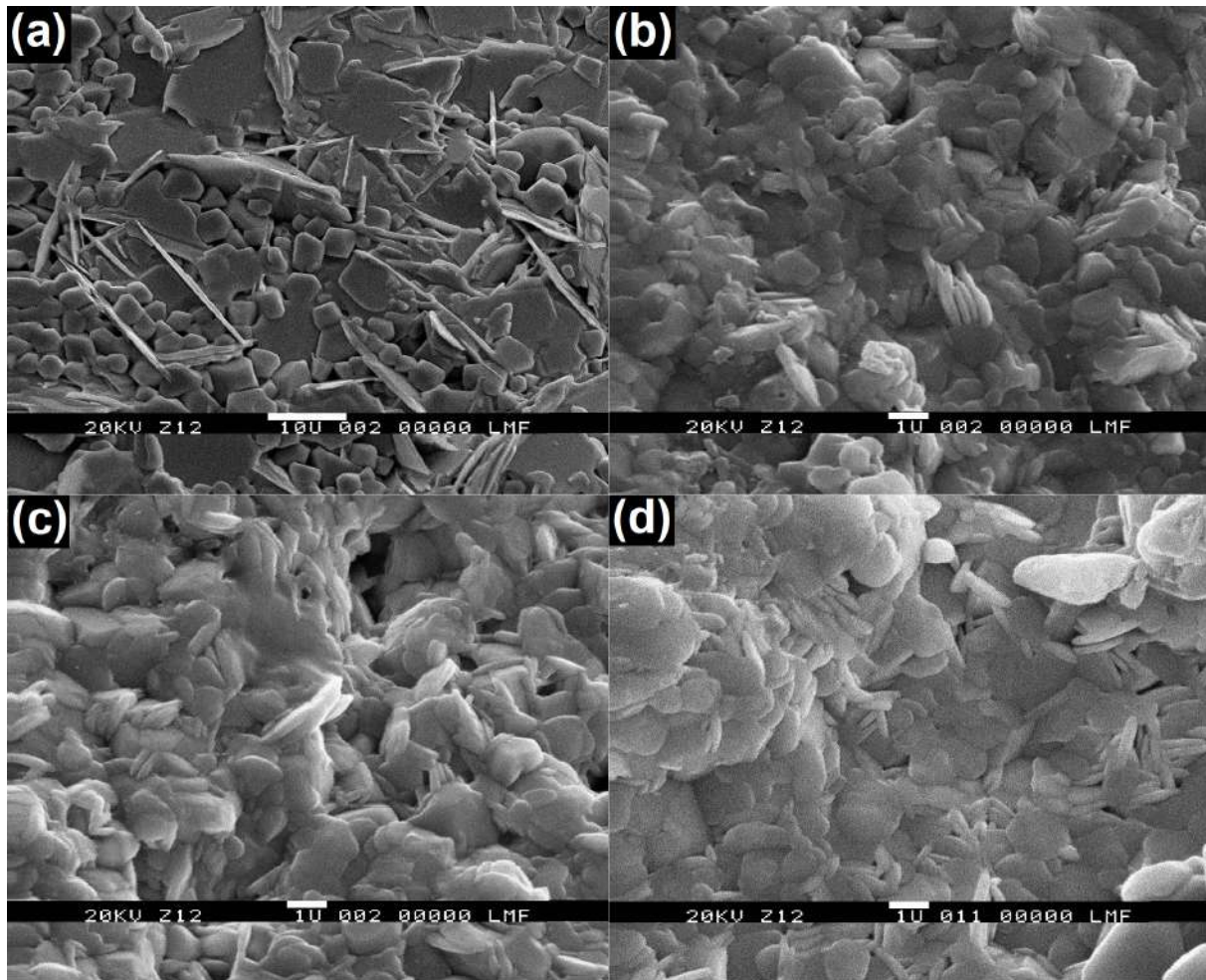


FIGURA 4.7: Imágenes de microscopía SEM de BFN con un 15 % de exceso de óxido de bismuto y BLFN con un exceso de 0 % (b), 8 % (c) y 15 % (d), calcinadas a 800°C durante 12hs y sinterizadas a 950°C.

Además, en la figura 4.8 se muestran las imágenes SEM de 2 muestras: BLT (a y b) y BLFN (c y d), calcinadas con la meseta de 1h a 600°C, sin exceso de óxido de bismuto y sinterizadas a 950°C por 6hs. Las imágenes (a) y (c) corresponden a la misma magnificación. Las muestras BLT exponen muy claramente la típica forma de plaqueta del BIT, con granos de un tamaño medio de 5 $\mu\text{m}$  y una orientación aleatoria de los mismos. Por otro lado, en la muestra de BLFN también se observan granos con formas de plaquetas orientadas aleatoriamente, aunque con un tamaño medio de 1 $\mu\text{m}$ . A sí mismo, pueden observarse granos de forma “cúbica”, indicando también la presencia de la fase piroclórica. Esto parece indicar que la presencia del lantano en combinación con un calcinado de 12hs colaboran en la formación de la fase del BIT.

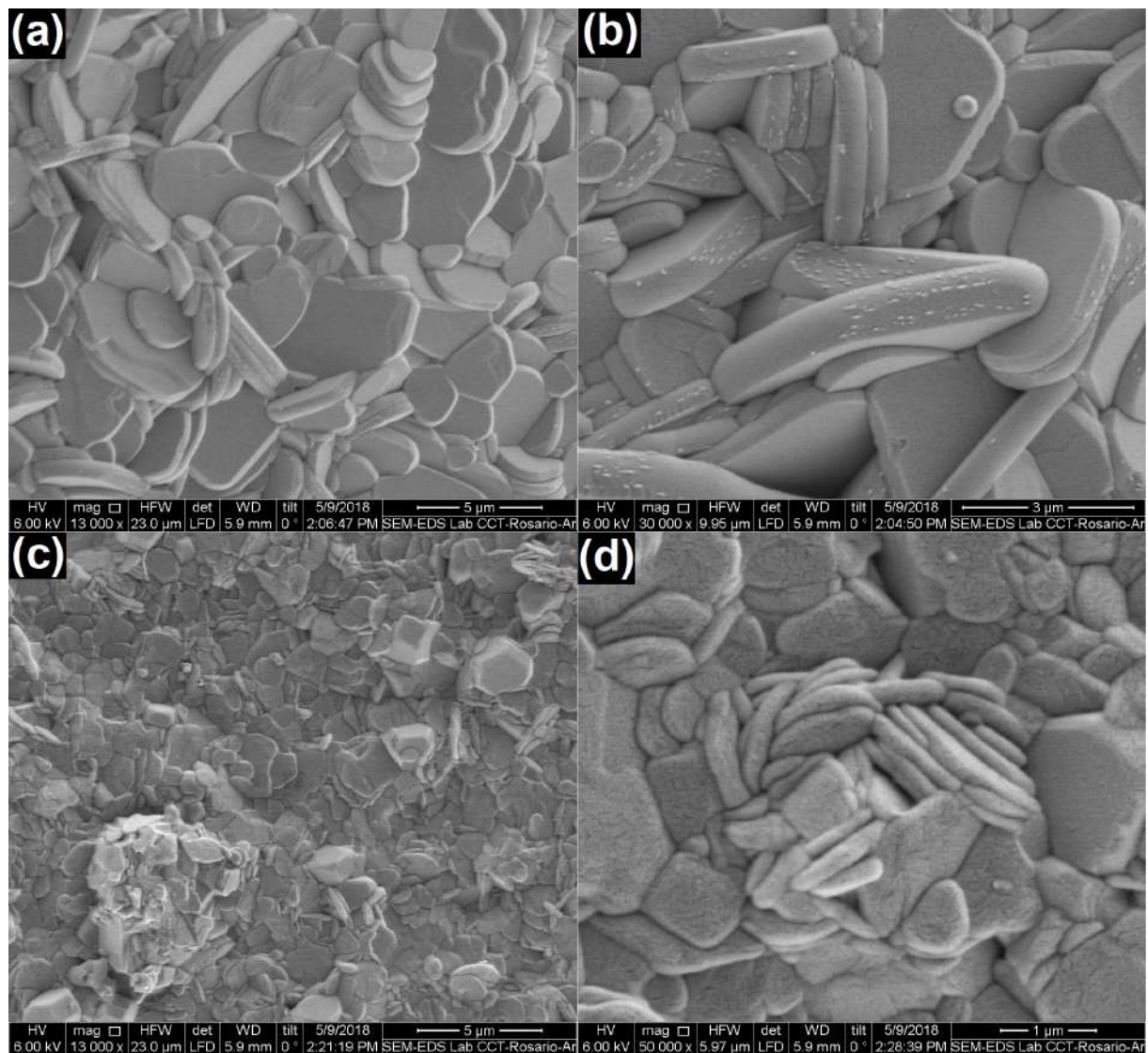


FIGURA 4.8: Imágenes de microscopía SEM de BLT (a y b) y BLFN (c y d), calcinadas a 600°C durante 1h, 800°C durante 11hs y sinterizadas a 950°C.

## 4.2. Mediciones eléctricas

De los estudios estructurales podemos ver que, si bien no se ha obtenido una fase Aurivillius pura como se estaba buscando, la estrategia conjunta de incorporar lantano y un calcinado más prolongado han contribuido a la formación de esta fase con respecto a la ruta original sin el agregado de La. En la presente sección vamos a observar como se modifican y en qué medida las propiedades dieléctricas y ferroeléctricas.

### 4.2.1. Constante y Pérdida Dieléctrica

En la figura 4.9 se muestran la constante y pérdida dieléctrica medidas a temperatura ambiente para las muestras de BLT sinterizadas a  $950^\circ\text{C}$  con diferentes procesos: calcinado a  $800^\circ\text{C}$  durante 5hs (BLT53) con un exceso de óxido de bismuto de 0% y 8%, sinterizadas durante 3hs y las calcinadas durante 1h a  $600^\circ\text{C}$  y 11hs a  $800^\circ\text{C}$  sin exceso sinterizadas durante 3hs (BLTm3) y 6hs (BLTm6).

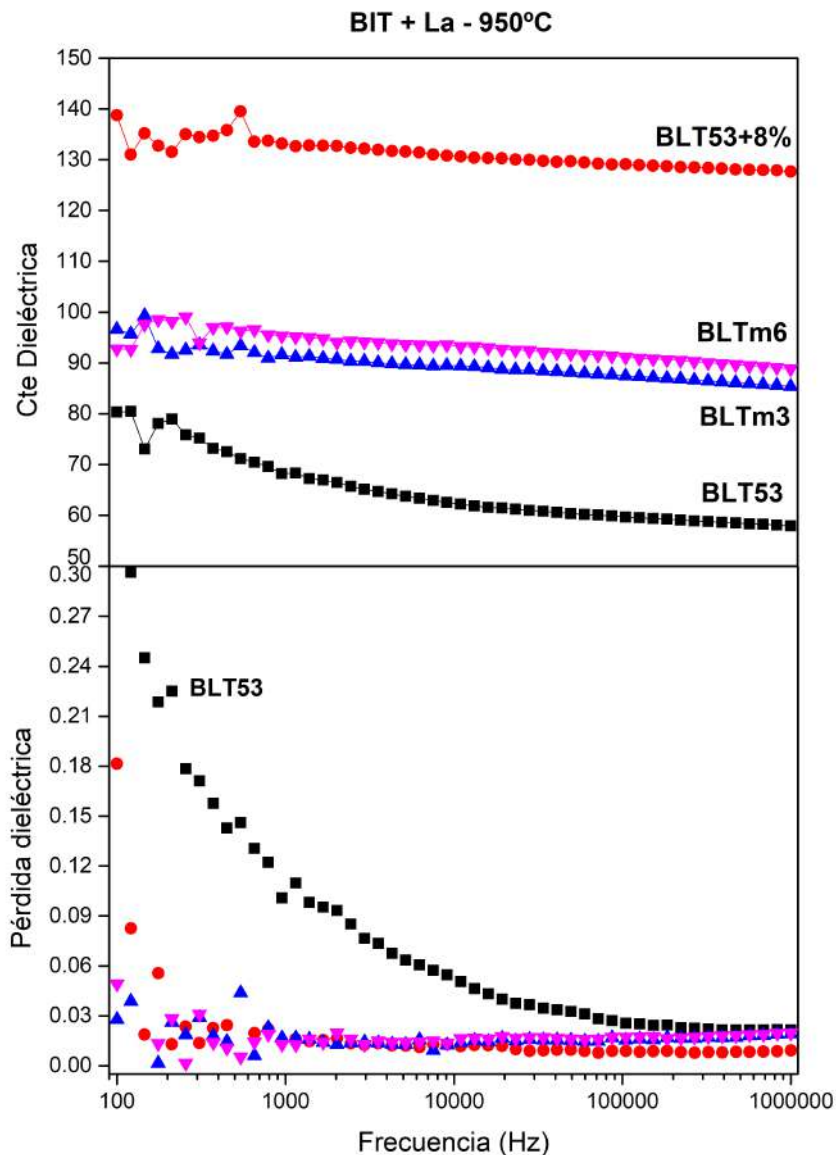


FIGURA 4.9: Constante y pérdida dieléctrica para muestras BLT medidas a temperatura ambiente.

En primer lugar observamos la muestra BLT53, homologa al BIT fabricado en la

primer parte con el agregado de lantano. Lo interesante de esta muestra es que presenta más de dispersión con la frecuencia, tanto en la constante como en la pérdida dieléctrica, teniendo la constante más baja ( $\sim 65$ ) y con mayor pérdida dieléctrica de todas las muestras.

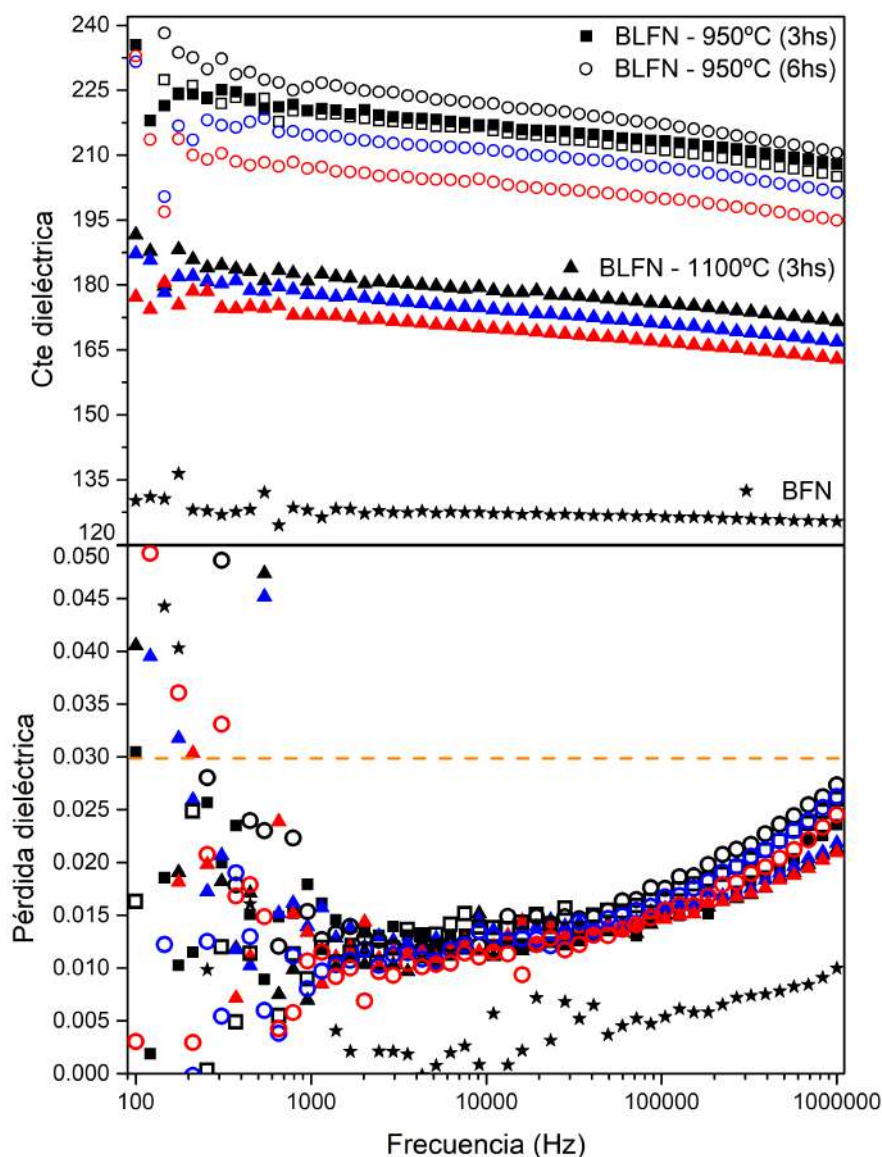


FIGURA 4.10: Constante y pérdida dieléctrica para muestras BLFN medidas a temperatura ambiente: BFN (estrella); calcinadas durante 12hs a 800°C (llenas) y con meseta de 1h a 600°C (vacío); sinterizado a 950°C durante 3hs (cuadrado), 6hs (círculo) y a 1100°C durante 3hs (triángulo); con un exceso de óxido de bismuto de 0% (negro), 8% (azul) y 15% (rojo).

El resto de las muestras presentan una despreciable dispersión con la frecuencia y pérdidas dieléctricas por debajo de 0.03. En este caso, la mayor constante dieléctrica

la presenta la muestra fabricada con el proceso original: con calcinado a  $800^\circ\text{C}$  durante 5hs, pero con un exceso de bismuto de 8%. En principio, la incorporación de lantano con dicho proceso no favorece las propiedades dieléctricas del material, siendo necesario un mayor tiempo de calcinado o la incorporación de un exceso de óxido de bismuto.

En la figura 4.10 se muestran las mediciones de la constante y la pérdida dieléctrica en frecuencia realizadas a temperatura ambiente. En rasgos generales, las muestras de BLFN presentan una muy baja dispersión con la frecuencia, ligeramente mayor a la BFN ( $x = 2.0$ ) y con una constante dieléctrica visiblemente mayor, donde se distinguen dos grandes grupos: las sinterizadas a  $1100^\circ\text{C}$  (entre  $\sim 190$  y  $\sim 170$ ) y las sinterizadas a  $950^\circ\text{C}$  (entre  $\sim 230$  y  $\sim 200$ ). Por otro lado, las muestras con un 15% de exceso de óxido de bismuto (rojo) presentan la menor constante dieléctrica del grupo mientras que las muestras sin exceso (0% - negro) tienen el mayor valor. Es decir, la temperatura de sinterizado parece tener un efecto marcado en las propiedades dieléctricas mientras que el tiempo del mismo no parece marcar diferencia significativa, mientras el agregado de lantano junto al tiempo de calcinado parecen mejorar estas propiedades. Por último, el agregado de óxido de bismuto parece tener un efecto en la respuesta dieléctrica pero mucho menor al producido por la temperatura de sinterizado.

#### 4.2.2. Histéresis Ferroeléctrica

En el capítulo anterior se vio que en la muestra BFN ( $x = 2.0$ ) predomina la fase pirolórica con una respuesta, dentro de los parámetros en los que fue posible medir, exclusivamente paraeléctrica (no-ferroeléctrica). Por lo visto a lo largo de este capítulo, la incorporación de lantano junto con el aumento del tiempo de calcinado ha mejorado la fase y la constante dieléctrica sin haber aumentado la pérdida dieléctrica ni la dispersión en frecuencia. A continuación veremos qué consecuencias ha tenido en la respuesta ferroeléctrica.

En la figura 4.11 se muestran las mediciones de los ciclos de histéresis ferroeléctrica obtenidos a temperatura ambiente para las diferentes muestras de BLFN. En la figura (a) se muestran los “ciclos” correspondientes a las muestras calcinadas a  $800^\circ\text{C}$  durante 12hs y sinterizadas a  $950^\circ\text{C}$  durante 3hs; la figura (b) exhibe las muestras sinterizadas a  $1100^\circ\text{C}$  y la figura (c) muestra las muestras calcinadas con la meseta de 1h a  $600^\circ\text{C}$  y sinterizadas a  $950^\circ\text{C}$  durante 3hs y 6hs, todas con diferentes agregados

de óxido de bismuto.

En rasgos generales se observa que las muestras sinterizadas a  $1100^{\circ}\text{C}$  muestran una *casi* inexistente respuesta ferroeléctrica, independientemente de la cantidad de agregado de óxido de bismuto. Sin embargo, no hay signos de conducción eléctrica, lo que parece estar indicando la prevalencia de la fase paraeléctrica por sobre la ferroeléctrica, en concordancia con los estudios anteriores.

