

**TESIS CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MAGNÉTICA DEL
MULTIFERROICO $Bi_{0.96}Sm_{0.04}FeO_3$ y $Bi_{0.93}Sm_{0.07}FeO_3$**

JUAN DIEGO SUÁREZ LONDOÑO

**UNIVERSIDAD SANTO TOMAS
FACULTAD DE INGENIERÍA ELECTRÓNICA**

TUNJA

2019

**TESIS CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MAGNÉTICA DEL
MULTIFERROICO $Bi_{0.96}Sm_{0.04}FeO_3$ y $Bi_{0.93}Sm_{0.07}FeO_3$**

**Trabajo de grado en la modalidad
“Monografía” con el objetivo de obtener el Título de
INGENIERO ELECTRÓNICO**

Directora:

**SULLY SEGURA PEÑA
M. Sc. Física**

Codirector:

**JOSÉ RICARDO CASALLAS GUTIÉRREZ
M.Sc. Electrónico**

**UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS
FACULTAD DE INGENIERÍA ELECTRÓNICA
TUNJA**

2019

**ESTE TRABAJO ES RESPONSABILIDAD ÚNICA Y
EXCLUSIVA DEL AUTOR**

Tunja, Julio de 2019

NOTA DE ACEPTACION

Firma del director del proyecto

Firma Codirector

Firma Jurado

Firma Jurado

DEDICATORIA

Esto funciona así. Coges un libro, saltas la dedicatoria y empiezas a leer el contenido, sin saber que este está dedicado a ti y a todo aquel que busca conocimiento en sus páginas, abiertas a un universo en introspección constante.

AGRADECIMIENTOS

Agradecimientos a esos amigos que me permitieron conocerlos e hicieron el recorrido por este camino más ameno, aquellos tutores que sienten pasión por enseñar y sepultan el tabú que permea el pequeño hilo entre maestro y amigo, pero sobre todo gracias a mi madre, preceptora durante mi vida y quien permitió que esto fuera posible.

Índice General

ÍNDICE DE TABLAS	X
ÍNDICE DE FIGURA	XI
ÍNDICE DE ECUACIONES.....	XV
ÍNDICE DE ANEXOS.....	XVI
ÍNDICE DE ABREVIACIONES.....	XVII
ÍNDICE DE SÍMBOLOS.....	XVIII
RESUMEN.....	XXII
ABSTRACT.....	XXIII
INTRODUCCION	1
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	5
OBJETIVOS	7
JUSTIFICACION	8
ANTECEDENTES.....	10
ORIGEN DE LA FERRITA DE BISMUTO	14
CAPITULO I: FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	18
1.1. Polarización y magnetización.....	19
1.1.1. Dipolos	21
1.1.2. Inducción de campos.....	22
1.2. Propiedades eléctricas.....	23
1.2.1. Materiales aisladores.....	24
1.2.1.1. Materiales para capacitores/dieléctricos.....	25
1.2.2. Materiales Conductores.....	26
1.2.3. Materiales Semiconductores	27
1.2.4. Cerámicas ferroeléctricas y la piezoelectricidad.....	28
1.3. Propiedades magnéticas.....	30
1.3.1. Diamagnetismo.....	32
1.3.2. Paramagnetismo	32
1.3.3. Ferromagnetismo.....	33

1.3.4. Antiferromagnetismo	34
1.3.5. Ferrimagnetismo.....	35
1.4. Multiferroicos y su origen	35
1.4.1. Requerimientos.....	36
1.5. Clasificación funcional de los materiales	37
1.6. Geometría cristalina.....	38
1.6.1. Celda unitaria	39
1.6.2. Redes de Bravais	40
1.6.3. Índices de Miller.....	43
1.6.4. Perovskita.....	44
CAPITULO II: TÉCNICAS EXPERIMENTALES	47
2.1. Síntesis del material.....	47
2.1.1. Síntesis del material por técnica de reacción de estado sólido.....	47
2.1.1.1. Secado y pesado	50
2.1.1.2. Macerado y prensado.....	52
2.1.1.3. Calcinación	54
2.1.1.4. Sinterización	54
2.2. Caracterización estructural por DRX	56
2.2.1. Difracción de rayos X	56
2.2.2. Ley de Bragg	57
2.2.3. Fuente de producción de rayos X.....	59
2.2.4. Difractómetros de rayos X	60
2.2.5. Detección de rayos X	61
2.2.6. Diagrama de difracción de rayos X.....	62
2.2.7. Aplicación de rayos X.....	64
2.3. Caracterización estructural por SEM.....	67
2.3.1. Funcionamiento del SEM.....	68
2.3.2. Módulos de Imagen SEM.....	69
2.3.3. Microanálisis	72
2.4. Determinación de las propiedades magnéticas y eléctricas mediante curvas de imantación	73