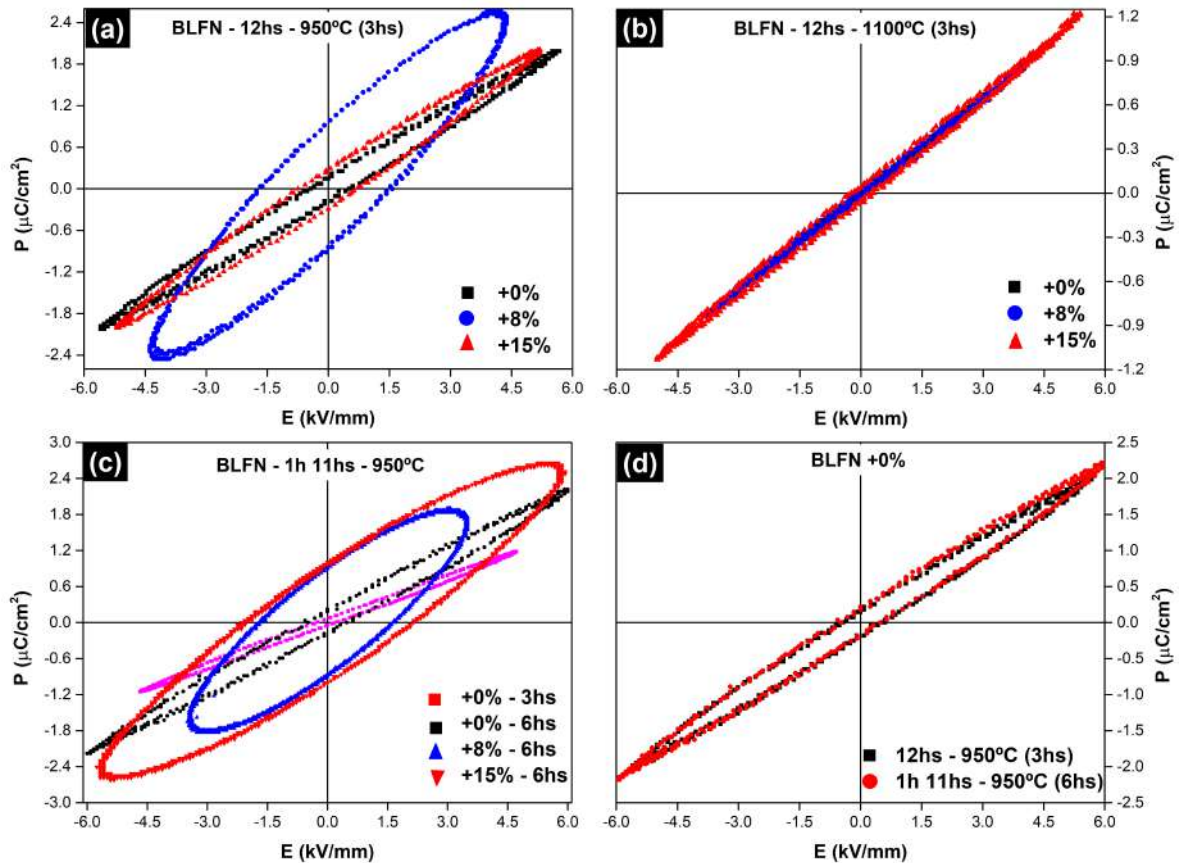


FIGURA 4.11: Mediciones de ciclos de histéresis a temperatura ambiente para muestras de BLFN con diferentes cantidades de exceso de óxido de bismuto: (a) calcinado a  $800^{\circ}\text{C}$  por 12hs y sinterizado a  $950^{\circ}\text{C}$  por 3hs; (b) sinterizado a  $1100^{\circ}\text{C}$  por 3hs; (c) calcinado con meseta de 1h a  $600^{\circ}\text{C}$  y sinterizado a  $950^{\circ}\text{C}$  por 3hs y 6hs; (d) comparación entre los ciclos sin exceso de las figuras a y c.

Lo contrario ocurre con el resto de las muestras de BLFN, donde si aparece una respuesta ferroeléctrica con la aplicación del campo eléctrico. De la misma manera que en el capítulo anterior, los altos campos coercitivo del BIT, el bajo tamaño de grano y la imposibilidad de aplicar campos mayores debido a la ruptura dieléctrica de la muestra imposibilitaron la obtención de ciclos de histéresis saturados. La muestra con 3hs de sinterizado de la imagen (c) muestra un “ciclo” muy pequeño debido a

que no fue posible aplicar más campo sin que se produjera la ruptura dieléctrica. Sin embargo, a pesar del bajo campo aplicado para este tipo de compuesto, se aprecia una pequeña respuesta ferroeléctrica en concordancia con el resto de las muestras.

Respecto al exceso de óxido de bismuto se observa que todas las que poseen un agregado de óxido de bismuto presentan “ciclos” más abiertos, de forma elíptica y los extremos redondeados, con que indica la presencia de efectos de conducción sobre la respuesta ferroeléctrica, con la única excepción de la muestra con un exceso de 15 % en la figura 4.11(a).

En la figura (d) se muestran sólo dos ciclos: una calcinada durante 12hs a  $800^\circ\text{C}$  y sinterizada a  $950^\circ\text{C}$  durante 3hs y la otra calcinada con la meseta a  $600^\circ\text{C}$  durante 1h y sinterizada durante 6hs; ambas sin exceso de óxido de bismuto. Lo interesante de esta figura es observar que la respuesta ferroeléctrica es muy similar en ambos casos, por lo que las pequeñas diferencias en los procesos de calcinado y sinterizado no parecen tener efectos significativos, lo mismo que se observaba en las mediciones de la constante dieléctrica.

### 4.3. Mediciones Magnéticas

La respuesta magnética está asociada a la interacción entre los iones magnéticos y depende fuertemente de la distancia, lo que está relacionado directamente con la concentración de los mismos. Las muestras de BLFN poseen la misma cantidad de Fe que el BFN, por lo que, las diferencias en la respuesta magnética se debe a la fase u otro efecto.

En la figura 4.12 se muestran las mediciones magnéticas de la muestra de BLFN calcinada a  $800^\circ\text{C}$  durante 12hs y sinterizada a  $950^\circ\text{C}$  por 3hs, comparadas con las mediciones de la muestra de BFN del capítulo anterior. En primer lugar se observa que ambas muestras exhiben la misma respuesta magnética (no-ferromagnética), incluso con los mismos valores a temperatura ambiente (300K). Si bien la muestra de BLFN no pudo ser medida a 50K, la medición a 100K muestra valores intermedios entre las temperaturas en las que fue medida la muestra de BFN, mostrando una respuesta análoga con esta.

En el interior de la figura se muestra la inversa de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, la cuál responde también responde a la ley Curie-Weiss  $\chi_m = C/(T - \theta)$ . El valor de  $\theta$  correspondiente a las mediciones obtenidas es de

$\sim -120\text{K}$ , lo que vuelve a indicar una correlación antiferromagnética entre los momentos magnéticos. El momento magnético (por ión de Fe) correspondiente a la constante de Curie es  $4.71\mu_B$

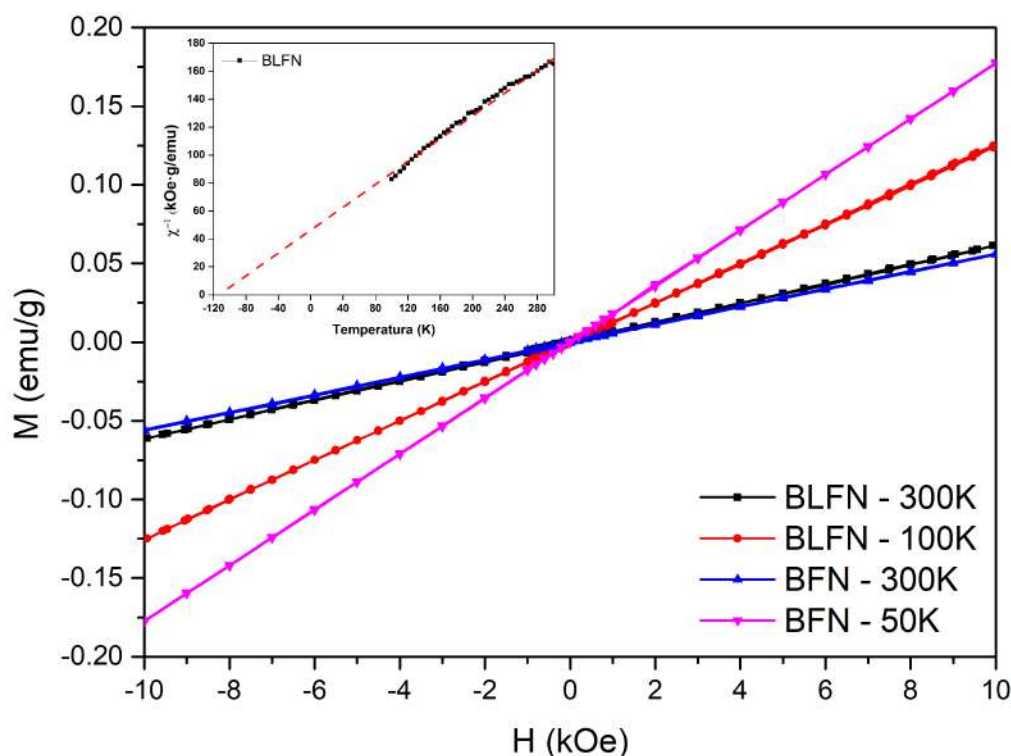


FIGURA 4.12: Mediciones magnéticas de la muestra de BLFN calcinada con la meseta de 1h a  $600^{\circ}\text{C}$  y sinterizada a  $950^{\circ}\text{C}$  durante 6hs sin exceso de óxido de bismuto comparadas con las mediciones de la muestra de BFN del capítulo anterior.

## 4.4. Cálculos ab-initio

Además de los estudios experimentales, junto al doctor Alejandro Rebola, se realizaron cálculos de primeros principios de BFN. Para estos se utilizó el método de onda plana aumentada (PAW de sus siglas en inglés) implementado en el Paquete Ab-Initio Viena (VASP) [105-108], seleccionando el funcional de correlación de intercambio para sólidos Perdew–Burke–Ernzerhof (PBEsol) [109]. Para la relajación estructural se consideró una energía de corte de  $520\text{eV}$  con una malla de puntos  $k$  de  $4 \times 4 \times 2$  y un criterio de convergencia de fuerza iónica de  $0.005\text{eV}/\text{Å}$ . Para lograr una mejor descripción de los orbitales  $d$  localizados del Fe, se incluyó un término efectivo de Hubbard [110] con  $U = 4\text{eV}$ .

A pesar de que los primeros experimentos han mostrado una estructura ortorrómbica (b2cb) para BIT [111], estudios posteriores demostraron ser más consistente con la fase monoclinica (b1a1) [112]. En este trabajo inicialmente se consideraron ambas fases, pero después de ver que la diferencia energética era muy pequeña entre ellas -siendo la ortorrómbica la del estado fundamental según nuestros resultados - se realizaron el resto de las simulaciones con esta última, lo que disminuyó el esfuerzo computacional sin que los resultados pierdan generalidad.

Dado que la celda unidad ortorrómbica del BIT tiene dos titanios por plano, cuatro de los seis de la celda son sustituidos por dos hierros y dos niobios para obtener el BFN. Teniendo en cuenta las simetrías, existen doce estructuras (o combinaciones) diferentes, en cada una de ellas se realizó una relajación total de las coordenadas internas, de los parámetros de red y de la estructura.

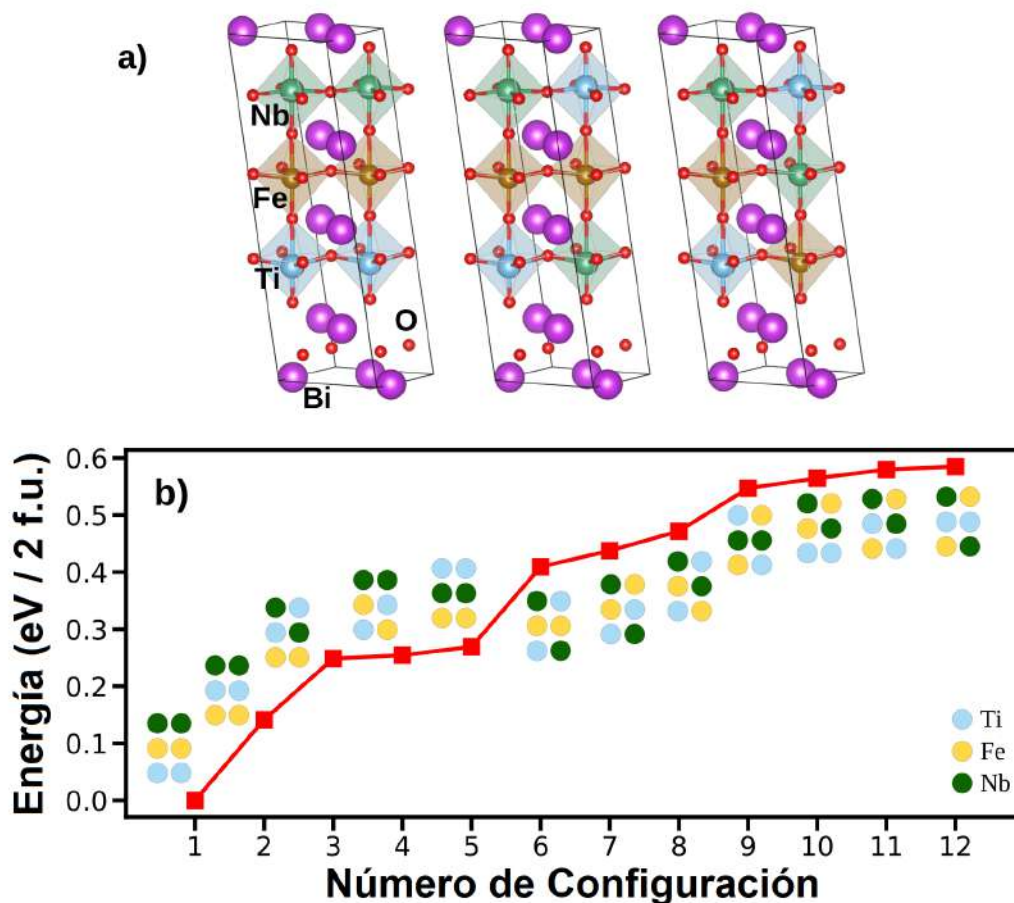


FIGURA 4.13: Energía vs Configuraciones

En la figura 4.13 (a) se muestra un esquema de tres de las posibles configuraciones y se grafican las energías relativas para cada una de las configuraciones junto a una imagen representativa de la misma (b). De esta última se observa que la configuración

de mínima energía corresponde a la cual cada capa es ocupada por un solo tipo de ion (Ti, Fe o Nb) y donde el central está ocupado por los iones de hierro. El hecho que el ion de hierro (el menor de los cationes de los sitios B) vaya a la perovskita central en el BIT también se observa en el aurivillius de cuatro capas  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  [113].

También se calcularon las proyecciones de las densidades de estados para los orbitales relevantes para la configuración de mínimo de energía y se muestran en la figura 4.14. Para esta configuración se obtiene bandgap de 1.2eV con una banda de valencia mayormente compuesta por los estados  $2p$  de los oxígenos distribuidos entre -6eV y el nivel de Fermi (NF). En la figura también se aprecia que los orbitales  $d$  del Nb y el Ti caen en el intervalo de 2 - 6eV sobre el NF y están todos desocupados, lo que corresponde con las valencias esperadas  $\text{Nb}^{5+}$  y  $\text{Ti}^{4+}$ . En los orbitales  $d$  del Fe, los canales de spin-up están todos ocupados mientras que todos los canales de spin-down están vacíos, resultando una magnetización neta para el hierro de  $4.76\mu_B$ .

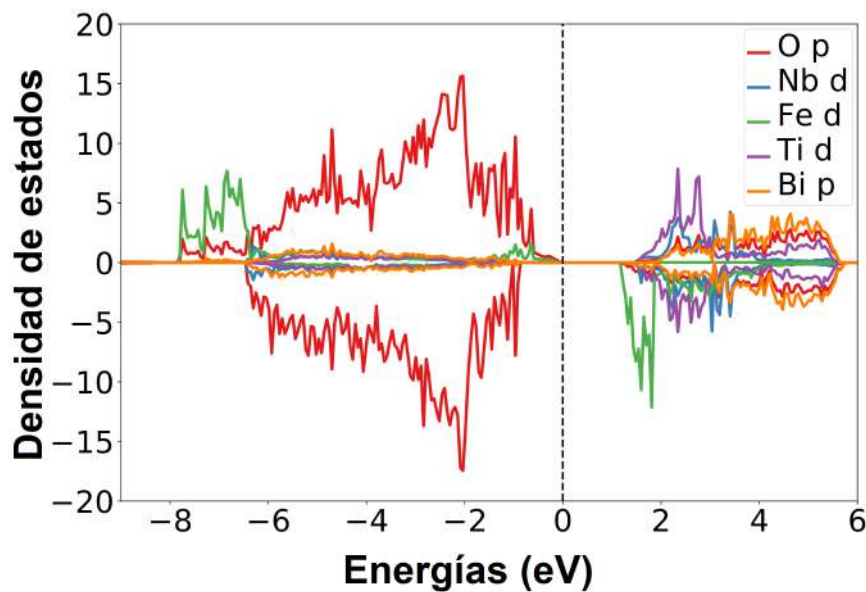


FIGURA 4.14: DOS

Vale mencionar que la densidad de estados es independiente de la configuración u orden de los cationes, ya que no varía cuando el Nb o el Ti ocupan el sitio central. Para verificar la solidez de los resultados, se realizaron también cálculos con  $U = 5\text{eV}$  donde, a pesar de obtener un bandgap ligeramente mayor, no hay mayores diferencias con respecto a los obtenidos con  $U = 4\text{eV}$ .

Para la configuración de mínima energía se consideró también el orden antiferromagnético (AFM). Dado que los cationes Nb y Ti están en el estado  $d^0$ , el orden AFM

se definió colocando un Fe con spin-up y el vecino con spin-down. La energía obtenida de esta manera es 70meV por dos fórmulas unidad menor que la correspondiente al ordenamiento ferromagnético. Este resultado es consistente con la regla de Goodenough-Kanamori-Anderson para interacción de superintercambio  $\simeq 180^\circ$  Fe-O-Fe con el  $\text{Fe}^{3+}$  es estado de alto spin ( $\simeq 5/2$ ). Además, la primera interacción de superintercambio de primeros vecinos ( $J_{NN}$ ) entre los dos Fe del plano se puede determinar mapeando las energías de las configuraciones FM y AFM calculadas de la estructura BFN con un modelo de Heisenberg:  $E = \sum J_{12} \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$  donde  $J_{12}$  es el parámetro de superintercambio que conecta las direcciones de spin normalizadas 1 y 2. Para la configuración de energía mínima de BFN, obtenemos  $J_{NN} = 53\text{meV}$ , valor similar a los calculados en la referencia [113] para el aurivillius de cuatro capas dopada con Fe.

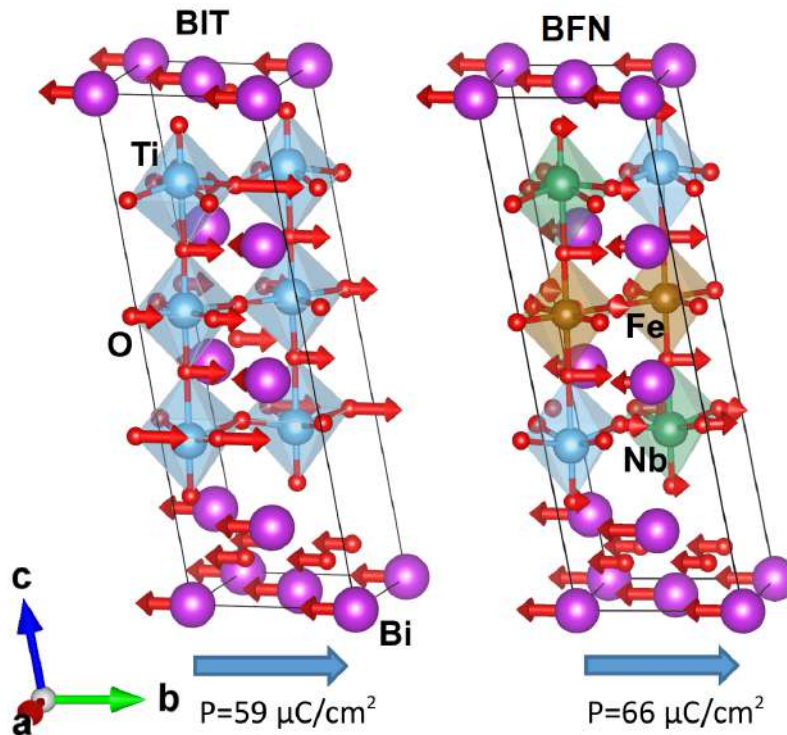


FIGURA 4.15: BIT vs BFN

Para evaluar las propiedades ferroeléctricas del BFN, determinamos la polarización espontánea siguiendo el enfoque de la fase de Berry. Dentro de este marco, la polarización espontánea en periódico se define sin ambigüedad solo si se calcula con respecto a una estructura centrosimétrica que se toma como referencia. En el sistema considerado, sin embargo, está claro que muchas de las estructuras representadas en la figura 4.13 dan como resultado órdenes no centrosimétricos, incluso en ausencia de cualquier distorsión estructural. Tal es, por ejemplo, el caso de la configuración 1 (la

de mínima energía), donde la simetría a lo largo del eje  $z$  se rompe por la disposición en capas de los dopantes. Por lo tanto, seguimos el enfoque de [113] y tomamos como referencia la estructura paraeléctrica  $I4/mmm$  del BIT de alta simetría, que correspondería a un sistema BFN de alta temperatura con una distribución aleatoria de los iones sustituyentes.