2.4.1. Técnicas de mediciones magnéticas.....	74
2.4.2. Dispositivo superconductor de interferencia cuántica SQUID	74
2.4.3. Medición DC	75
2.4.4. Susceptibilidad AC.....	76
CAPITULO III: RESULTADOS Y DISCUSION.....	77
3.1. Análisis estructural	77
3.1.1. Resultados refinamiento Rietveld	77
3.1.2. Resultados SEM	82
3.2. Análisis de respuesta magnética	85
3.2.1. Curvas de histéresis M-H	85
3.2.2. Curvas ZFC	88
CONCLUSIONES	90
RECOMENDACIONES	92
BIBLIOGRAFÍA.....	93
ANEXOS.....	108
PRODUCTOS.....	119

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1.</i> Resistividades para diferentes materiales a 20 C°.	25
<i>Tabla 2.</i> Clasificación de los materiales según su aplicabilidad.....	37
<i>Tabla 3.</i> Redes de Bravais y tipos de celdas unitarias.	41
<i>Tabla 4.</i> Redes cristalográficas de Bravais. Fuente de imágenes: Autor.....	42
<i>Tabla 5.</i> Variables que afectan la sinterización y la estructura.....	49
<i>Tabla 6.</i> Cálculo del peso atómico para el sistema $\text{Bi1} - \text{XSmXFeO3}$ con $X = 0.04$	51
<i>Tabla 7.</i> Cálculo de la cantidad de óxidos a usar para la muestra $X = 0.04$	51
<i>Tabla 8.</i> Cálculo del peso atómico para el sistema $\text{Bi1} - \text{XSmXFeO3}$ con $X = 0.07$	52
<i>Tabla 9.</i> Cálculo de la cantidad de óxidos a usar para la muestra $X = 0.07$	52
<i>Tabla 10.</i> Parámetros de red atómica del refinamiento Rietveld obtenido.....	81
<i>Tabla 11.</i> Posiciones atómicas del refinamiento de Rietveld obtenido.	81
<i>Tabla 12.</i> Resultados de las pruebas de magnetización para el sistema $\text{Bi}_{1-X}\text{Sm}_X\text{FeO}_3$ ($X = 0,04$ y $0,07$) a temperaturas de 50 K y 300 K.	87
<i>Tabla 13.</i> Elementos mínimos de simetría para cada celda unidad.	111
<i>Tabla 14.</i> Descripción de diversos parámetros para distintas capas y subcapas electrónicas. ...	113

ÍNDICE DE FIGURA

<i>Figura 1.</i> Diagrama composicional de las fases del BiFeO_3 . Fuente: (Catalan & Scott, 2009).	15
<i>Figura 2.</i> Correlación directa del crecimiento de la magnetización remanente en BiFeO_3 con la cantidad de fases parasitarias de $\text{g-Fe}_2\text{O}_3$. Fuente: (Catalan & Scott, 2009).	16
<i>Figura 3.</i> Monopolo eléctrico positivo (izquierdo) y magnético norte (derecha). Fuente: Autor.	20
<i>Figura 4.</i> Monopolo eléctrico negativo (izquierdo) y magnético sur (derecha). Fuente: Autor.	21
<i>Figura 5.</i> Dipolo magnético. Fuente: Autor.	22
<i>Figura 6.</i> Dipolo eléctrico. Fuente: Autor.	22
<i>Figura 7.</i> Diferencia de potencia entre la banda de conducción y la banda de valencia de un aislante. Fuente: Autor.	24
<i>Figura 8.</i> Dieléctrico bajo el efecto de un campo eléctrico externo. Fuente: Autor.	26
<i>Figura 9.</i> Diferencia de potencia entre la banda de conducción y la banda de valencia de un conductor. Fuente: Autor.	27
<i>Figura 10.</i> Diferencia de potencia entre la banda de conducción y la banda de valencia de un semiconductor. Fuente: Autor.	27
<i>Figura 11.</i> Semiconductor intrínseco de silicio (A), Semiconductor extrínseco de silicio dopado con fosforo (B). Fuente: Autor.	28
<i>Figura 12.</i> Histéresis eléctrica. Fuente: Autor.	29
<i>Figura 13.</i> Efecto de compresión, estiramiento y relajación sobre un piezoeléctrico. Fuente: Autor.	30
<i>Figura 14.</i> Dependencia de la orientación del campo magnético generado, por el movimiento de carga, del spin en un electrón. Fuente: Autor.	31
<i>Figura 15.</i> Efecto de un campo magnético externo sobre un material diamagnético. Fuente: Autor.	32
<i>Figura 16.</i> Efecto de un campo magnético externo sobre un material paramagnético. Fuente: Autor.	33
<i>Figura 17.</i> Histéresis magnética. Fuente: Autor.	33
<i>Figura 18.</i> Efecto de un campo magnético externo sobre un material ferromagnético. Fuente: Autor.	34

<i>Figura 19.</i> Efecto de un campo magnético externo sobre un material antiferromagnético. Fuente: Autor.	35
<i>Figura 20.</i> Efecto de un campo magnético externo sobre un material ferromagnético. Fuente: Autor.	35
<i>Figura 21.</i> Arreglo de una estructura cristalina. Fuente: Autor.....	39
<i>Figura 22.</i> Celda unitaria. Autor.....	40
<i>Figura 23.</i> Ejemplos de índices de Miller con origen en el punto indicado por los vectores a, b y c. Fuente: Autor.	44
<i>Figura 24.</i> Estructura de un material tipo Perovskita. Fuente: (Guennam, 2005).....	46
<i>Figura 25.</i> Cambio en el tamaño y la densidad de grano según la variación de γ y A. Fuente: Autor.	49
<i>Figura 26.</i> Diagrama de proceso del método de reacción de estado sólido. Fuente: Autor.	50
<i>Figura 27.</i> Ejemplo de las características de grano en una imagen SEM. Fuente: (Callister & Rethwisch, Materials Science and Engineering An Introduction, 2009).....	53
<i>Figura 28.</i> Pre-Calcinación para el sistema Bi1 – XSmXFeO3. Fuente: Autor.	54
<i>Figura 29.</i> Calcinación para el sistema Bi1 – XSmXFeO3. Fuente: Autor.....	56
<i>Figura 30.</i> Ley de Bragg para un ángulo θ . Fuente: Autor.	59
<i>Figura 31.</i> Parámetros que influyen en una imagen SEM. Fuente: Autor.	70
<i>Figura 32.</i> SEM de esponja con microbios con una variación de d_p a 5 nm, 10 nm y 20 nm de izquierda a derecha respectivamente. Fuente: (Microscopy, 2019).....	70
<i>Figura 33.</i> SEM de piojo humano con una variación de i_p a baja corriente y a alta corriente de izquierda a derecha respectivamente. Fuente: (Microscopy, 2019).....	71
<i>Figura 34.</i> SEM de escama de mariposa azul con una variación de α_p a un ángulo bueno, medio y malo de izquierda a derecha respectivamente. Fuente: (Microscopy, 2019).....	71
<i>Figura 35.</i> SEM de cabello humano masculino rojo con una variación de V_o a 5 Kv, 10 Kv y 20 Kv de izquierda a derecha respectivamente. Fuente: (Microscopy, 2019).....	72
<i>Figura 36.</i> Referencia del equipo usado por la Universidad Nacional de Colombia, para el análisis de las muestras. Fuente: (Nanoanalysis, 2019).....	73
<i>Figura 37.</i> Comparación entre los DRX del sistema Bi _{1-x} Sm _x .FeO ₃ para (X = 0,04 y 0,07) (a), picos entre las posiciones 31-33 (b), picos entre las posiciones 38-41 (c), picos entre las posiciones 44-47 (d) y picos entre las posiciones 56-59 (e). Fuente: Autor.....	79