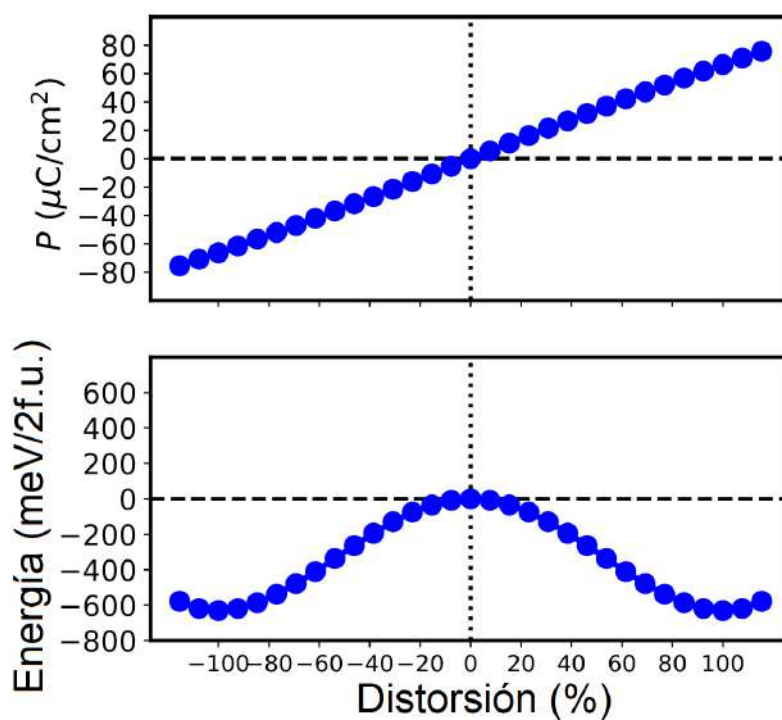


FIGURA 4.16: Polarización BFN

De esta forma, la polarización espontánea de BFN para los órdenes centrosimétricos que aparecen en la figura 4.13 puede evaluarse sin ambigüedades. Teniendo esto en cuenta, se calculó la polarización espontánea para los dos arreglos centrosimétricos, etiquetados como 6 y 12 en la figura 4.13(b). Para cada configuración, nuestra estructura de referencia BFN se construyó a partir de una celda unitaria BIT ortorrómbica con simetría  $I4/mmm$  y luego se relajaron todos los parámetros internos y de red mientras se mantenían fijas todas las distorsiones polares. En ambos casos, como en el de BIT, las distorsiones ferroeléctricas se deben principalmente a un modo  $\Gamma_5^-$  que ocurre a lo largo de la dirección  $\mathbf{b}$  de la celda unitaria ortorrómbica. Estas distorsiones se muestran esquemáticamente en la figura 4.15 junto con modos ferroeléctricos similares para BIT. El panel superior de la figura 4.16 representa el valor de la polarización espontánea de la configuración 6 en función de la distorsión mientras que el panel inferior se muestran las energías relativas. Para las configuraciones 6 y 12,

las polarizaciones espontáneas calculadas para las estructuras completamente distorsionadas son respectivamente  $P_x = 66\mu\text{C}/\text{cm}^2$  y  $P_x = 50\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Esto muestra que, independientemente del arreglo de los cationes (Fe para la configuración 6 y Ti para la 12) la polarización espontánea es en promedio muy cercana a  $P_x = 59\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , la obtenida para BIT.

Param. de red	BFN (ab-initio)	BLFN (exp)	BIT (ab-initio)	BIT (exp) [114]
a	5.499	5.477	5.445	5.444
b	5.457	5.426	5.411	5.408
c	32.983	33.310	32.785	32.84

TABLA 4.1: Tabla comparativa de los parámetros de red obtenidos a partir de los cálculos ab-initio y los resultados experimentales expresados en Å.

Por último, en la tabla 4.1 se comparan los parámetros de red calculados a través de *refinamiento estructural* (realizados por el doctor Rodrigo Machado) a partir de los espectros de difracción de rayos x de la figura 4.3 y el momento magnético para el Fe obtenido de las mediciones experimentales con los obtenidos a través de los cálculos. Se observa que para todos los parámetros las diferencias entre los valores es menor al 1%, mostrando que las conclusiones inferidas a partir de los cálculos nos permiten hacer una muy buena aproximación de lo que podemos esperar del compuesto.

## 4.5. Conclusiones de la segunda etapa

En la primera etapa se observó que para composiciones  $x > 1$ , aparecía una fase secundaria junto a la del BIT de origen hasta que, para  $x = 2$  la muestra era constituida en casi su totalidad por la fase piroclórica (no-ferroeléctrica)  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Dado que la fase y las propiedades dependen de la ruta de fabricación y la estequiometría utilizada: Nos preguntamos si es posible, para la composición correspondiente a  $x = 2$  (BFN), recuperar la fase Aurivillius con su respuesta ferroeléctrica; lo que da lugar a esta segunda etapa.

Intentando favorecer la fase Aurivillius del BIT frente a la fase piroclórica (pobre en Bi respecto a la primera), se avanzó sobre dos estrategias simultáneas: agregar un exceso de óxido de bismuto [32] y la reducción de la temperatura de calcinado (buscando reducir la volatilidad del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ). A través de los espectros de difracción de rayos x se observó que para temperaturas de calcinado menores a  $800^\circ\text{C}$ , quedaba parte de los precursores sin reaccionar. Por lo que intentamos, en la misma línea, calcinar con temperaturas por encima de los  $800^\circ\text{C}$  lo que, a primera vista, tampoco favorecía la fase del BIT.

Dentro del desarrollo tecnológico, una estrategia conocida es utilizar elemento de tierras raras para mejorar o adaptar las propiedades de ciertos compuestos a objetivos específicos. Dentro de esta estrategia se ha visto que sustituir 0.75 del bismuto por lantano mejora las propiedades del BIT (utilizado en memorias no-volátiles ferroeléctricas). Por lo que cambiamos la estrategia inicial por un calcinado más prolongado (cambiar el tiempo en lugar de la temperatura) y la sustitución de dicha proporción de Bi por La.

Se fabricaron muestras de  $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BLT) y de  $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{TiFeNbO}_{12}$  (BLFN) con la nueva estrategia de 12hs de calcinado a  $800^\circ\text{C}$  y sinterizado a  $950^\circ\text{C}$  durante 3hs y 6hs y a  $1100^\circ\text{C}$  por 3hs (con diferentes cantidades de excesos de óxido de bismuto). Desde el punto de vista estructural se observa que las intensidades relativas de los picos de la fase piroclórica en DRX son menores, en el espectro raman se recuperan algunos picos y en las imágenes se ven granos con la típica forma de plaquetas del BIT. Es decir, si bien todavía hay presencia de la fase piroclórica, la nueva ruta de fabricación colabora en la formación de la fase Aurivillius.

En las propiedades eléctricas también se observa una mejora respecto a las muestras de BFN, donde se obtienen constantes dieléctricas mayores con pérdidas muy

bajas y una casi nula dispersión con la frecuencia. La medición de los ciclos P-E sigue presentando las dificultades respecto a los altos campos coercitivos y la ruptura dieléctrica, pero se ha recuperado la respuesta ferroeléctrica (aunque pequeña) que no se observaba en el BFN. Los excesos de óxido de bismuto parecen no colaborar en estas propiedades, exhibiendo efectos de conducción en los ciclos de histéresis ferroeléctricos y constantes dieléctricas ligeramente menores respecto a sus homólogas sin exceso. Desde el punto de vista magnético, no se aprecia diferencia en la respuesta del BLFN, lo que se debe a que la concentración de iones magnéticos es la misma.

En paralelo a esta segunda etapa se publica un trabajo de Algueró y otros [115] donde también estudian, de manera homóloga, la sustitución de Ti por Fe-Nb en el BIT. Ellos coinciden en la dificultad de obtener la estructura del BIT para las sustituciones mayores a  $x = 1$  pero dicen conseguir un compuesto monofásico con estructura Aurivillius a través del sinterizado por Spark Plasma. En contraste con los resultados de esta tesis, las muestras correspondientes a  $x = 2$  exhiben alta conductividad, no les fue posible medir su ciclo de histéresis ni su transición de fase ferroeléctrica aunque muestran la existencia de dominios ferroeléctricos a través del microscopía de fuerza de respuesta piezoeléctrica (PFM de sus siglas en inglés). Por último, exhiben un muy débil ferromagnetismo al mostrar un ciclo M-H con una magnetización remanente de  $3.2 \times 10^{-3} \text{ emu/g}$ , lo que es un valor muy pequeño frente a lo que se “pierde” en propiedades ferroeléctricas.

Por otro lado, la composición del BFN tiene una cantidad entera de cada uno de los tipos de iones que lo componen, lo que facilita el armado de la celda para la simulación computacional por lo que, sumada a la parte experimental, se realizaron cálculos ab-initio. A partir de estos se observó que la configuración de mínima energía corresponde a la que tiene los hierros en la capa central con las capas de Ti y Nb adyacentes a las capas de óxido de bismuto. El compuesto exhibe un *band gap* de 1.2eV y el valor y la naturaleza de la polarización espontánea calculada es muy similar a la calculada para el BIT, mostrando que el BFN es potencialmente un buen ferroeléctrico. El ordenamiento magnético entre los  $\text{Fe}^{3+}$  es antiferromagnético con un momento magnético de  $4.76\mu_B$ . La comparación de los parámetros de red como de los momentos magnéticos obtenido a través de las mediciones experimentales con los resultantes de los cálculos ab-initio tienen una diferencia menor al 1%, lo que habla que estos últimos son una muy buena aproximación.

En definitiva, el BIT dopado con Fe y Nb es potencialmente tan buen ferroeléctrico como el BIT y la ruta de fabricación afecta fuertemente, tanto en la fase como en

sus propiedades físicas. Dentro de las variables exploradas no fue posible obtener un material monofásico Aurivillius aunque si fue posible parte de ella y recuperar la respuesta ferroeléctrica con respecto al BFN ( $x = 2,0$ ). La incorporación de hierro produce un cambio en la respuesta magnética, pasando del diamagnetismo del BIT a una interacción antiferromagnética del BFN/BLFN, lo cual está en concordancia con los cálculos ab-initio y es lo esperable de la interacción entre iones magnéticos mediados por oxígenos.

Los resultados de esta etapa están publicados en:

C. Lavado, A.F. Rébola, R. Machado, M.G. Stachiotti. **Multiferroic properties of three-layer Aurivillius compound  $\text{Bi}_4\text{TiFeNbO}_{12}$ : A first-principles and experimental study**, Solid State Communications, Volume 320, 2020, 114028, ISSN 0038-1098, [9].



## Capítulo 5

# BIT Co-dopado con Fe-Co

El objetivo de esta tesis es desarrollar de Aurivillius de tres capas multiferroico que posea un ciclo de histéresis ferroeléctrico (P-E) y magnético (M-H) a temperatura ambiente a partir del dopado de una matriz ferroeléctrica con iones magnéticos. Hasta el momento se ha estudiado lo que sucede al incorporar Fe y Nb en el BIT con diferentes variantes y procesos, resultando en un compuesto ferroeléctrico y antiferromagnético. A partir de la ruta de fabricación que arrojó los mejores resultados en la etapa anterior, y con el intento de generar una respuesta al menos ferrimagnética, se investiga el desarrollo de cerámicas de BIT dopadas con dos iones magnéticos diferentes: Fe y Co.

### 5.1. 50 % Fe - 50 % Co

Observando los resultados del capítulo anterior, se fabricaron muestras de la composición  $\text{Bi}_{3,75}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_{3-x}(\text{Fe}_{0,25}\text{Co}_{0,25}\text{Nb}_{0,5})_x\text{O}_{12}$  para  $x = 1$  y  $2$ . Con el objetivo de observar si la temperatura y tiempo de los tratamientos térmicos afecta a las propiedades del compuesto, se calcinó a  $750^\circ$  y  $800^\circ$  por 10hs, con meseta previa a  $600^\circ\text{C}$  por 2hs, para luego sinterizar a  $950^\circ\text{C}$  y  $1050^\circ\text{C}$ .

A través de los espectros de difracción de los rayos x (figura 5.1 (a) y (b)) se puede observar que para la composición correspondiente a  $x = 1$  (BFC50-1), parece conservar muy bien la estructura Aurivillius del BIT, aunque aparece la presencia de una fase secundaria. La fase Aurivillius no parece ser beneficiada por el agregado de óxido de bismuto, no obstante las diferencias son sutiles. Con respecto a las temperaturas, se aprecia una diferencia en las intensidades relativas para las muestras calcinadas a  $800^\circ\text{C}$ , lo que se debe a una textura dada a través de la presión uniaxial, indicando una mejor formación de los granos durante el calcinado. El sinterizado a  $1050^\circ\text{C}$

no favorece a la fase Aurivillius y no hay diferencia apreciable entre los sinterizados durante 3hs y 6hs.

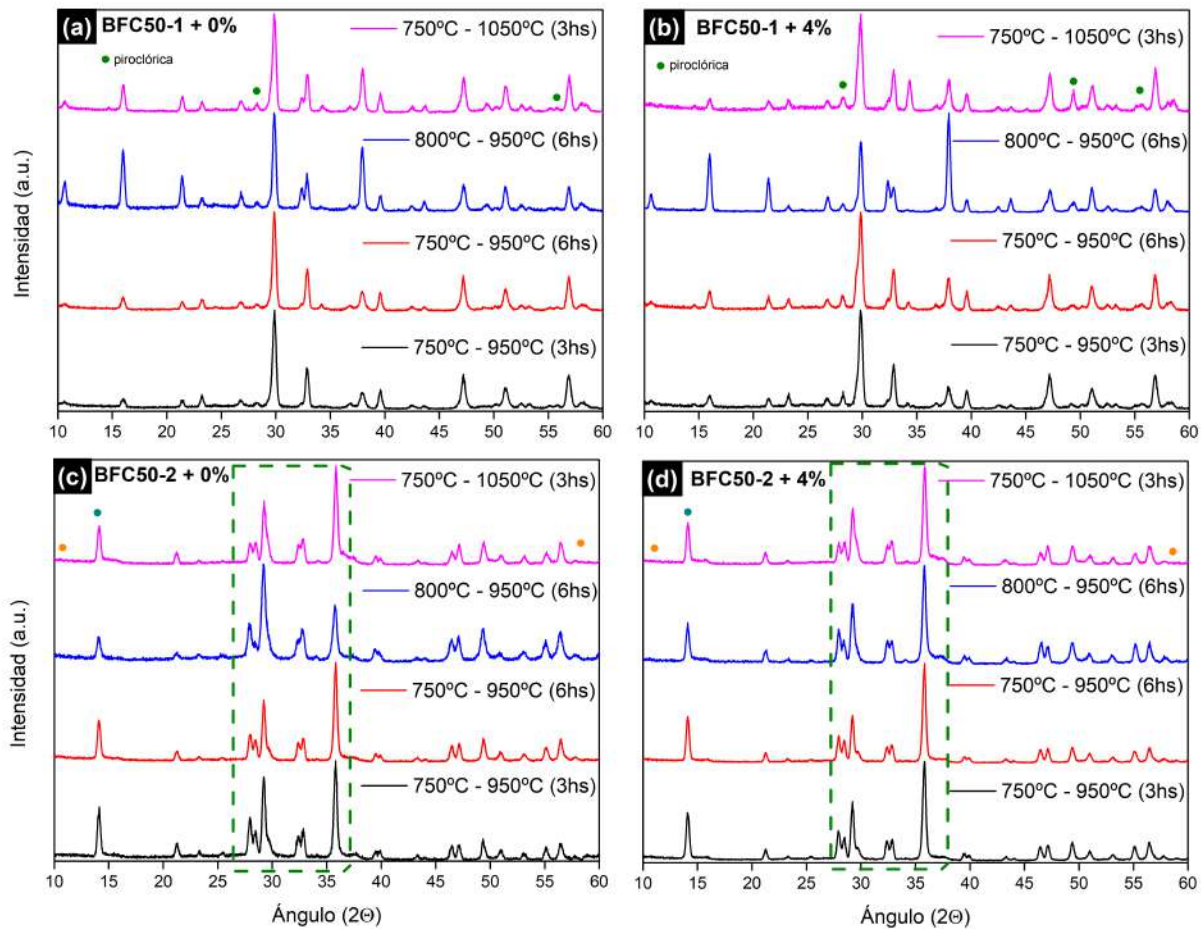


FIGURA 5.1: Espectros de difracción de rayos x para muestras de BFC  $x = 1$  sin exceso de óxido de bismuto (a) y con un 4 % de exceso (b); y para  $x = 2$  +0 % (c) y +4 % (d) calcinadas y sinterizadas con diferentes temperaturas y tiempos.

Para la composición correspondiente a  $x = 2$  (BFC50-2) (figura 5.1 (c) y (d)) presenta una espectro muy diferenciado al del BIT, incluso comparado con el BFN, lo que se debe a la presencia del cobalto en la composición. Esta marcada diferencia también se observa en las mediciones de constante dieléctrica (figura 5.2), donde estas muestras tienen una mayor dispersión con la frecuencia (hasta los  $\sim 10^4$ Hz) alcanzando un valor alrededor de 120, similar al obtenido para al BFN. Lo mismo sucede con pérdidas dieléctricas, no sólo con una gran dispersión sino con altos valores de pérdida, indicando efectos de conducción, lo cuales también son los responsables de los “altos” valores de constante dieléctrica para bajas frecuencias de las muestras correspondientes a  $x = 2$ . Por el contrario, las muestras BFC50-1 (negro) no exhiben dispersión con la frecuencia, con valores de constante dieléctrica similares a los obtenidos para las

muestras de BLFN y pérdidas por debajo de 0.03, lo que es coherente con los obtenido en los resultados anteriores.

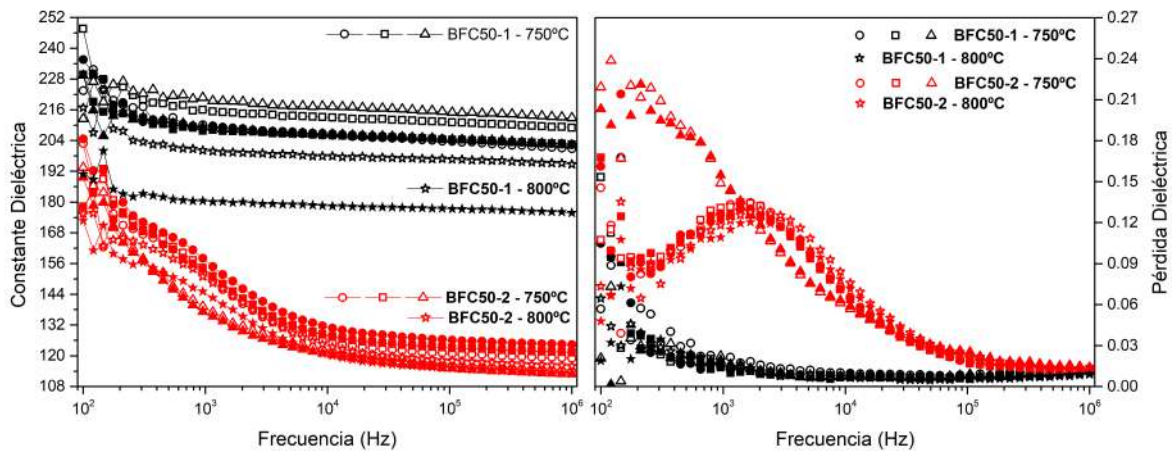


FIGURA 5.2: Constante y pérdida dieléctrica en función de la frecuencia medidas a temperatura ambiente para muestras de  $x = 1$  (negro) y  $x = 2$  (rojo), los círculos, cuadrados y triángulos corresponden a las muestras calcinadas a 750°C y sinterizadas a 950° por 3hs y 6hs y 1050° por 3hs respectivamente; las estrellas representan las muestras calcinadas a 800° y sinterizadas a 950°C por 6hs. Los símbolos vacíos representan +0 % y los llenos +4 %.