<i>Figura 38.</i> Refinamiento Rietveld para $\text{Bi}_{0.93}\text{Sm}_{0.07}\text{FeO}_3$. Fuente: Autor	80
<i>Figura 39.</i> Refinamiento Rietveld para $\text{Bi}_{0.96}\text{Sm}_{0.04}\text{FeO}_3$. Fuente: Autor.	80
<i>Figura 40.</i> SEM de muestra de BiFeO_3 pura. Fuente: (Lahmar, et al., 2011).	83
<i>Figura 41.</i> En las imágenes A, B y C se visualizan los SEM para $\text{Bi}_{0.96}\text{Sm}_{0.04}\text{FeO}_3$ con aumento X 3000, X 5000 y X 10000 respectivamente, y las imágenes D, E y F se visualiza los SEM para $\text{Bi}_{0.93}\text{Sm}_{0.07}\text{FeO}_3$ con aumento X 3000, X 5000 y X 10000 respectivamente. Fuente: Autor.	83
<i>Figura 42.</i> SEM con cuadrícula para $\text{Bi}_{0.96}\text{Sm}_{0.04}\text{FeO}_3$. Fuente: Autor.	83
<i>Figura 43.</i> SEM con cuadrícula para $\text{Bi}_{0.93}\text{Sm}_{0.07}\text{FeO}_3$. Fuente: Autor.	83
<i>Figura 44.</i> Grafica de la tendencia de tamaño de grano para $\text{Bi}_{0.96}\text{Sm}_{0.04}\text{FeO}_3$. Fuente: Autor. ..	84
<i>Figura 45.</i> Grafica de la tendencia de tamaño de grano para $\text{Bi}_{0.93}\text{Sm}_{0.07}\text{FeO}_3$. Fuente: Autor. ..	84
<i>Figura 46.</i> Grafica de histéresis magnética para una muestra de BiFeO_3 pura. Fuente: (Jiang, Nan, Wang, Liu, & Shen, 2008).	86
<i>Figura 47.</i> Grafica de histéresis magnética para una ferrita. Fuente: (Suzuki, et al., 1996).	86
<i>Figura 48.</i> Grafica de histéresis magnética para la muestra $\text{Bi}_{0.96}\text{Sm}_{0.04}\text{FeO}_3$, para 50 K (línea negra) y 300 K (línea roja). Fuente: Autor.	87
<i>Figura 49.</i> Grafica de histéresis magnética para la muestra $\text{Bi}_{0.93}\text{Sm}_{0.07}\text{FeO}_3$, para 50 K (línea negra) y 300 K (línea roja). Fuente: Autor.	87
<i>Figura 50.</i> Grafica ZFC y FC de una cerámica de BiFeO_3 puro. Fuente: (Ramachandran & Rao, 2009).	89
<i>Figura 51.</i> Grafica ZFC para la muestra $\text{Bi}_{0.96}\text{Sm}_{0.04}\text{FeO}_3$. Fuente: Autor.	89
<i>Figura 52.</i> Grafica ZFC para la muestra $\text{Bi}_{0.93}\text{Sm}_{0.07}\text{FeO}_3$. Fuente: Autor.	89
<i>Figura 53.</i> Simetría reflectiva o plano simétrico (σ). Fuente: Autor.	109
<i>Figura 54.</i> Simetría rotacional (C), posición inicial. Fuente: Autor.	109
<i>Figura 55.</i> Simetría rotacional (C), luego de un giro de 120° . Fuente: Autor.	109
<i>Figura 56.</i> Simetría de centro de inversión (i), posición inicial. Fuente: Autor.	110
<i>Figura 57.</i> Simetría de centro de inversión (i), luego de aplicar un espejo en el eje horizontal y en el vertical (no posee simetría de centro de inversión). Fuente: Autor.	110
<i>Figura 58.</i> Simetría de centro de inversión (i), posición inicial. Fuente: Autor.	110
<i>Figura 59.</i> Simetría de centro de inversión (i), luego de aplicar un espejo en el eje horizontal y en el vertical (si posee simetría de centro de inversión). Autor.	110