Con respecto a las condiciones de fabricación, en rasgos generales las muestras sin agregado de óxido de bismuto (símbolos vacíos) presentan valores de constante dieléctrica ligeramente mayores que su homóloga con exceso (símbolos rellenos). No se aprecia diferencia entre las muestras calcinadas a 750°C pero si entre estas y la calcinada a 800°C con valores un poco menores. Desde el punto de vista de las pérdidas dieléctricas no hay diferencia apreciable entre todas las muestras de BFC50-1.

En la figura 5.3 se muestran las mediciones de los ciclos de histéresis a temperatura ambiente. A pesar de que la fase de las muestras BFC50-2 no corresponden la estructura Aurivillius, presentan una respuesta ferroeléctrica, aunque es probable que parte de esa respuesta sea debido a efectos de conducción por la alta pérdida dieléctrica que presentan, especialmente para las muestras sinterizadas a 1050°C. Por otro lado, se observa las muestras con exceso de óxido de bismuto (figuras (b) y (d)) admitieron más campo antes de la ruptura dieléctrica que las de relación estequiométrica y con valores de polarización ligeramente superiores. En todos los casos, las muestras con peor respuesta ferroeléctrica son las sinterizadas a 1050°C, como el caso de las BLFN calcinadas a 1100°C, mientras que las mejores son las calcinadas a 800°C, de manera particular la que posee un 4 % de exceso de óxido de bismuto.

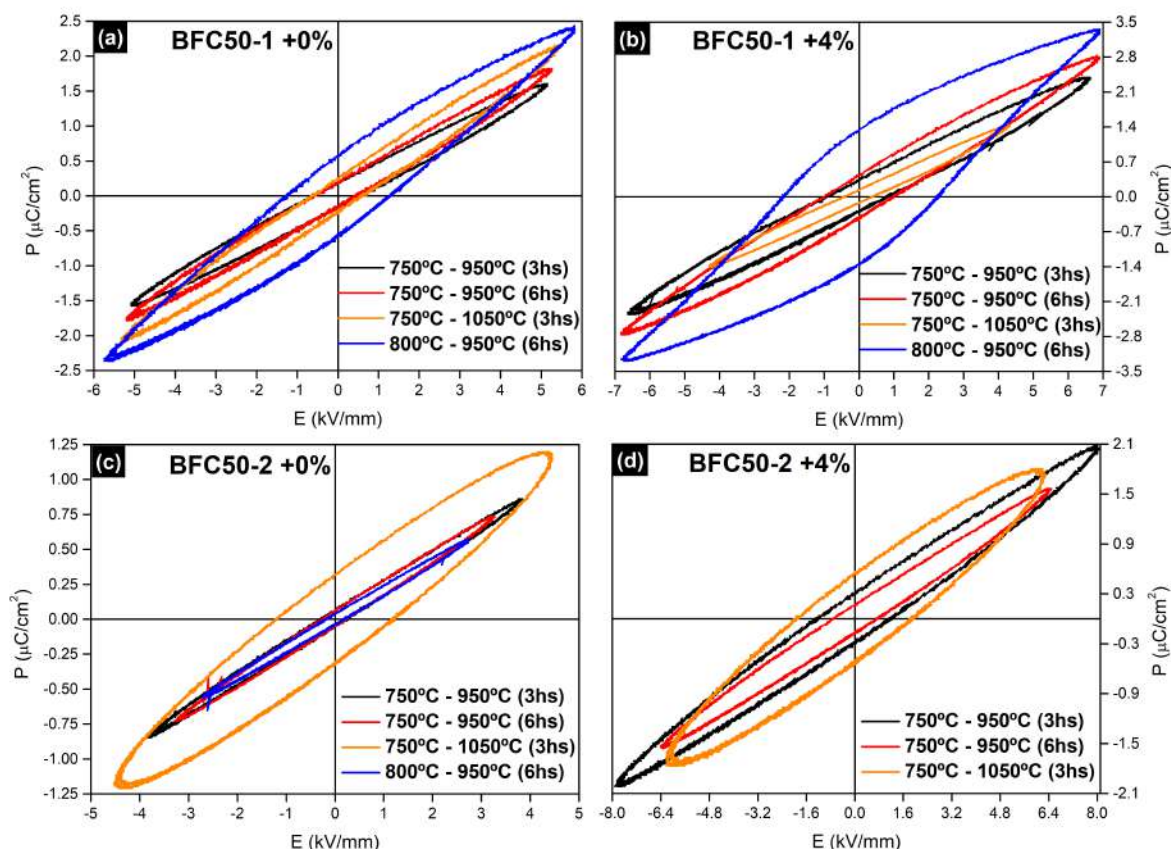


FIGURA 5.3: Ciclos de histéresis medidos a temperatura ambiente para muestras BFC50-1 (a y b) y BFC50-2 (c y d), sin exceso y con exceso de óxido de bismuto respectivamente, para diferentes temperaturas de calcinado y sinterizado.

## 5.2. BFC - $x = 1$

De los primeros resultados de la incorporación de cobalto junto al hierro en el dopado del BIT se observó que las mejores propiedades ferroeléctrica se daban para las muestras correspondientes a  $x = 1$  con un exceso de óxido de bismuto. Con esta receta se fabricaron dos nuevas composiciones correspondientes a  $x = 1$ : con un 60 % de hierro y un 40 % de cobalto  $\text{Bi}_{3,75}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_{3-x}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Nb}_{0,5})_x\text{O}_{12}$  (BFC64) y con un 70 % de hierro y un 30 % de cobalto  $\text{Bi}_{3,75}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_{3-x}(\text{Fe}_{0,35}\text{Co}_{0,15}\text{Nb}_{0,5})_x\text{O}_{12}$  (BFC73). Se generaron muestras a partir de diferentes temperaturas de calcinado, todas con un agregado de un 4 % de óxido de bismuto y sinterizadas a  $950^\circ\text{C}$  por 3hs.

Lo que se observa a través de la difracción de rayos x (figura 5.4) es que persiste una muy pequeño indicio de fase secundaria, incluso en las muestras con menor cantidad de Co (BFC73). No se aprecian diferencias respecto a las temperaturas de calcinado, excepto por las intensidades relativas debido a una textura en la muestra,

particularmente en las que fueron calcinadas a  $750^{\circ}\text{C}$ .

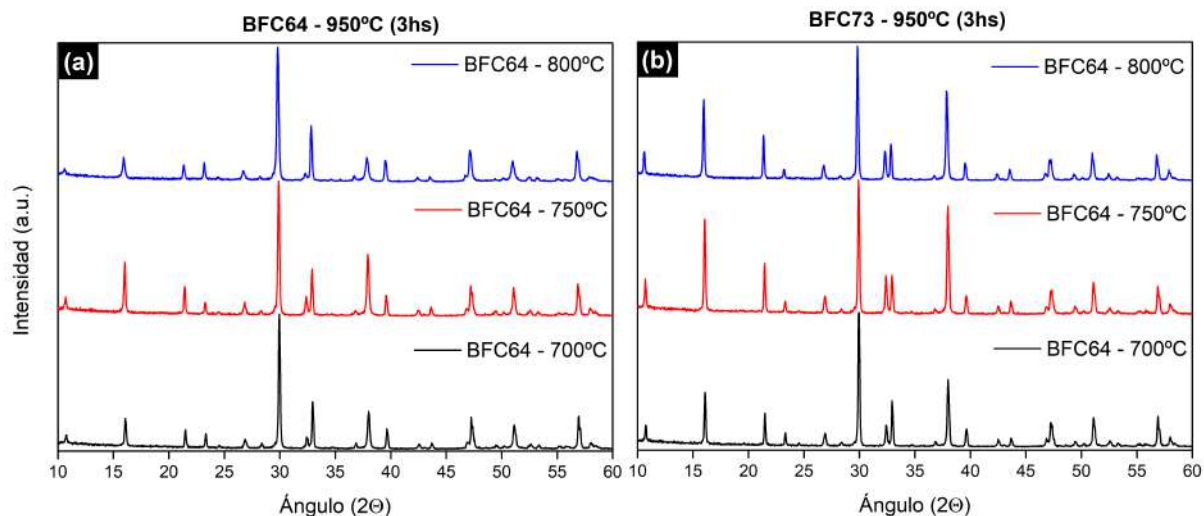


FIGURA 5.4: Espectros de difracción de rayos x para BFC64 (a) y BFC73 (b) con diferentes temperaturas de calcinado.

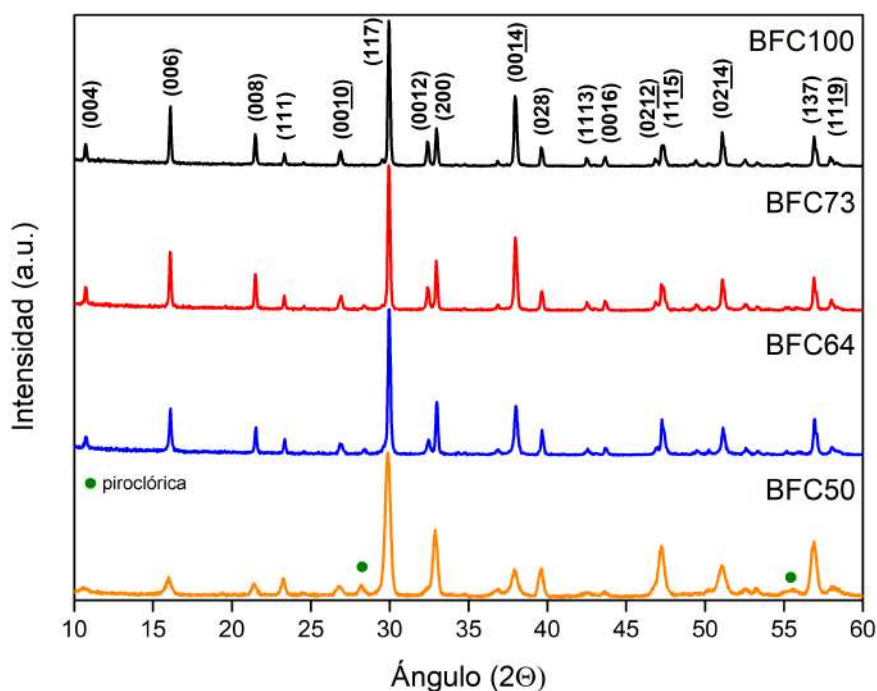


FIGURA 5.5: Espectros de difracción de rayos x para muestras correspondientes a  $x = 1$ : BFC100, BFC50, BFC64 y BFC73.

En la figura 5.5 se comparan los espectros de difracción para las muestras correspondiente a  $x = 1$  con diferentes combinaciones de Fe/Co siendo BFC100 siendo la muestra con 100 % Fe y 0 % Co (BLFN del capítulo anterior), donde se puede observar el crecimiento del pico de la fase secundaria con el aumento de la concentración de

Co. No se observan cambios apreciables de las posiciones de los picos, lo que indica que la incorporación de Co prácticamente no afecta los parámetros de la red y el volumen de la celda unitaria. Notamos que los picos de la muestra BFC50 son más anchos, lo que se puede asignar a un tamaño de grano más pequeño. Además, es interesante notar que aumenta la intensidad relativa de los picos de los planos (00N) cuanto menor fase secundaria aparece, lo que indica la presencia de una orientación preferencial probablemente generada por el prensado uniaxial previo a la sinterización.

A través de las imágenes de microscopía electrónica (figura 5.6) se ve que la fase Aurivillius es la predominante en todas las muestras, aunque se notan algunos granos de forma poliédrica en las muestras de BFC50 (a) y, especialmente, en la BFC64 (b). En rasgos generales, el tamaño promedio de los granos en forma de placa disminuye gradualmente con el aumento del contenido de Co, de  $\sim 5\mu\text{m}$  para la muestra BFC73 a  $1\mu\text{m}$  para la muestra BFC50.

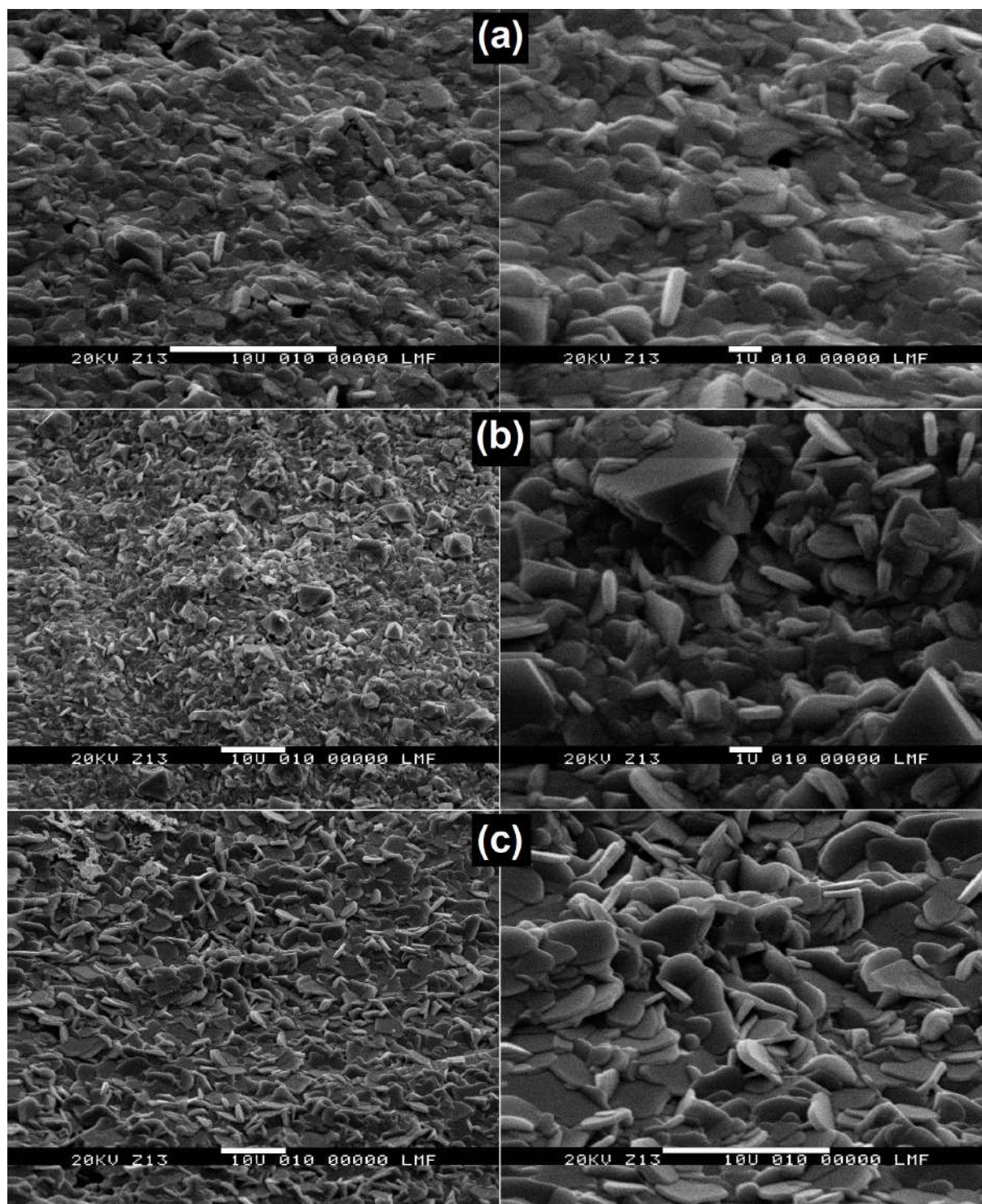


FIGURA 5.6: Imágenes de microscopía electrónica de barrido de muestras (a) BFC50, (b) BFC64 y (c) BFC73.

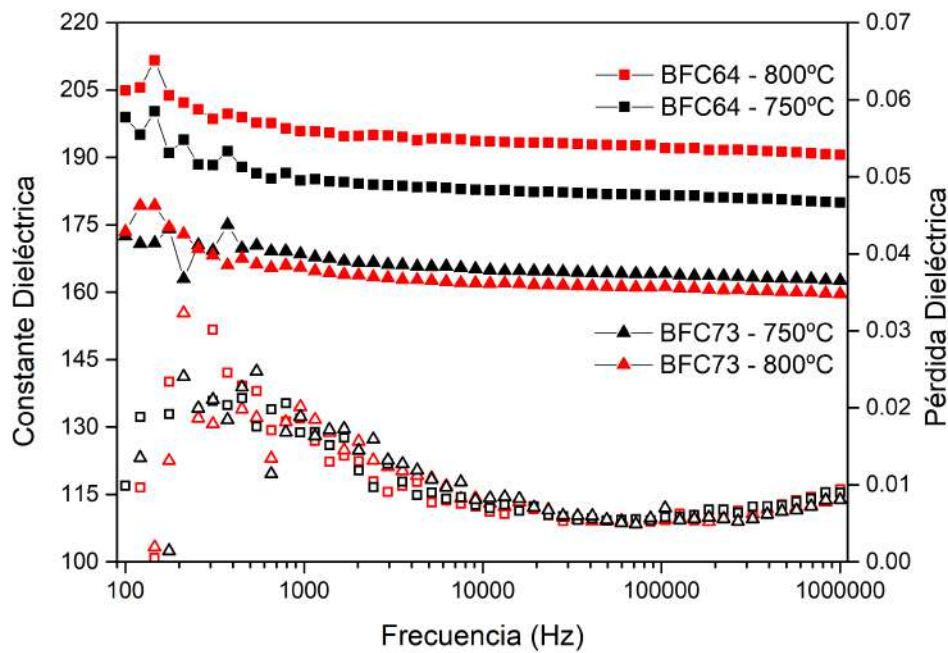


FIGURA 5.7: Constante y pérdida dieléctrica de BFC64 y BFC73 medidas a temperatura ambiente.

Desde el punto de vista dieléctrico (figura 5.7) se conserva la muy baja dispersión de la constante dieléctrica con la frecuencia y las pérdidas por debajo de 0.03, lo que está en concordancia con las muestras correspondientes a  $x = 1$ . Para el caso de BFC73 casi no se observa diferencia significativa en los de constantes dieléctrica para las dos temperaturas de calcinado mientras que para BFC64 hay un valor *poco* mayor para la calcinada a 800°C. Analizando los valores de constante en función de la concentración de Fe-Co (figura 5.8) se observa que este aumenta con la cantidad de Co, probablemente debido a la presencia de fase secundaria y al tamaño de grano.

Las mediciones de los ciclos de histéresis ferroeléctricos se realizaron en el laboratorio de Departamento de Física de la Universidad Federal de São Carlos (Brasil) a través de la colaboración del doctor Jose Antonio Eiras, cuyo equipo de Sawyer Tower cuenta con la posibilidad de seleccionar la frecuencia de la señal de entrada y de aplicar de a un ciclo por vez, lo que disminuye la probabilidad de la ruptura dieléctrica. En la figura 5.9 se muestran los ciclos medidos a 50Hz, donde se observa una clara respuesta ferroeléctrica; en el interior de la figura se muestran las mediciones de los ciclos de histéresis medidos a 1Hz, donde el valor de la polarización es el doble de la obtenida a 50Hz, cuyos valores son comparables con las mediciones realizadas para el BIT (figura 3.2.3). Esta diferencia deja en evidencia que las ciclos no han alcanzado la saturación, aunque no se aplicaron campos mayores debido a las limitaciones del

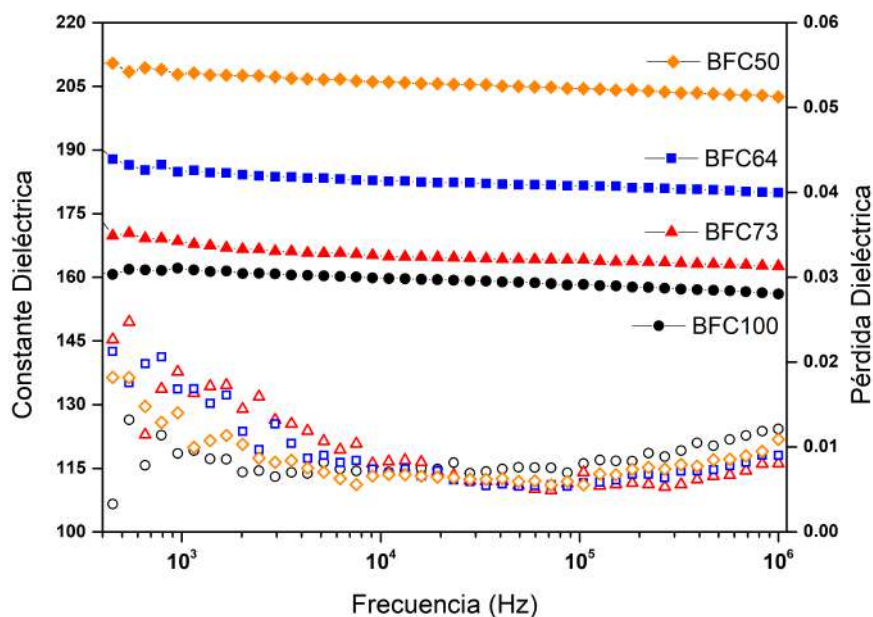


FIGURA 5.8: Comparación de los valores de constante y pérdida dieléctrica medidas a temperatura ambiente de muestras correspondientes a  $x = 1$ : BFC100, BFC50, BFC64 y BFC73.

equipo.

Los ciclos indican que las muestras no presentan signos de conducción, sin embargo, se obtienen valores de polarización bajos, lo que puede atribuirse a varios factores: (i) la baja intensidad de los campos eléctricos aplicados debido a las limitaciones del equipo de medición, (ii) la reducción del tamaño de grano en las muestras co-dopadas, y (iii) la tendencia de orientación en el eje  $c$  presente en las cerámicas prensadas uniaxialmente debido a los granos en forma de placa. La alta anisotropía de la estructura cristalina de Aurivillius produce una dirección de conductancia preferencial a lo largo de las capas de  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ , es decir, en el mismo plano que la polarización, lo que dificulta obtener un valor de polarización alto. Observamos que la muestra BFC64 muestra el valor  $\text{Pr}$  máximo de  $\sim 1,8\mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

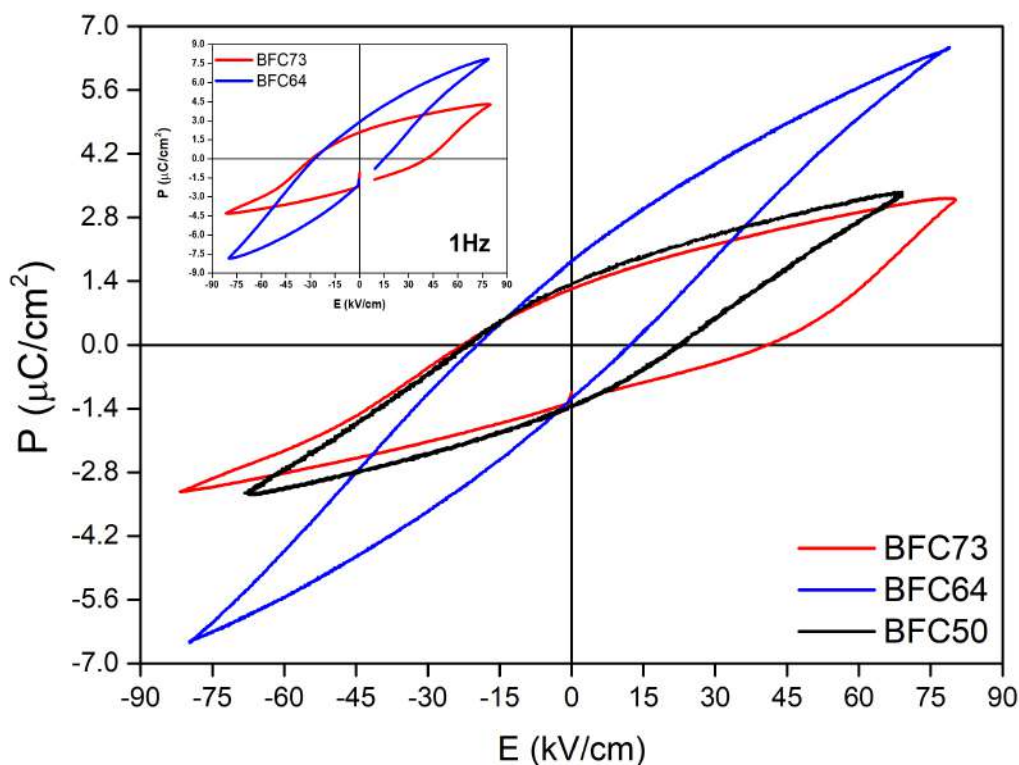


FIGURA 5.9: Ciclos de histéresis de BFC50 (negro), BFC64 (azul) y BFC73 (rojo) medido a temperatura ambiente en el laboratorio de Departamento de Física de la Universidad Federal de São Carlo; medidos a 50Hz y 1Hz (figura interior).

Otra de las características distintivas de un ferroeléctrico es su transición de fase, pasando de una estructura paraeléctrica de “alta temperatura” a una ferroeléctrica de baja temperatura. En la figura 5.10 se muestran las mediciones de la constante dieléctrica en función de la temperatura realizadas a 500kHz. Las curvas muestran picos dieléctricos que corresponden a la transición de la fase ferroeléctrica a la paraeléctrica esperada en materiales ferroeléctricos. Incluimos en la figura mediciones realizadas para una muestra de cerámica BLT, sinterizada por el procedimiento descrito en el capítulo 4. El valor de temperatura de permitividad máxima ( $T_c$ ) en esta muestra ocurre a  $\sim 500^\circ\text{C}$ , es decir  $200^\circ\text{C}$  por debajo del valor que se obtuvo para el BIT en el capítulo 3, lo cual se debe a las distorsiones en la celda a partir de la incorporación de La [116]. Observamos que la diferencia entre estas dos temperaturas se compara bien con los valores encontrados en la literatura [81], donde se informó que la temperatura de transición ferro a paraeléctrica del BIT disminuye significativamente con el contenido de La.

El compuesto que contiene solo hierro (BFC100) muestra un pico dieléctrico a  $\sim$

360°C, y  $T_c$  se desplaza hacia temperaturas aún más bajas con el aumento del contenido de Co (por ejemplo, la muestra BFC73 muestra una temperatura de transición de  $\sim 310^\circ\text{C}$ ), lo que está en concordancia con el aumento de la fase secundaria observada en los espectros de difracción de rayos x (figura 5.5). Además, en la figura interior se exhibe para esta muestra (lo mismo para las demás) mediciones para a diferentes frecuencias y no se observan signos de comportamiento *relaxor*, como una dependencia de la frecuencia del pico dieléctrico. Sin embargo, notamos que el pico ferroeléctrico se vuelve más pequeño y más ancho cuando el contenido de Co aumenta, lo que puede estar relacionado con el tamaño de grano más pequeño.

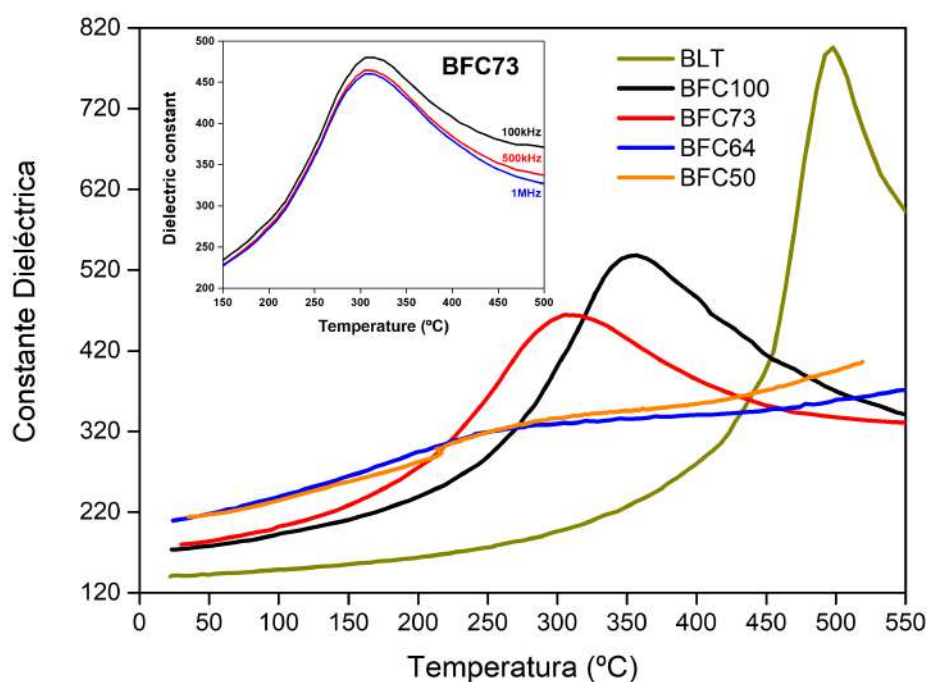


FIGURA 5.10: Mediciones de la constante dieléctrica en función de la temperatura (transición de fase) de BLT (verde), BFC100 (negro), BFC73 (rojo), BFC64 (azul) y BFC50 (naranja) medidas a 500kHz. De manera interior está las mediciones de BFC73 para diferentes frecuencias.

Lo más interesante de estas muestras con respecto a todos los intentos anteriores aparece en las mediciones magnéticas. En la figura 5.11 se muestran los ciclos de M-H medidos a temperatura ambiente donde, a fin de poder comparar, se agrega la medición de M-H de BFC100 (naranja), la única muestra carente de Co y que no exhibe un ciclo de histéresis magnético. Sin embargo, se observa que estas propiedades cambian drásticamente cuando el material se dopa con cobalto, ya que aparece un comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente. Algunos autores sugieren que los ciclos de histéresis aparecen por la interacción Dzyaloshinsky-Moriya (DM) causada

por la “inclinación” o rotación de los octaedros Co-O y Fe-O adyacentes [117-119]. Además, se pone de manifiesto que las mejores de las propiedades magnéticas se obtiene para BFC64 y BFC73, donde la proporción de Fe y Co es diferente, mientras que el ciclo de BFC50 (donde la concentración de Fe y Nb es la misma) es muy pequeño comparado con las anteriores. Este resultado nos permite descartar que el ferromagnetismo provenga de la formación de una fase secundaria rica en Co. El mismo efecto se observa en el dopado con Co o Ni del Aurivillius de cuatro capas  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  (BTFO) [120-122]. Los autores sugieren que el desbalance entre estos dos iones favorece la interacción DM debido a las rotaciones de los octaedros.

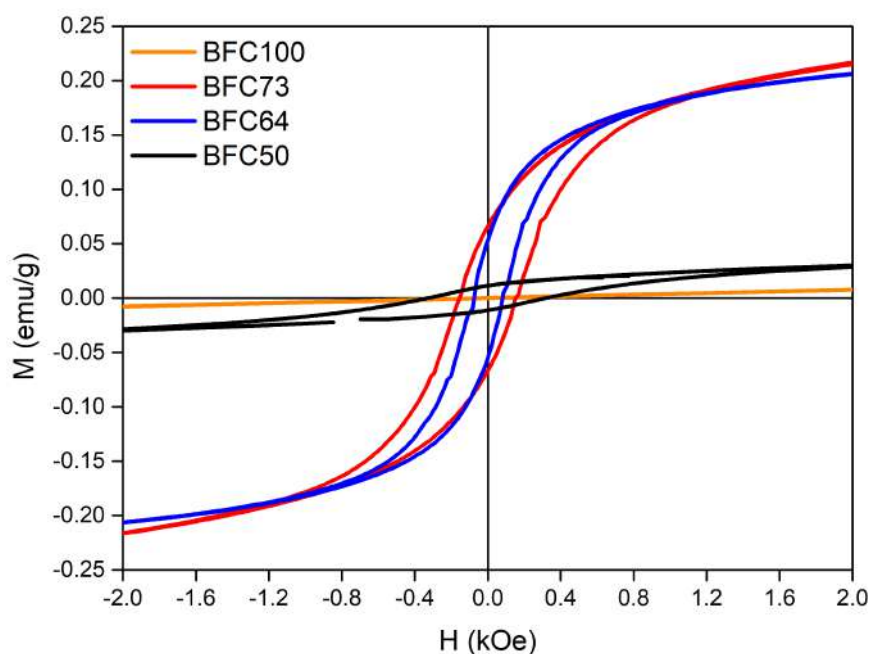


FIGURA 5.11: Ciclos de histéresis magnética M-H medidos a temperatura ambiente (300K).

También se realizaron dos mediciones de la magnetización en función de la temperatura (figura 5.12). La primera (FCC, de sus siglas en inglés *Field Cooled Cooling*) parte desde la temperatura ambiente (300K) y se mide la magnetización, con un campo aplicado de 2.5kOe, hasta los 50K; la segunda (ZFC = *Zero Field Cooled*) consiste en enfriar hasta 50K sin campo aplicado y luego se mide la magnetización calentando hasta 300K con campo aplicado. Para un material ferromagnético común, las mediciones de ZFC y FCC dan iguales, mientras que esta diferencia que aparece es característica de lo que se denomina “fase vítrea” [123, 124], donde la temperatura a la que se da el máximo valor en la medición ZFC se considera la “temperatura de transición al estado de vítreo” [125].

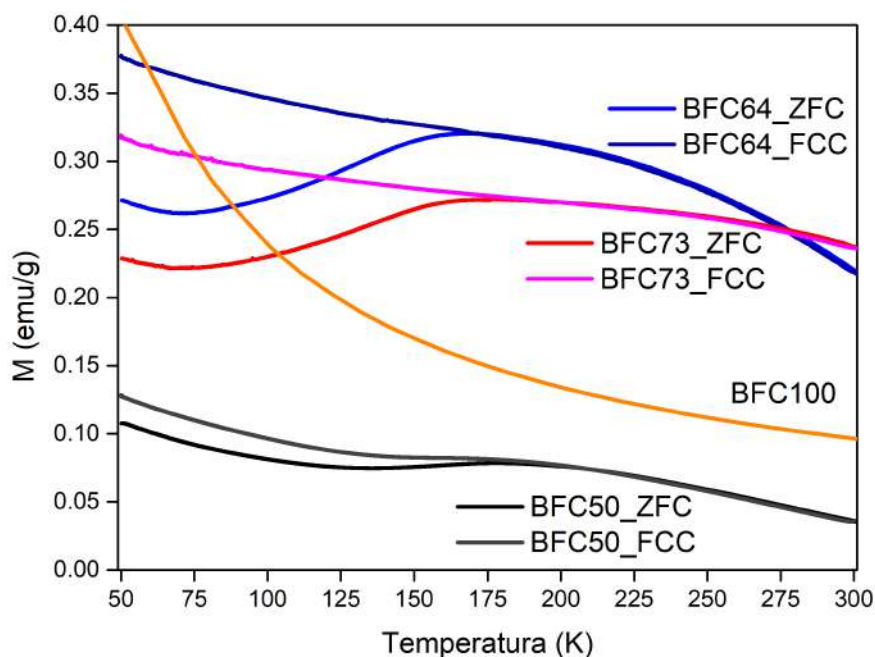


FIGURA 5.12: Medición de la magnetización en función de la temperatura con campo aplicado al enfriar (FCC) y sin campo aplicado al enfriar (ZFC).

### 5.3. Ab-initio $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ dopado con Co

A partir de un trabajo en colaboración con el grupo de la doctora Aimé Peláiz Barranco, de la Universidad de la Habana (Cuba), que trabaja experimentalmente en el sistema de Aurivillius de cuatro capas  $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ , en nuestro grupo se están realizando cálculos ab-initio de este sistema dopado con Co. El cual, a pesar de no ser estudiado en esta tesis, es similar en varios aspectos y la investigación del mismo nos permite inferir propiedades en el BIT dopado, por este motivo es que se presentan los resultados en esta sección.

La estructura de baja temperatura  $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$  (BFTO) pertenece al grupo espacial A21m, resultando una celda unidad ortorrómbica de 48 átomos (el doble que la correspondiente al BIT), caracterizada por cuatro capas de perovskitas con dos sitios octaédricos por capa. Siguiendo el trabajo realizado por Ederer [67], se realizaron las simulaciones de  $\text{Bi}_5\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{15}$  (BCFTO) considerando los 48 átomos de la celda ortorrómbica y sustituir uno de los dos Fe por Co.

De igual modo que en para los cálculos del BIT-BFN (sección 4.4), se utilizó el método de ondas planas aumentadas (PAW) implementados en VASP seleccionando el

PBEsol como forma de funcional de correlación de intercambio. Para la relajación estructural se consideró una energía de corte de 520eV con una malla de puntos k de  $4 \times 4 \times 2$  y un criterio de convergencia de fuerza iónica de  $0.005\text{eV}/\text{\AA}$ . Para lograr una mejor descripción de los orbitales  $d$  localizados del Fe y el Co, se incluyó un término efectivo de Hubbard con  $U = 4\text{ eV}$ .

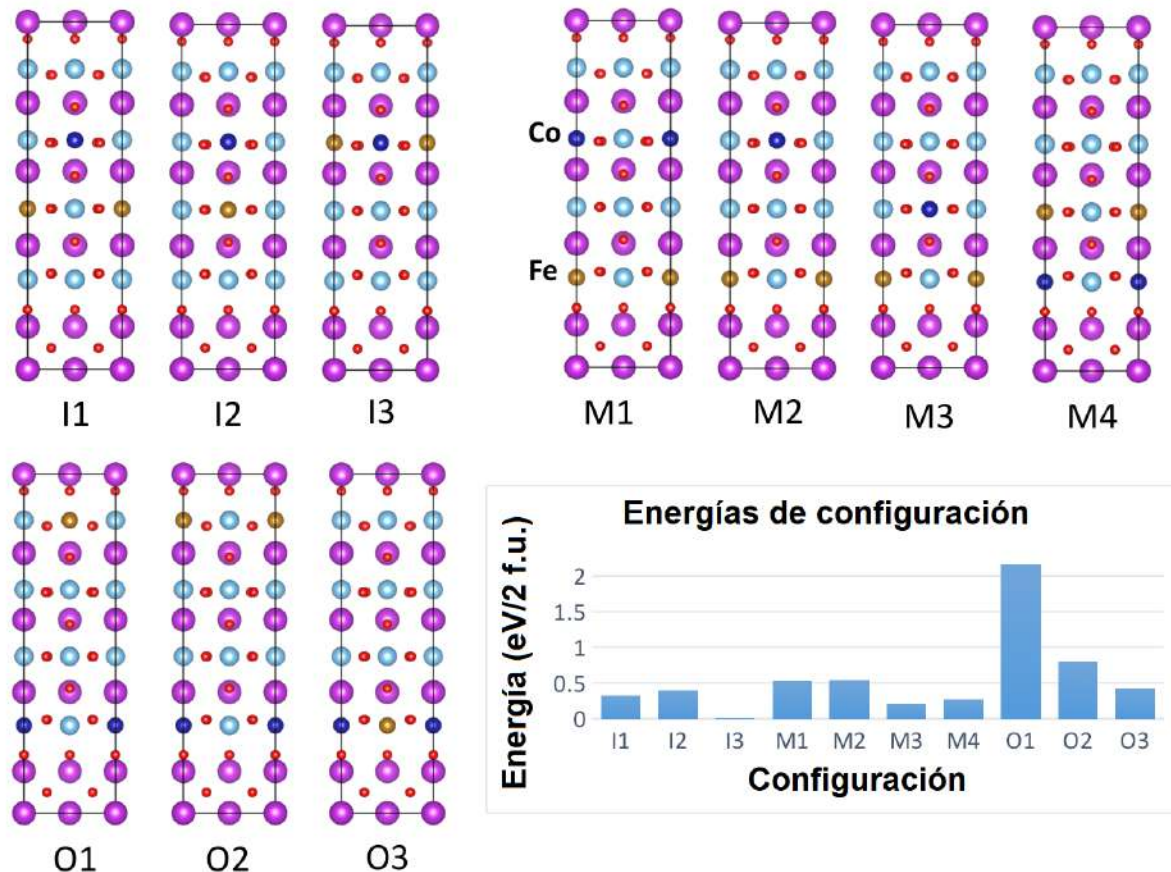


FIGURA 5.13: Diferentes configuraciones de Fe-Co con sus correspondientes energías relativas (en eV por fórmula unidad) para la celda unidad ortorrómbica de BCFTO.