<i>Figura 60.</i> Compensación energética de un átomo, luego de perder un electrón, por medio de liberación de energía de rayos X (derecha) y mediante Auger (izquierda). Fuente: Autor.	115
<i>Figura 61.</i> Grafica del rendimiento de fluorescencia en función del número atómico. Fuente: Autor.	116
<i>Figura 62.</i> Grafica de potencial de excitación en función del número atómico.....	116
<i>Figura 63.</i> Certificado artículo de evento “4th IMRMPT”.	119
<i>Figura 64.</i> Certificado participación “4th IMRMPT”.	120
<i>Figura 65.</i> Certificado “III Encuentro de Ciencia, Mujer y Tecnología”.....	120
<i>Figura 66.</i> Certificado “Segundo Simposio Internacional de Ingeniería y Desarrollo de Nuevas Tecnologías”.	121
<i>Figura 67.</i> Certificado “Encuentro Regional de Semilleros de Investigación”.....	121
<i>Figura 68.</i> Certificado “Cuarto Congreso Internacional de Instrumentación, Control y Telecomunicaciones y Primer Congreso Internacional de Diseño, Fabricación y Nuevos Materiales”.....	122

ÍNDICE DE ECUACIONES

<i>Ecuación 1.</i> Ecuación química de la descomposición de 2BiFeO_3	14
<i>Ecuación 2.</i> Fuerza magnética.	20
<i>Ecuación 3.</i> Fuerza eléctrica.	21
<i>Ecuación 4.</i> Intensidad de campo magnético.	22
<i>Ecuación 5.</i> Intensidad de campo eléctrico.	22
<i>Ecuación 6.</i> Inducción magnética según CGS.	24
<i>Ecuación 7.</i> Inducción magnética según SI.	23
<i>Ecuación 8.</i> Flujo eléctrico.	24
<i>Ecuación 9.</i> Resistencia eléctrica.	24
<i>Ecuación 10.</i> Relación entre la variación de γ y la variación de A.	49
<i>Ecuación 11.</i> Crecimiento de la relación entre el radio del cuello y el de las esferas.	56
<i>Ecuación 12.</i> Ley de Bragg.	58
<i>Ecuación 13.</i> Condición de un rayo difractado a un ángulo 2Θ	59
<i>Ecuación 14.</i> Ley de Bragg cuando λ es muy pequeña.	59
<i>Ecuación 15.</i> Factor de Lorentz.	64
<i>Ecuación 16.</i> Factor de Temperatura.	64
<i>Ecuación 17.</i> Intensidad final.	65
<i>Ecuación 18.</i> Método de difracción-absorción.	66
<i>Ecuación 19.</i> Método de la adición estándar.	66
<i>Ecuación 20.</i> Método del estándar interno.	67
<i>Ecuación 21.</i> Método del estándar interno para c_j	67
<i>Ecuación 22.</i> Método de Rietveld.	67
<i>Ecuación 23.</i> Rendimiento de Fluorescencia.	115
<i>Ecuación 24.</i> Energía característica.	117

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo 1 Relaciones de Simetría	108
Anexo 2 Capas Electrónicas	112
Anexo 3 Características de la Producción de Rayos X en el SEM.....	114
Anexo 4 Rendimiento de Fluorescencia	115
Anexo 5 Ley de Mosley	116
Anexo 6 Familias de Líneas Características	117

ÍNDICE DE ABREVIACIONES

AC	Alternating Current
AFGM	Alternating Field Gradient Magnetometer
CGS	Sistema Cegesimal de Unidades
DRX	Difracción de Rayos X
GFM	Grupo de investigación de Física de Materiales
GPS	Global Positioning System
GSEC	Grupo de investigación de Superficies, Electroquímica y Corrosión
IMRMPT	International Meeting for Researchers in Materials and Plasma Technology
IoT	Internet of Things
ITO	Indium Tin Oxide
MBV	Magnetómetro de Bobinas Vibrantes
MEB	Microscopia Electrónica de Barrido
MeRam	Magnetoelectric Random Access Memory
MMV	Magnetómetro de Muestra Vibrante
OCC	Occupancy
RT	Room Temperature
SEM	Scanning Electron Microscopy
SI	Sistema Internacional de Unidades
SQUID	Superconducting Quantum Interference Devices
UPTC	Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia
USSR	Union of Soviet Socialist Republics
XRD	X Ray Diffraction
YAG	Yttrium Aluminum Garnet
ZFC	Zero Field Cooled