En la figura 5.13 se muestran las diferentes configuraciones no equivalentes para la sustitución de un Fe por Co en la celda ortorrómbica del Aurivillius BFTO. Las sustituciones pueden clasificarse en tres tipos de arreglos dependiendo en si la capa “dopada” está junto a los bloques de  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  o no. En esta clasificación I corresponde a las configuraciones con el dopado no adyacente, las M a las configuraciones donde hay un Fe o Co adyacente y las O corresponden a las configuraciones con ambos adyacentes. Dado que ambos (Co y Fe) son iones magnéticos, en principio existen dos posible arreglos magnéticos colineales que fueron considerados: los ordenamientos

ferro (FM) y antiferromagnético (AFM) corriendo ambas simulaciones con la magnetización inicial del Co y el Fe apuntando en la misma dirección y en la opuesta respectivamente. El sistema, sin embargo, convergió al mismo ordenamiento final en ambos casos.

Las energías relativas para todas las posibles configuraciones se muestran junto a los esquemas de la figura 5.13. En rasgos generales se observa que las estructuras del tipo I son las más favorables energéticamente mientras que las del tipo O son las menos. Es decir, existe una preferencia del sistema para que el Co y el Fe ocupen las capas interiores (no adyacentes a los bloques de  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ ), lo que es análogo a lo obtenido para los cálculos del BFN del capítulo 4 donde la configuración más favorable era la que poseía el Fe en la capa interior. Para el BCFTO, la configuración de mínima energía es la I3, la cual corresponde a tener el Fe y Co en la misma capa interior.

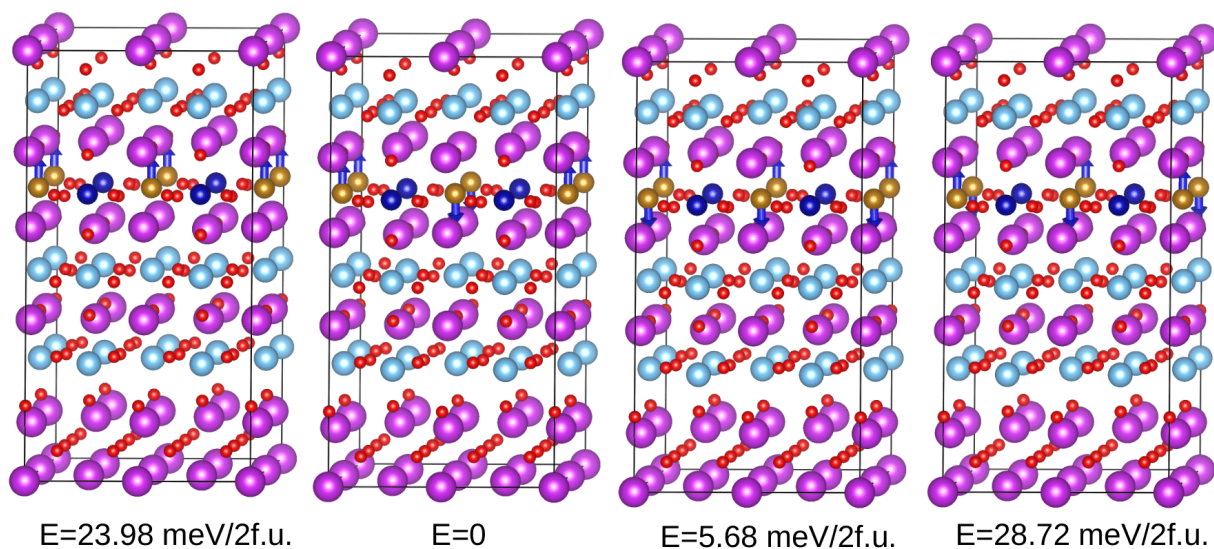


FIGURA 5.14: Diferentes posibles ordenamientos magnéticos con sus respectivas energías para la celda unidad de  $2 \times 2$  de la configuración I3 del BCFTO.

Los momentos magnéticos calculados para Fe y Co en la celda unitaria I3 son  $4.08\mu_B$  y  $0.2\mu_B$  respectivamente. Vale la pena señalar que, independientemente de si el cálculo de DFT se inicia desde los estados iniciales de FM o AFM, el pequeño momento magnético de Co obtenido siempre está orientado en la misma dirección que el de Fe. Para estimar las interacciones magnéticas Fe-Fe también se consideraron los cuatro ordenamientos magnéticos posibles para la configuración  $2 \times 2$  de la configuración I3, como se muestra en la figura 5.14. La energía mínima resultante corresponde a espines de Fe orientados FM a lo largo de la dirección b, que a su vez están alineados

AFM a lo largo de la dirección  $a$ . Más aún, las energías de los diferentes ordenamientos magnéticos pueden ser mapeados en un modelo de Heisenberg:  $E = \sum J_{12} S_1$ , donde  $J_{12}$  es el parámetro de intercambio que conecta los espines de Fe 1 y 2, para obtener un  $J$  efectivo para la interacción de superintercambio Fe-Fe a primeros Fe vecinos (NN) y los siguientes (NNN). Como resultado se obtienen  $J_{NN}^{Fe} = 0,06\text{meV}$  y  $J_{NNN}^{Fe} = 5,86\text{meV}$  donde el mayor valor corresponde a la interacción de superintercambio Fe-O-Co-O-Fe a lo largo de la dirección [110].

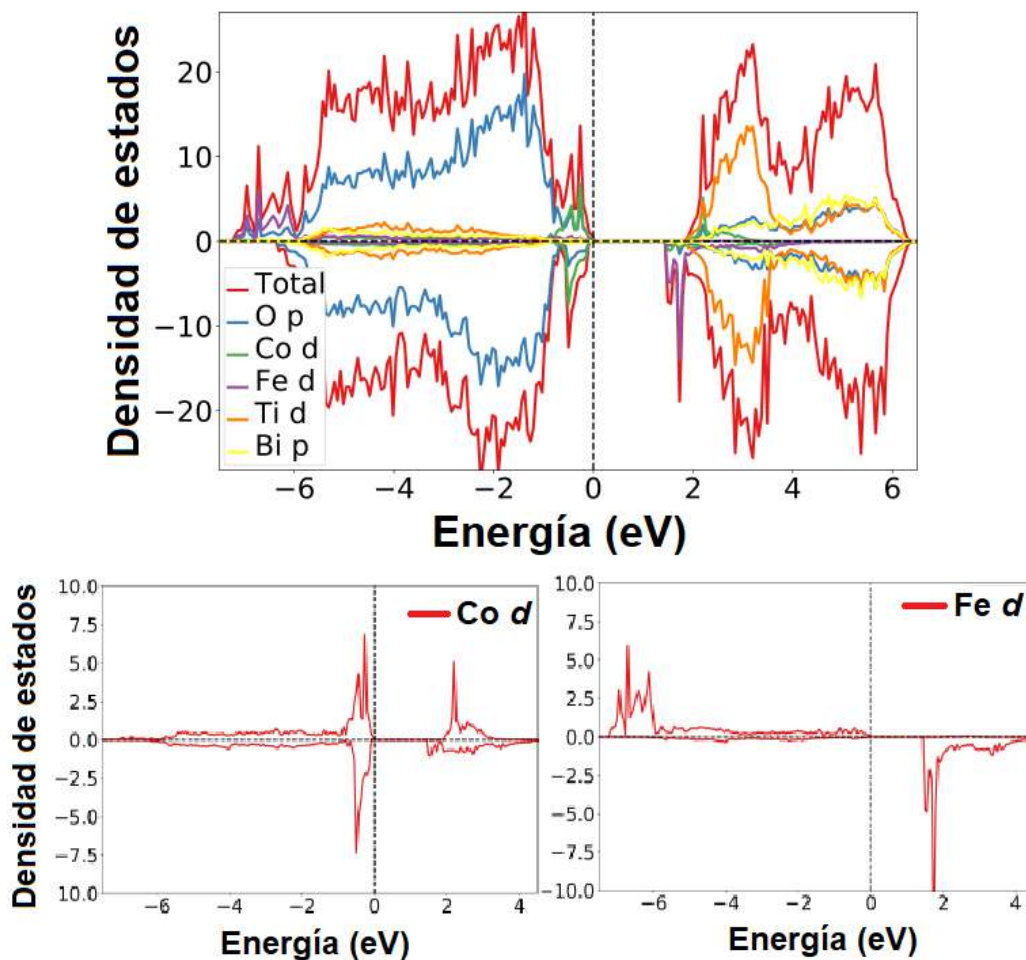


FIGURA 5.15: Densidad de estados total (superior) y la densidad de estados proyectadas (inferior) del orbital  $d$  del Co (izquierda) y el Fe (derecha) para la configuración I3 del BCFTO.

La figura 5.15 muestra la densidad de estados total y proyectada del BCFTO para la configuración I3, donde se observa que el sistema exhibe un bandgap de 1.8eV y, por lo tanto, es aislante. La configuración electrónica de Fe y Co se puede observar más detalladamente considerando sus respectivas densidades proyectadas, representadas

en la parte inferior de la figura 5.15. Mientras que los orbitales  $d$  del  $\text{Fe}^{3+}$  están medio ocupados, con 5 electrones en el canal de spin-up, el Co  $d^6$ , por otro lado, exhibe sus tres niveles de energía más bajos (desdoblamiento del campo octaédrico) completamente ocupados, lo que resulta en la pequeña magnetización de Co reportada anteriormente.

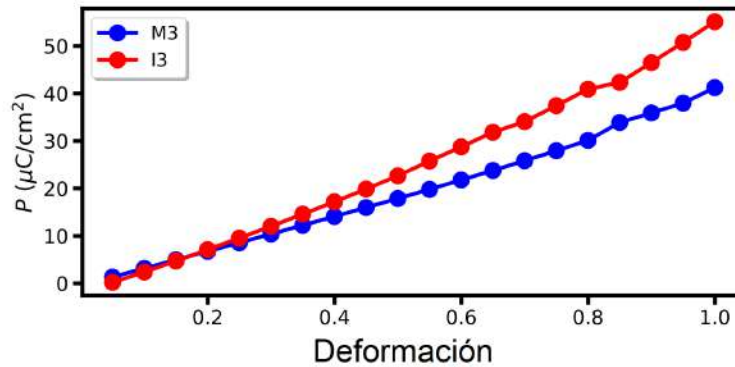


FIGURA 5.16: Polarización eléctrica calculada para las dos configuraciones de menor energía (I3 y M3) calculada a partir de la carga efectiva a través del método de Enlace de Valencia; en ambos casos la polarización espontánea está orientada en la dirección cristalográfica  $a$ .

Por un lado, el trabajo experimental de Mao [126] propone que este mecanismo se originara a partir del acoplamiento sobre octaedros de Fe-O-Co, lo que favorecería las interacciones FM como en el caso de  $\text{BiCoO}_3$ . Dado que la posibilidad de encontrar Fe-O y Co-O adyacentes es máxima cuando la proporción de Fe a Co es 1:1, puede favorecer las propiedades magnéticas del (BCFTO) en comparación con otras proporciones de dopaje. Por otro lado, se planteó la hipótesis de que los octaedros adyacentes también pueden provocar distorsiones y rotaciones que a su vez pueden inducir FM a través del superintercambio anisotrópico antisimétrico Dzyaloshinsky-Moriya (DM). Sin embargo, y dado que esta última suele ser una interacción débil de solo unos pocos meV, el magnetismo a través de la interacción DM no podría explicar las temperaturas de transición magnética cercana a la temperatura ambiente observada en los experimentos.

Además, el ordenamiento de mínima energía en I3 conduce a la estructura de *tablero de ajedrez* que se muestra en la figura 5.17 que, debido a la falta de magnetismo en Co, solo exhibe interacciones con los segundos vecinos más cercanos. Estas interacciones también son significativamente más débiles que las interacciones de los primeros vecinos más cercanos y, en principio, serían insuficientes para explicar la magnetización a alta temperatura del BCFTO.

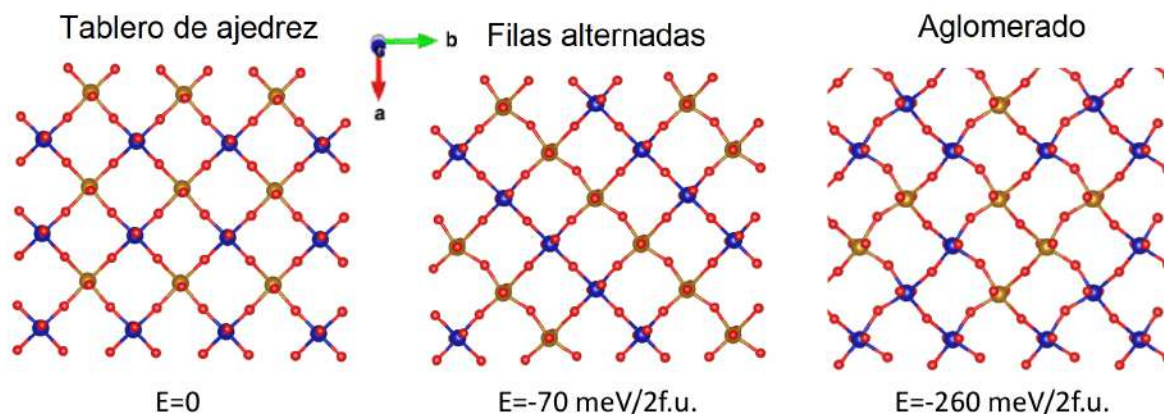


FIGURA 5.17: Diferentes arreglos de las posiciones del Fe y Co ubicados en la misma capa interna (configuración I3) con sus respectivas energías relativas en meV por fórmula unidad (f.u.).

En la figura 5.16 se muestra la polarización eléctrica para las dos configuraciones de energía más bajas (I3 y M3) calculadas usando cargas efectivas determinadas a través del método Enlace de Valencia [127]. En ambos casos, la polarización espontánea  $P_S$  se dirige a lo largo de la dirección cristalográfica  $a$ , con  $P_S = 55,11\text{C}/\text{cm}^2$  para I3 y un valor significativamente menor para M3,  $P_S = 41,22\text{C}/\text{cm}^2$ . Estos valores caen en el mismo rango que los obtenidos para BFTO, dando  $P_S = 57,9\text{C}/\text{cm}^2$  para configuraciones con los Fe ubicados en planos internos [113].

La posibilidad de interacciones directas Fe-O-Fe y, por lo tanto, acoplamientos magnéticos mejorados se considera en la figura 5.17, donde además de la configuración de tablero de ajedrez, se han incluido otras dos configuraciones en el plano. Para realizar diferentes ordenaciones en el plano en nuestras simulaciones, los parámetros de la red de celda unitaria ortorrómbica se duplican a lo largo de las direcciones  $a$  y  $b$ , respectivamente. La estructura que se muestra en el medio de la 5.17 se caracteriza por cadenas alternas de Fe-O-Fe y Co-O-Co, mientras que la de la derecha por la formación de “aglomerados”, es decir, con zonas ricas en Co y Fe.

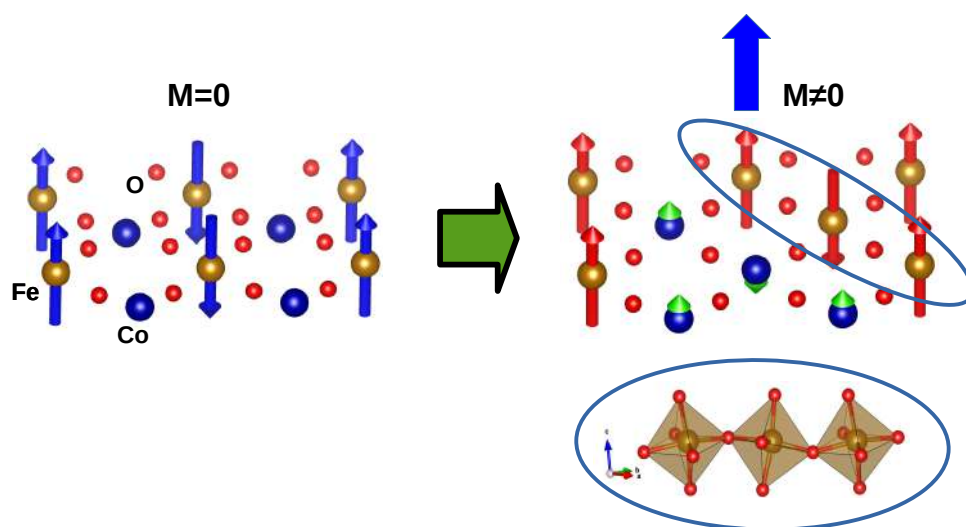


FIGURA 5.18: Comparación de los arreglos de *Tablero de ajedrez* (izquierda), donde la magnetización resultante es nula, con el de *aglomerado*, donde la interacción a primeros vecinos queda descompensada generando una magnetización no nula.

Las energías relativas por fórmula unidad de estas configuraciones disminuyen a medida que avanzamos hacia la derecha en la figura 5.17 y aumenta el número de Fe que interactúan (AFM). Este resultado parece indicar una tendencia hacia la formación de zonas ricas en Fe y Co en BCFTO. Dentro de la configuración de “aglomeraciones” y, a pesar de que las interacciones magnéticas Fe-Fe son AFM, los momentos magnéticos no compensados de Fe pueden conducir a una magnetización neta, como se muestra en la figura 5.18. Además, las interacciones Fe-O-Fe de vecinos más cercanos, mostradas por el área encerrada en un círculo, conducen a la alternancia de la inclinación de los octaedros de  $\text{FeO}_6$  contiguos, lo que da como resultado arreglos que podrían ser consistentes con un aumento de la interacción DM anisotrópica, favoreciendo así una inclinación fuera del plano de los espines (hacia la dirección  $c$ ).

## 5.4. Conclusiones de la última etapa

En esta última etapa de la tesis se dopó el BIT con dos iones magnéticos diferentes, Fe y Co, con el objetivo poder un obtener un ciclo de histéresis ferromagnético intentando no perder la fase Aurivillius ni el ciclo de histéresis ferroeléctrico. Para esto se siguió la ruta de fabricación que dio buenos resultados en la etapa anterior, sustituyendo 0.75 de Bi por La y calcinando por 12hs con una meseta térmica a 600°C.

Inicialmente se fabricaron muestras con la composición con  $x = 1$  (BFC50-1) y  $x = 2$  (BFC50-2)  $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_{3-x}(\text{Fe}_{0,25}\text{Co}_{0,25}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_{12}$ , donde se sustituyen 1 y 2 Ti, respectivamente, por la mitad de Nb y, a diferencia de como se venía haciendo antes, un cuarto de Fe y otro de Co. Es decir, la cantidad de iones magnéticos está compuesta por mitad de Fe y mitad de Co. Para estas también se intentaron pequeñas diferentes rutas de fabricación, calcinando a 750°C y 800°C, sinterizando a 950°C y 1050°C durante 3hs y 6hs; y de estas mismas se realizaron muestras con un agregado de óxido de bismuto de un 4% y otras con una relación estequiométrica (+0%).

Desde los espectros de difracción de rayos x, se observa que para las muestras con  $x = 1$  se conserva la fase Aurivillius sin diferencias apreciables para las diferentes temperaturas de calcinado, tiempos de sinterizado ni con el agregado de óxido de bismuto, con una pequeña presencia de fase secundaria, especialmente marcada para las muestras sinterizadas a 1050°C. Las muestras de  $x = 2$  presentan un espectro muy diferente al del BIT, indicando una fase diferente a la Aurivillius.

Algo similar ocurre para las mediciones de la constante y pérdida dieléctrica, donde las muestras BFC50-1 no presentan dispersión con la frecuencia, tienen pérdidas por debajo de 0.03 y valores de constante del orden de las muestras BLFN. Mientras que las BFC50-2 presentan una gran dispersión en frecuencia, especialmente a bajas frecuencias y altas pérdidas dieléctricas. Tampoco se observan grandes diferencias entre las variaciones en el proceso de fabricación, cosa que si ocurre en las mediciones de los ciclos P-E. Las muestras con exceso de óxido de bismuto presentan un mejor ciclo de histéresis, admitiendo la aplicación de campos mayores y con valores de polarización espontánea más grandes. Para estas mediciones, las muestras correspondientes a  $x = 2$  presentan signos de conducción o ruptura dieléctrica a bajos campos, lo que está en concordancia con el resto de las mediciones realizadas.

Por su fase Aurivillius y su buena respuesta dieléctrica y ferroeléctrica, se decidió continuar estudiando solamente con la composición correspondiente a  $x = 1$ . Sabiendo que esta composición sin Co presenta fase Aurivillius y, con antecedentes que

sugieren que utilizando concentraciones diferentes de Fe y Co favorece la respuesta magnéticas [120-122], se fabricaron muestras de composiciones:

$\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_2(\text{Fe}_{0,5y}\text{Co}_{0,5(1-y)}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_{12}$  con  $y = 60$  (BFC64: 60 %Fe y 40 %Co) y  $y = 70$  (BFC73: 70 %Fe y 30 %Co).

Comparando los espectros de difracción de rayos x desde el BFC100 (100 % Fe - 0 % Co) hasta BFC50 (50 %Fe - 50 % Co) se observa como aumenta la intensidad relativa de los picos de la fase secundaria con el aumento de la concentración de Co como así también aparece una textura en la dirección (00N) cuanto mayor es la proporción de Fe, lo que se debe a la presencia de granos más grandes. De la misma manera, los valores de constante dieléctrica también aumentan con la cantidad de Co presente en la muestra.

Desde el punto de vista ferroeléctrico, todas las muestras se presentan buenos ciclos de histéresis sin grande diferencias significativas, aunque con los equipos utilizados no fue posible saturarlo por completo. También se midieron las transiciones de fase y se observa como la  $T_C$  cae con el aumento de la incorporación de Co, lo que es coherente con la mayor presencia de fase secundaria.

Lo más interesante aparece al realizar las mediciones magnéticas. Desde las mediciones de los ciclos M-H se observan ciclos de histéresis magnéticos en todas las muestras con Co, pero con un salto "cualitativo" para las muestras donde la proporción de Fe y Co son diferentes. Estas presentan una mayor magnetización espontánea. Desde las mediciones de la magnetización en función de la temperatura, comparando las ZFC con las FCC se ve un comportamiento que corresponde más con una fase vítrea que con el de un ferromagneto.

En esta etapa vale mencionar dos trabajos publicados que se encuentran en la misma línea que esta última etapa de la tesis y resaltan los resultados obtenidos aquí. Uno de ellos es un segundo trabajo publicado por el grupo de Algueró [128], donde co-dopan al BIT con Mn-Fe-Nb de la forma:  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{12}$  con  $x \leq 0,5$ . En contraste con las muestras fabricadas en esta tesis, presentan alta conductividad, grandes pérdidas dieléctricas y mostrando ferroelectricidad a través de microscopía de fuerza de respuesta piezoeléctrica (PFM de sus siglas en inglés), debido a la imposibilidad de medir ciclos de histéresis ferroeléctrica. Frente a todo lo que se "sacrifica" desde el punto de vista ferroeléctrico, la respuesta magnética es muy pobre, cuyo mejor ciclo de histéresis presenta una magnetización de  $1,15 \times 10^{-3}$  emu/g, unas 70 veces menores que los  $\sim 7 \times 10^{-2}$  emu/g obtenidos en BFC73. El segundo trabajo

[129] estudian la composición  $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_{2,5}\text{Nb}_{0,25}(\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5})_{0,25}\text{O}_{12}$ , es decir, sustituyendo 0,5 Ti por 50 % Nb, 25 % Fe y 25 % Co. Sus resultados están en concordancia a los obtenidos en este trabajo, aunque para esta concentración su magnetización remanente es de  $\sim 7 \times 10^{-4}$  emu/g, dos órdenes de magnitud menores a lo obtenido en este trabajo.

A partir de los cálculos ab-initio del BCFTO se conoció que, al igual que en los cálculos del BFN, hay una preferencia energética en la configuración que tiene los iones magnéticos en las capas interiores y con ambos es la misma. La incorporación de Co no afecta su condición de ferroeléctrico, donde sigue apareciendo el *bandgap* y una polarización espontánea no nula. El Co tiene un momento magnético nulo y la interacción de los momentos magnéticos de los Fe en el estado de mínima energía sigue siendo AFM, pero la energía se reduce aun más cuando se sale de la distribución homogénea (tipo “tablero de ajedrez”) y se pasa a una distribución con zonas ricas en Fe y Co, generando así una magnetización neta no nula a través de: (i) del aumento de la interacción DM anisotrópica favoreciendo así una inclinación fuera del plano de los espines (hacia la dirección c) y, (ii) fuentes de spin no compensados por el “aglomerado” de iones magnéticos.

Por lo tanto, a pesar de que la concentración de iones magnéticos no es alta ( $x = 1$ ), la incorporación de Co al BIT dopado con Fe no sólo conserva sus propiedades ferroeléctricas sino que aparece un ciclo de histéresis magnético a temperatura ambiente. Además, se sabe que la combinación por iguales de estos iones no es la óptima para sus propiedades magnéticas pero que la variación de esta proporción no afecta sus propiedades ferroeléctricas. De esta manera, se puede decir que se ha alcanzado uno de los objetivos de esta tesis: tener un Aurivillius de tres capas con histéresis ferroeléctrica y ferromagnética a temperatura ambiente.

Los resultados experimentales presentados en este capítulo serán publicados bajo el título:

### **Room-temperature multiferroic behavior in three-layer Aurivillius compound**

**$\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_2\text{Nb}_{0,5}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0,5}\text{O}_{12}$ .** C. Lavado, M.G. Stachiotti.

Los resultados de los cálculos ab-initio del BCFTO formarán parte de una publicación en colaboración con el grupo de la doctora Aimé Peláiz Barranco.

## Capítulo 6

# Conclusiones y perspectivas futuras

El objetivo de esta tesis fue el desarrollo de un Aurivillius de tres capas multiferroico que posea ciclos de histéresis ferroeléctrico y magnético a temperatura ambiente. Para esto se tomó el BIT como compuesto de base y se dopó con iones magnéticos de Fe y Co. El trabajo de esta tesis se presenta en tres etapas que se desarrollaron con continuidad.

En la primer parte de se fabricaron cerámicas de BIT con la sustitución de Ti con Fe y Nb de la forma  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}(\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})_x\text{O}_{12}$  (BFNx) con  $0 \leq x \leq 2$  a través de reacción de estado sólido, estudiando la fase y sus propiedades estructurales, dieléctricas, ferroeléctricas y magnéticas. Se observó que hasta  $x = 1$  se conserva la fase Aurivillius y el Fe y Nb son bien incorporados en el lugar del Ti. Los granos conservan la típica forma de plaquetas aunque el tamaño de grano pasa de  $\sim 10\mu\text{m}$  del BIT ( $x = 0$ ) a unos  $\sim 3\mu\text{m}$  para  $x = 1$ . Las muestras correspondiente a  $x > 1$  exhiben picos de la fase piroclórica  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  en los espectros de difracción de rayos x y las imágenes de microscopía electrónica de barrido muestra que para  $x = 2$  los granos tienen forma poliédrica y son predominante en toda la superficie de la muestra, indicando que para esta concentración la fase piroclórica es dominante (donde también son bien incorporados el Fe y Nb).

Desde el punto de vista dieléctrico se observó que los valores de constante dieléctrica no presentan dispersión con la frecuencia y las pérdidas dieléctricas se encuentran por debajo de 0.02 para todas las composiciones, evidenciando una muy buena respuesta dieléctrica sin efectos de conducción. Los valores de constante dieléctrica disminuyen con el aumento de la incorporación de Fe-Nb hasta  $x = 1$ , lo que probablemente se debe a la disminución del tamaño de grano. Al seguir aumentando la cantidad de Fe y Nb, los valores de constante dieléctrica comienzan a aumentar debido a la aparición de la fase piroclórica, compuesto utilizado por su buena respuesta dieléctrica.

Desde las mediciones de los ciclos P-E se observó que la polarización espontánea disminuye con el aumento de la concentración de Fe-Nb, lo que se explica por la disminución del tamaño de grano y a la aparición de la fase piroclórica (no-ferroeléctrica), donde la muestra  $x = 2$  exhibe un comportamiento completamente paraeléctrico. Cabe aclarar que no fue posible obtener buenos ciclos de histéresis saturados debido (i) el instrumental sólo permite a medir a 50Hz y sin poder determinar la cantidad de ciclos aplicados, (ii) la gran anisotropía del la estructura con una dirección preferencial de polarización (paralela al plano de óxido de bismuto), donde la orientación de los granos puede dificultar la obtención de una buena polarización y (iii) el gran campo coercitivo del compuesto de partida (BIT) que implica utilizar grandes diferencias de potencial, generando un desafío a la hora de intentar alcanzar la saturación. Más allá de estas dificultades, las respuesta ferroeléctrica de las muestras no presentan signos de conducción.

Mediciones de la transición de fase a través de la constante dieléctrica en función de la temperatura muestran que la temperatura de transición decrece con la cantidad de Fe-Nb. Además, los picos se vuelven cada vez más bajos y anchos, lo que está relacionado con la disminución del tamaño de grano. Para la muestra correspondiente a  $x = 2.0$ , el pico tiende más a ser un "hombro", y en la gráfica de las pérdidas dieléctricas pasa casi desapercibido, indicando que la fase piroclórica (no-ferroeléctrica) es la dominante en la muestra.

Desde el punto de vista magnético, la respuesta frente al ciclo M-H pasa de diamagnético para el BIT a paramagnético para las muestras con Fe, cuya pendiente (la susceptibilidad  $\chi$ ) es proporcional a la cantidad de iones magnéticos. A partir de la medición de la magnetización en función de la temperatura y utilizando la ecuación de Curie-Weiss se obtienen valores de transición de fase a temperaturas menores a 0K, indicando una correlación de espín antiferromagnética.

La segunda etapa consistió en la exploración de diferentes rutas de fabricación de las cerámicas buscando obtener  $\text{Bi}_4\text{TiFeNbO}_{12}$  (BFN) monofásico. En este proceso se experimentó con variaciones de la temperaturas y tiempos de los tratamientos térmicos, la incorporación de exceso de óxido de bismuto en la composición (dado que la fase piroclórica es pobre en Bi respecto a la del BIT) y la sustitución de una parte de Bi por La, muy utilizado en la fabricación de memorias ferroeléctricas de BIT. Por último, se realizaron cálculos ab-initio de este compuesto que permitió entender lo que sucede a nivel microscópico y se compararon algunos valores con los obtenidos experimentalmente.

Los espectros de difracción de rayos x de las muestras calcinadas por debajo de 800°C muestran picos de los óxidos precursores, indicando que no se “completó” la reacción de estado sólido. Por otro lado, las muestras calcinadas a temperaturas mayores a 800°C presentan mayor intensidad relativa en los picos de fases diferentes a la Aurivillius, mostrando que tampoco favorece a la misma. En todos estos intentos se observó que el agregado de exceso de óxido de bismuto tampoco favorece la fase Aurivillius.

En un segundo intento se sustituyó un 0.75 de Bi por La y se pasó a calcinar de 5hs a 12hs a 800°C. En estas muestras, especialmente la que posee un 8% de exceso de óxido de bismuto, muestran menor intensidad relativa de los picos de fase piroclórica, sugiriendo una mayor proporción de la fase Aurivillius respecto a las muestras de la primera etapa. Esto se confirma con las imágenes de microscopía SEM, donde se observan granos con las típicas formas de plaquetas del BIT (del orden de los 3 $\mu$ m), aunque también se visualizan granos de la fase piroclórica. A partir de estos resultados se decidió continuar el estudio con este conjunto de muestras.

Esta combinación de fases se manifiesta también en los altos valores de constante dieléctrica ( $\sim 220$ , siendo 140 para el BIT y 120 para  $x = 2$  de la primera etapa), sin dispersión en frecuencia y con pérdidas por debajo de 0.03. Si bien se recupera algo de la respuesta ferroeléctrica, estas tiene una polarización muy baja, no sólo por las dificultades experimentales de realizar una buena medición sino también por la presencia de la fase piroclórica (no-ferroeléctrica). Las mediciones magnéticas, tanto los ciclos M-H como la M en función de la temperatura exhiben una respuesta muy similar a las obtenidas en la primer etapa, por lo que sus propiedades magnéticas no se ven afectadas por la recuperación, en parte, de la fase Aurivillius o de la ruta de fabricación.

A partir de los cálculos ab-initio se observó que la configuración de mínima energía se da con los Fe ocupando la capa central y con una interacción antiferromagnética de tipo G. Para esta configuración se obtiene bandgap de 1.2eV con una banda de valencia mayormente compuesta por los estados  $2p$  de los oxígenos. En los orbitales  $d$  del Fe, los canales de espín-*up* están todos ocupados mientras que todos los canales de espín-*down* están vacíos, resultando una magnetización neta para el Fe de 4.76 $\mu_B$ . La polarización espontánea es en promedio muy cercana a  $P = 59\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , la obtenida para BIT, mostrando que la sustitución de Ti por Fe-Nb no modifica sus propiedades ferroeléctricas. Por último se comparan los parámetros de red de la celda resultante con los parámetros de red calculados a través de refinamiento estructural de los

espectros de difracción de rayos x y se observa que las diferencias están por debajo del 1 %. De la misma manera, la discrepancia entre el momento magnético obtenido a través de los cálculos ( $4.76\mu_B$ ) y en las mediciones experimentales ( $4.71\mu_B$ ) también está en el orden del 1 %.

En la última etapa, con el objetivo de generar un “ferrimagnético”, se fabrican cerámicas de BIT sustituyendo Ti por Nb y dos iones magnéticos diferentes: Fe y Co. Inicialmente se utilizó una proporción de 50 %-50 % de Fe y Co respectivamente con  $x = 1$  y 2 (BFC50-1 y BFC50-2) para la composición  $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_{3-x}(\text{Fe}_{0,25}\text{Co}_{0,25}\text{Nb}_{0,5})_x\text{O}_{12}$ . Probando ligeras variaciones en los tratamientos térmicos partiendo de la ruta que generó las cerámicas con las mejores propiedades de la segunda etapa, en combinación con muestras de relación estequiométrica y con un 4 % de exceso de óxido de bismuto.

Se encontró que BFC50-2 presenta un espectro de difracción de rayos x muy diferente al del BIT, indicando la formación de una fase no-Aurivillius. La constante dieléctrica presenta bastante dispersión con la frecuencia y altas pérdidas dieléctricas ( $\sim 0.10$ ), especialmente para frecuencias por debajo de  $10^4\text{Hz}$ . Los ciclos P-E presentan baja polarización y con signos de conducción. Las muestras sin agregado de óxido de bismuto, tanto para BFC50-2 como para BFC50-1, presentaron ruptura dieléctrica casi a la mitad de campo aplicado que sus homólogas con un 4 % de exceso. Debido a estos resultados se continuó la investigación solamente con la composición correspondiente a  $x = 1$ .

A partir de los primeros resultados, en una segunda instancia se fabricaron cerámicas correspondiente a  $x = 1$  (con un 4 % de exceso de óxido de bismuto) pero con proporciones de 60 %-40 % (BFC64) y 70 %-30 % (BFC73) de Fe y Co respectivamente, es decir,  $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_2(\text{Fe}_{0,25+y}\text{Co}_{0,25-y}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_{12}$  con  $y = 0.05$  y  $0.10$ .

A través de los espectros de difracción de rayos x se observa como la cantidad de fase secundaria parece crecer con la cantidad de Co. Además, las intensidades relativas de los picos correspondientes a los planos orientados en la dirección  $c$  (textura) aumentan a menor cantidad de Co, lo que se debe a la presencia de grano más grandes que pueden orientarse en dicha dirección frente a la presión uniaxial. En las imágenes de microscopía electrónica de barrido se observan algunos granos cuya forma es diferente a los típicos granos de Aurivillius pero donde esta es la predominante en todas las muestras. El tamaño de grano promedio ronda  $1\mu\text{m}$  para BFC50 y BFC64 mientras que se observan granos de uno  $\sim 5\mu\text{m}$  para BFC73.

Las mediciones de la constante dieléctrica no presentan dispersión con la frecuencia y las pérdidas se encuentran por debajo de 0,02 para todas las composiciones. De manera similar que para las mediciones estructurales, se observa que el valor de constante dieléctrica aumenta con la cantidad de Co, con un valor de 210 para BFC50 (semejante a los valores obtenidos para muestras de BLFN) hasta 170 para BFC73, semejante al valor de BFN<sub>x</sub> con  $x = 1$  (es decir, 100 % Fe), lo que se explica por la presencia de la fase secundaria.

Las mediciones P-E exhiben buenos ciclos de histéresis ferroeléctrica sin signos de conducción. Sin embargo, se obtienen valores de polarización bajos, lo que puede atribuirse a la baja intensidad de los campos eléctricos aplicados debido a las limitaciones del equipo de medición, la reducción del tamaño de grano en las muestras codopadas y la tendencia a la orientación respecto al eje *c* debido a la presión uniaxial y a la forma de los granos. En las mediciones de la constante dieléctrica en función de la temperatura los valores de transición de fase también caen con la cantidad de Co, producido por la presencia de la fase secundaria, aunque a temperaturas más bajas que las medidas para las muestras BFN<sub>x</sub> debido a la incorporación del La. Por ejemplo, la muestra de BIT con La (BLT) muestra una  $T_C$  de  $\sim 500^\circ\text{C}$ , unos  $200^\circ\text{C}$  debajo de lo medido para el BIT, y BFC73 tiene una  $T_C = 310^\circ\text{C}$ . No se observan signos de efecto *relaxor*, aunque el pico ferroeléctrico se vuelve más pequeño y más ancho cuando el contenido de Co aumenta, lo que puede estar relacionado con el tamaño de grano más pequeño.

Lo más interesante de estas muestras con respecto a los intentos anteriores aparece en las mediciones magnéticas. Los ciclos de M-H medidos a temperatura ambiente muestran ciclo de histéresis magnético. Además, se pone de manifiesto que las mejores de las propiedades magnéticas se obtiene para BFC64 y BFC73, donde la proporción de Fe y Co entre sí es diferente, mientras que el ciclo de BFC50 (donde la concentración de Fe y Nb es la misma) es muy pequeño comparado con las anteriores. Este resultado nos permite descartar que el ferromagnetismo provenga de la formación de una fase secundaria rica en Co. Algunos autores sugieren que el desbalance entre estos dos iones favorece la interacción DM debido a las rotaciones de los octaedros. Por último, las mediciones de la magnetización en función de la temperatura exhiben un comportamiento tipo "vítreo".

A partir de los resultados de los cálculos ab-initio de  $\text{Bi}_5\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Ti}_3\text{O}_{15}$  (BFCTO) se pudo conocer que los iones de Fe y Co prefieren ubicarse en las capas interiores.

Además, la incorporación de Co no afecta su condición su condición de ferroeléctrico, donde sigue apareciendo el bandgap y su polarización espontánea tiene un valor similar al  $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ . Resultados muy similares a los obtenidos para los cálculos de BFN. Es interesante notar que, a diferencia de lo que se especulaba, el momento magnético del Co resulta ser prácticamente nulo, indicando que no se trata de un ferrimagneto. La interacción de los momentos magnéticos de los Fe en el estado de mínima energía sigue siendo AFM, pero la energía se reduce aun más cuando se sale de la distribución homogénea (tipo "tablero de ajedrez") y se pasa a una distribución con zonas ricas en Fe y Co (tipo "aglomerado"), generando así una magnetización neta no nula. Esta se debe a el aumento de la interacción DM anisotrópica favoreciendo así una inclinación fuera del plano de los espines (hacia la dirección  $c$ ) y fuentes de espín no compensados por el "aglomerado" de iones magnéticos.

Por lo tanto, podemos concluir que se ha alcanzado el objetivo de desarrollar un Aurivillius de tres capas multiferroico con ciclos de histéresis ferroeléctrico y magnético a temperatura ambiente. Además, se pudo obtener una mirada de lo que sucede a nivel microscópico a través de los cálculos ab-initio, logrando entender el origen de algunos efectos macroscópicos.

Recientemente el doctor Jose Eiras, muy generosamente, realizó la medición del acople magneto-dieléctrico de las muestras BFC64 y BFC73 medidos a temperatura ambiente, cuyos resultados se muestran en la figura 6.1. Aquí se puede observar es que los valores obtenidos son muy pequeños, por lo que los resultados no son concluyentes como para decir que existe un acoplamiento eléctrico-magnético. Esto puede deberse a la baja polarización del material por los motivos dichos anteriormente.

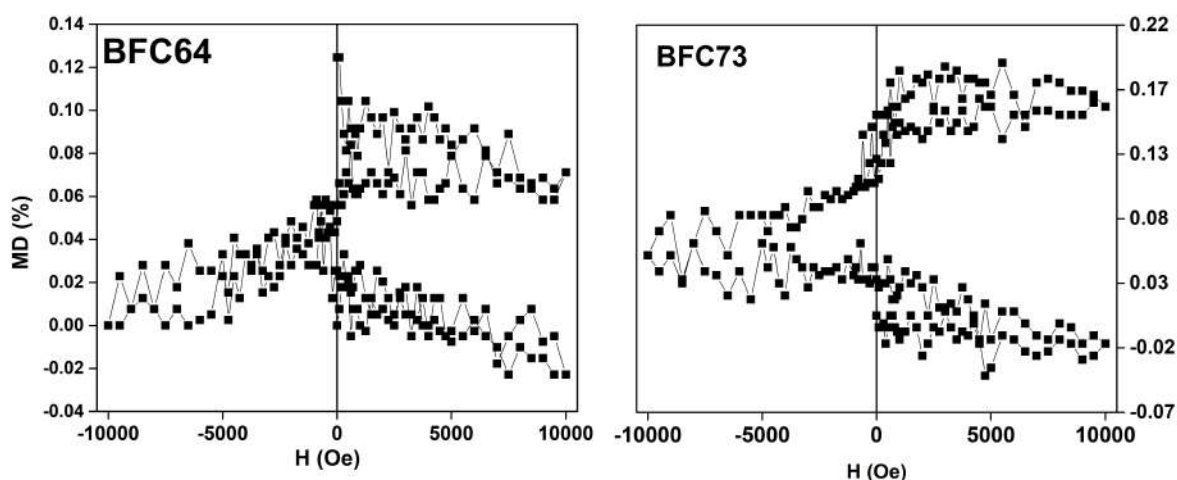


FIGURA 6.1: Mediciones del acople magneto-dieléctrico de las muestras BFC64 y BFC73 medidos a temperatura ambiente.

Como perspectiva a futuro se podría trabajar en el mejoramiento de la microestructura del BFC buscando favorecer la polarización del material para obtener un mejor acoplamiento magnetoeléctrico. Esto se podría realizar a través del ajuste de las diferentes variables del proceso de fabricación de las cerámicas o la sustitución de Nb por otro elemento de valencia 5+ que no reduzca tanto el tamaño de grano. Otra estrategia es la de trabajar en películas delgadas, donde es posible aplicar campos más intensos. Además, este formato es el que se utiliza en las aplicaciones tecnológicas y en la fabricación de dispositivos, lo que permitiría tener una mirada de sus propiedades más cercana a las posibles aplicaciones.



# Bibliografía

- (1) Wadhawan, V. K., *Introduction to Ferroic Materials*; Gordon y Breach: 2000.
- (2) Royen, P. y Swars, K. *Angewandte Chemie* 1957, 69, 779-779.
- (3) Sanchez, D. A.; Ortega, N.; Kumar, A.; Roque-Malherbe, R.; Polanco, R.; Scott, J. F. y Katiyar, R. S. *AIP Advances* 2011, 1, 042169.
- (4) Sanchez, D. A.; Ortega, N.; Kumar, A. y Sreenivasulu, G. e. *Journal of Applied Physics* 2013, 113, 074105.
- (5) Kumar, N.; Ghosh, A. y Choudhary, R. N. *Materials Chemistry and Physics* 2011, 130, 381-386.
- (6) Imhoff, L. Síntesis y caracterización de películas delgadas multiferroicas de  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3 - \text{Pb}(\text{Fe}, \text{Nb})\text{O}_3$ , Tesis doct., Universidad Nacional de Rosario, 2020.
- (7) Benedek, N. A.; Rondinelli, J. M.; Djani, H.; Ghosez, P. y Lightfoot, P. *Dalton Trans.* 2015, 44, "10543-10558.
- (8) Lavado, C. y Stachiotti, M. *Journal of Alloys and Compounds* 2018, 731, 914-919.
- (9) Lavado, C.; Rébola, A.; Machado, R. y Stachiotti, M. *Solid State Communications* 2020, 320, 114028.
- (10) Soenen, M. La Pharmacie à La Rochelle. Les Seignettes et le sel polychrete, Tesis doct., l'Université de Bordeaux, 1910.
- (11) Lüker, A. 2010.
- (12) David Brewster, E. *Journal of Science* 1824, 1, 208-218.
- (13) Et Pierre Curie, J. *Compt. rend.* 1880, 294-295, 383-387.
- (14) Debye, P. *Physik. Zeitschr.* 1912, XIII, 97-100.
- (15) Schrödinger, E. *Aus sen Sitzungsberichten der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien* 1912, CXXI.
- (16) A.M Nicholson, Piezophony. U.S. Patent 1, 495, 429. Filed April 10, 1918. Patented May 27, 1924. A.M. Nicholson, Generating and Transmitting electric Currents, U.S. Patent 2, 212, 845. Filed April 10, 1918. Patented August 27, 1940.

- (17) Paul Langevin, Procédé et appareils d'émission et de réception des ondes élastiques sous-marines à l'aide des propriétés piézoélectriques du quartz. Brevet d'Invention No. 505, 703. Demandé le 17 septembre 1918. Délivré le 14 mai 1920.
- (18) Valasek, J. *Phys. Rev.* **1920**, *15*, 537-538.
- (19) Valasek, J. *Phys. Rev.* **1921**, *17*, 475-481.
- (20) Busch, G. y Scherrer, P. *Naturwiss.* **1935**, *23*, 737.
- (21) Busch, G. *Helv. Phys.* **1938**, *Acta 11*, 269-298.
- (22) H. Thurnaurer and J. Deaderick, U.S. Patent 2,429,588, Oct. 21, 1947, filed Oct. 2 1941.
- (23) Randall C. A., Newnham R. E. and Cross L. E. 2004 "History of the first ferroelectric oxide  $BaTiO_3$ " CrossMaterials Research Institute, PA16802 USA pp 1-11.
- (24) B. Aurivillius. *Ark. Kemi* vol 1, pp. 463 (1949).
- (25) B. Aurivillius. *Ark. Kemi*, vol 1, pp. 499 (1949).
- (26) B. Aurivillius. *Ark. Kemi* vol 2, pp. 519 (1950).
- (27) Rabe, K. M.; Dawber, M.; Lichtensteiger, C.; Ahn, C. H. y Triscone, J.-M., *Modern Physics of Ferroelectrics: Essential Background*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2007, págs. 1-30.
- (28) Rodrigo, M. Estudio teóricoexperimental de compuestos aurivillius con aplicaciones en memorias ferroeléctricas, Tesis doct., Universidad Nacional de Rosario, 2009.
- (29) Newnham, R.E., R.W. Wolfe and J.F. Dorrian (1971). *Mat. Res. Bull.* 6 p. 1029.
- (30) Machado, R.; Stachiotti, M. G.; Migoni, R. L. y Tera, A. H. *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 214112.
- (31) Perez-Mato, J. M.; Aroyo, M.; García, A.; Blaha, P.; Schwarz, K.; Schweifer, J. y Parlinski, K. *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 214111.
- (32) Wu, Y.; Zhang, D.; Yu, J. y Wang, Y. *Materials Chemistry and Physics* **2009**, *113*, 422 -427.
- (33) Irie, H.; Masaru, M. y Tetsuichi, K. *Journal of Applied Physics* **2001**, *90*, 4089-4094.
- (34) Navarro-Rojero, M.; Romero, J.; Rubio-Marcos, F. y Fernandez, J. *Ceramics International* **2010**, *36*, 1319 -1325.
- (35) N. A. Lomanova M. V. Tomkovich, A. V. O. y Ugolkov, V. L. *Russian Jour of General Chemistry* **2019**, *89*, 1587 -1594.

- (36) Esquivel-Elizondo, J. R.; Hinojosa, B. B. y Nino, J. C. *Chemistry of Materials* **2011**, *23*, 4965-4974.
- (37) Quarterman P. Sun, C. G.-B. J. e. a. *Nature Communications* **2018**, *9*, 2041-1723.
- (38) Weiss, P. J. *Phys. Theor.Appl.* **1907**, *6*, 661-690.
- (39) Ph.D., E. C. S. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Jour of Science* **1933**, *15*, 1018-1034.
- (40) Spaldin, N. y Pickett, W. *Journal of Solid State Chemistry* **2003**, *176*, 615-632.
- (41) Schmid, H. *Ferroelectrics* **1994**, *162*, 317-338.
- (42) Hill, N. A. *Annual Review of Materials Research* **2002**, *32*, 1-37.
- (43) Debye, P. *Zeitschrift für Physik* **1926**, *36*, 300-301.
- (44) Ascher, E.; Rieder, H.; Schmid, H. y Stössel, H. *Jour of Applied Physics* **1966**, *37*, 1404-1405.
- (45) Kimura T., G. T. S. H. I. K. e. a. *Nature* **2003**, *426*, 55-58.
- (46) Ederer, C. y Spaldin, N. A. *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 060401.
- (47) Eerenstein W. Mathur N. D., S. J. F. *Nature* **2006**, *442*, 759-765.
- (48) Hill, N. A. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6694-6709.
- (49) Martin, L. W.; Crane, S. P.; Chu, Y.-H.; Holcomb, M. B.; Gajek, M; Huijben, M; Yang, C.-H.; Balke, N y Ramesh, R *Jour of Physics: Condensed Matter* **2008**, *20*, 434220.
- (50) S. M. Skinner: Magnetically ordered ferroelectric materials, *IEEE Trans. Parts, Mater. Packag. PMP-6*, 68-90 (1970).
- (51) Brixel, W. D.; Rivera, J.-P.; Steiner, A. y Schmid, H. *Ferroelectrics* **1988**, *79*, 201-204.
- (52) Lampis, N.; Sciau, P. y Geddo-Lehmann, A. *Jour of Physics Condensed Matter* **2000**, *12*, 2367-2378.
- (53) Lampis, N.; Sciau, P. y Geddo-Lehmann, A. *Jour of Physics Condensed Matter* **1999**, *11*, 3489-3500.
- (54) Smolenskii, G. A.; Agranovskaya, A. I. e Isupov, V. A. *Sov. Phys. Solid State* **1959**, *1*, 149.
- (55) Smolenskii, G. A.; Isupov, V. A.; Krainik, N. N. y Agranovskaya, A. I. *IsVest. Akad. Nauk SSSR* **1961**, *25*, 1333.
- (56) Smolenskii, G. A. y Agranovskaya, A. I. *Zhur. Tekh. Fiz.* **1958**, *28*.
- (57) Neaton, J. B.; Ederer, C.; Waghmare, U. V.; Spaldin, N. A. y Rabe, K. M. *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 014113.
- (58) Teague, J. R.; Gerson, R. y James, W. *Solid State Communications* **1970**, *8*, 1073-1074.
- (59) Kiselev, S. V.; Ozerov, R. P. y Zhdanov, G. S. *Soviet Physics Doklady* **1963**, *7*, 742.

- (60) 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. y Ramesh, R. *Science* **2003**, *299*, 1719-1722.
- (61) Majumder, S. B.; Bhattacharyya, S.; Katiyar, R. S.; Manivannan, A.; Dutta, P. y Seehra, M. S. *Jour of Applied Physics* **2006**, *99*, 024108.
- (62) Levstik, A.; Filipič, C.; Bobnar, V.; Holc, J.; Drnovšek, S.; Trontelj, Z. y Jagličič, Z. *Jour of Applied Physics* **2008**, *104*, 054113.
- (63) Lente, M.; Guerra, J.; de Souza, G.; Fraygola, B.; Raigoza, C.; Garcia, D. y Eiras, J. *PHYSICAL REVIEW -SERIES B-* **2008**, *78*, 054109.
- (64) Peng, W.; Lemée, N.; Holc, J.; Kosec, M.; Blinc, R. y Karkut, M. *Jour of Magnetism and Magnetic Materials* **2009**, *321*, 1754-1757.
- (65) Mishra, R. K.; Choudhary, R. N. P. y Banerjee, A. *Jour of Physics: Condensed Matter* **2010**, *22*, 25901.
- (66) Kumar, A.; Katiyar, R. S. y Scott, J. F. *Jour of Applied Physics* **2010**, *108*, 064105.
- (67) A. Y. Birenbaum, C. E. *Phys. Rev. B* **2014**, *90*, 214109.
- (68) A. Srinivas, S. S. G. K. y Kumar, M. *Journal of Physics: Condensed Matter* **1999**, *11*, 3335-3340.
- (69) Bai, W.; Zhu, J.; Wang, J.; Lin, T.; Yang, J.; Meng, X.; Tang, X.; Zhu, Z. y Chu, J. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2012**, *324*, 2265-2270.
- (70) X. W. Dong, K. F. W. J. G. W. e. a. *Journal of Applied Physics* **2008**, *103*, 094101.
- (71) E. Jartych T. Pikula, M. M. e. a. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2013**, *342*, 27-34.
- (72) G. Chen W. Bai, L. S. e. a. *Journal of Applied Physics* **2013**, *113*, 034901.
- (73) X. Mao W. Wang, H. S. e. a. *Journal of Materials Science* **2012**, *47*, 2960-2965.
- (74) C. H. Hervoche A. Snedden, R. R. e. a. *Journal of Solid State Chemistry* **2002**, *164*, 280-291.
- (75) N.A. Lomanova V.G. Semenov, V. P. e. a. *Journal of Alloys and Compounds* **2012**, *528*, 103-108.
- (76) S. E. Cummins, L. E. C. *Journal of Applied Physics* **1968**, *39*, 2268-2274.
- (77) S. H. Shah, P. D. B. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2010**, *22*, 385902.
- (78) Yu, Z.; Yu, B.; Liu, Y.; Zhou, P.; Jiang, J.; Liang, K.; Lu, Y.; Sun, H.; Chen, X.; Ma, Z.; Zhang, T.; Huang, C. y Qi, Y. *Ceramics International* **2017**, *43*, 14996-15001.
- (79) Chen, X.; Yang, F.; Cao, W.; Wang, H.; Yang, C.; Wang, D. y Chen, K. *Solid State Communications - SOLID STATE COMMUN* **2010**, *150*, 1221-1224.

- (80) Coey, J. M. D.; Douvalis, A. P.; Fitzgerald, C. B. y Venkatesan, M. *Applied Physics Letters* **2004**, *84*, 1332-1334.
- (81) ; Eichel, R.-A.; Kloss, T.; Dinse, K.-P.; Laubach, S.; Laubach, S.; Schmidt, P. C.; Schönau, K. A.; Knapp, M. y Ehrenberg, H. *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 134109.
- (82) Yamamoto, T *American Ceramic Society Bulletin* **1992**, *71*, 978-985.
- (83) Arlt, G. *Ferroelectrics* **1990**, *104*, 217-227.
- (84) Patil, K.; Hegde, M.; Rattan, T. y Aruna, S. *Phys. Rev. B* **2008**, *71*, 134109.
- (85) Norton, C. B. C. G., *Ceramic Materials: Science and Engineering*; Springer: 2007; vol. 71, pág. 134109.
- (86) Bonner, W. y Zydzik, G. *J. of Crystal Growth* **1970**, *65*, 134109.
- (87) West, A. R., *Solid State Chemistry and its Applications*; Wiley: 2014; vol. 71, pág. 134109.
- (88) Rahaman, M., *Ceramic processing and sintering, second ed.* CRC Press: 2017; vol. 71, págs. 1-875.
- (89) Jonscher, A. K. *J. of Physics D: Applied Physics* **1999**, *32*, R57-R70.
- (90) Yet-Ming Chiang Dunbar P. Birnie, W. D. K., *Physical Ceramics*; Wiley: 1996; vol. 71, pág. 134109.
- (91) Lines, M. E. y Glass, A. M., *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*; Clarendon Press, Oxford: 1977; vol. 71, pág. 134109.
- (92) Jorge, K., *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods*; Cambridge University Press: 2006; vol. 71, pág. 134109.
- (93) P., H. y W., K. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864-B871.
- (94) W., K. y J., S. L. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133-A1138.
- (95) Kim, J.-S.; Kim, I.; Cho, J.; Song, T. K. y Lee, K. *Journal of the Korean Physical Society* **2003**, *42*, S1134-S1137.
- (96) Piir, I.; Koroleva, M.; Ryabkov, Y.; Korolev, D.; Chezhina, N.; Semenov, V. y Panchuk, V. *Journal of Solid State Chemistry* **2013**, *204*, 245-250.
- (97) Garvie, L. A.; Xu, H.; Wang, Y. y Putnam, R. L. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2005**, *66*, 902-905.
- (98) Kojima, S. y Shimada, S. *Physica B: Condensed Matter* **1996**, *219-220*, PHONONS 95, 617-619.
- (99) Fu, L.; Wang, H.; Shang, S.; Wang, X. y Xu, P. *Journal of Crystal Growth* **1994**, *139*, 319-322.
- (100) Rehman, F.; Li, J.-B.; Cao, M.-S.; Zhao, Y.-J.; Rizwan, M. y Jin, H.-B. *Ceramics International* **2015**, *41*, 14652-14659.

- (101) Zhang, H.; Yan, H.; Ning, H.; Reece, M. J.; Eriksson, M.; Shen, Z.; Kan, Y. y Wang, P. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 385708.
- (102) Chen, X. Q.; Yang, F. J.; Cao, W. Q.; Wang, D. Y. y K.Chen *Journal of Physics D: Applied Physics* **2010**, *43*, 065001.
- (103) Park, B. H.; Kang, B. S.; Bu, S. D.; Noh, T. W.; Lee, J. y Jo, W. *Nature* **1995**, *401*, 682-684.
- (104) S., K. J.; S., J. M.; W., K. I. y S., L. K. *Journal of Electroceramics* **2006**, *17*, 129 -133.
- (105) Kresse, G. y Hafner, J. *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558-561.
- (106) Kresse, G. y Furthmüller, J. *Computational Materials Science* **1996**, *6*, 15-50.
- (107) Kresse, G. y Furthmüller, J. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169-11186.
- (108) Kresse, G. y Joubert, D. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758-1775.
- (109) Csonka, G. I.; Perdew, J. P.; Ruzsinszky, A.; Philipsen, P. H. T.; Lebègue, S.; Paier, J.; Vydrov, O. A. y Ángyán, J. G. *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 155107.
- (110) Dudarev, S. L.; Botton, G. A.; Savrasov, S. Y.; Humphreys, C. J. y Sutton, A. P. *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 1505-1509.
- (111) Dorrian, J. F.; Newnham, R. E.; Smith, D. K. y Kay, M. I. *Ferroelectrics* **1972**, *3*, 17-27.
- (112) Rae, A. D.; Thompson, J. G.; Withers, R. L. y Willis, A. C. *Acta Crystallographica Section B* **1990**, *46*, 474-487.
- (113) Birenbaum, A. Y. y Ederer, C. *Phys. Rev. B* **2014**, *90*, 214109.
- (114) H., H. C. y P., L. *Chemistry of Materials* **1999**, *11*, 3359 -3364.
- (115) Algueró, M.; Pérez-Cerdán, M.; del Real, R. P.; Ricote, J. y Castro, A. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 12457-12469.
- (116) Santos, V.; M'Peko, J.-C.; Mir, M.; Mastelaro, V. y Hernandez, A. *Journal of the European Ceramic Society* **2009**, *29*, 751-756.
- (117) Dzyaloshinsky, I. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1958**, *4*, 241-255.
- (118) Moriya, T. *Phys. Rev.* **1960**, *120*, 91-98.
- (119) Sergienko, I. A. y Dagotto, E. *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 094434.
- (120) Zuo, X.; Zhu, S.; Bai, J.; He, E.; Hui, Z.; Zhang, P.; Song, D.; Song, W.; Yang, J.; Zhu, X. y Dai, J. *Ceramics International* **2019**, *45*, 137-143.
- (121) Yu, Z.; Yu, B.; Liu, Y.; Zhou, P.; Jiang, J.; Liang, K.; Lu, Y.; Sun, H.; Chen, X.; Ma, Z.; Zhang, T.; Huang, C. y Qi, Y. *Ceramics International* **2017**, *43*, 14996-15001.
- (122) Xiao, J.; Zhang, H.; Xue, Y.; Lu, Z.; Chen, X.; Su, P.; Yang, F. y Zeng, X. *Ceramics International* **2015**, *41*, 1087-1092.

- (123) Wang, J.; Fu, Z.; Peng, R.; Liu, M.; Sun, S.; Huang, H.; Li, L.; Knize, R. J. y Lu, Y. *Mater. Horiz.* **2015**, *2*, 232-236.
- (124) Huang, Y.; Sun, S.; Wang, G.; Wang, J.; Peng, R. y Lu, Y. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 29264-29272.
- (125) Zou, B.; Wu, Y.; Wang, W.; Mao, X.; Sun, H.; Lu, Y. y Chen, X. *Ceramics International* **2017**, *43*, 5189-5194.
- (126) Mao, X.; Wang, W.; Chen, X. y Lu, Y. *Applied Physics Letters* **2009**, *95*, 082901.
- (127) Brown, I. D. *Chemical Reviews* **2009**, *109*, PMID: 19728716, 6858-6919.
- (128) Algueró, M.; Sanz-Mateo, J.; del Real, R. P.; Ricote, J.; Fernández-Posada, C. M. y Castro, A. *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 17062-17074.
- (129) Li, Z.; Tao, K.; Ma, J.; Gao, Z.; Koval, V.; Jiang, C.; Viola, G.; Zhang, H.; Mahajan, A.; Cao, J.; Cain, M.; Abrahams, I.; Nan, C.; Jia, C. y Yan, H. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 2733-2740.