ÍNDICE DE SÍMBOLOS

Al	Aluminio
As	Arsénico
B	Densidad de Flujo Magnético
Ba	Bario
Bi	Bismuto
B _R	Magnetización Remanente
cm	Centímetros
°C	Grado Celsius
C	Coulomb (unidad) / Carbono (elemento) / Centrado en la Base
Ca	Calcio
Cd	Cadmio
Co	Cobalto
Cr	Cromo
Cu	Cobre
d	Distancia
d _p	Tamaño del Haz de Electrones
D	Densidad de Flujo Eléctrico
emu	Electric Multiple Unit
eV	Electronvoltio
E	Campo Eléctrico
E _C	Campo Eléctrico Coercitivo
E _{ext}	Campo Eléctrico Externo
Eu	Europio
F	Centrado en la Cara

Fe	Hierro / Fuerza eléctrica
Fm	Fuerza magnética
Ga	Galio
Gd	Gadolinio
Ge	Germanio
H	Campo Magnético
Hc	Campo Magnético Coercitivo
Hz	Hercio
i_p	Corriente de Haz de Electrones
I	Centrado en el Cuerpo
K	Kelvin
l	longitud
La	Lantano
Li	Litio
m	Metro
M	Magnetización
Mg	Magnesio
Mn	Manganeso
M_R	Magnetización Remanente
N	Nitrógeno
Nd	Neodimio
Ni	Níquel
ohm	Resistencia Eléctrica
O	Oxigeno
Oe	Oersted

p	Polo
pa	Pascal
P	Polarización / Fosforo (elemento) / Simple
Pb	Plomo
P _R	Polarización Remanente
P _S	Polarización de Saturación
Pt	Platino
PZT	Titanato-Zirconato de Plomo
q	Carga
r	Radio
R	Simple / Refinamiento Rietveld
S	Sección Transversal
Si	Silicio
Sm	Samario
T	Temperatura
Ta	Tántalo
T _C	Temperatura de Curie
TM	Marca Registrada
T _N	Temperatura de Néel
Ti	Titanio
U	Uranio
V	Voltio
W	Wolframio
Y	Itrio
Zn	Zinc

Zr	Circonio
α_p	Angulo de Convergencia del Haz de Electrones
ϵ	Permeabilidad Eléctrica
ρ	Resistividad del Material
λ	Longitud de Onda
ω	Rendimiento de Fluorescencia
ΔE	Diferencia de Potencia

RESUMEN

Este trabajo reporta la síntesis y caracterización de los sistemas $Bi_{0.96}Sm_{0.04}FeO_3$ y $Bi_{0.93}Sm_{0.07}FeO_3$, obtenidos por el método de reacción de estado sólido. Los óxidos obtenidos se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), refinamiento Rietveld y medidas de magnetización en función del campo magnético aplicado y la temperatura.

La caracterización estructural por DRX y refinamiento Rietveld permitió la identificación de este material, el cual posee estructuras tipo perovskita romboédral con grupo espacial $R3c$. La caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB) permitió determinar que los sólidos sintetizados presentan una microestructura homogénea. Las curvas de magnetización en función del campo magnético externo se trabajaron en el rango de 500 y 1000 Oe se midieron a temperaturas de 50 y 300 K, los sólidos sintetizados exhibieron un comportamiento ferromagnético, con aumento de la magnetización remanente (M_R), el campo coercitivo (H_C) y la susceptibilidad magnética cuando se aumenta la concentración de Samario.

Las características estructurales y magnéticas que se generan en los sólidos obtenidos hacen a estos materiales de gran interés como componentes multiferroicos.

ABSTRACT

This work reports synthesis and characterization of the systems $Bi_{0.96}Sm_{0.04}FeO_3$ and $Bi_{0.93}Sm_{0.07}FeO_3$, produced by the solid-state reaction method. The oxides obtained was characterized by X ray diffraction (XRD), Rietveld refinement and magnetization measures in function of the magnetic field applied and temperature.

The structural characterization by Rietveld refinement and XRD allow identification perovskite type structure on all the materials with rhombohedral crystalline system and R3c space group. The characterization by scanning electron microscope (SEM) allow determinate that the sintered solids present a homogenous microstructure. The magnetization curves in function of magnetic field applied between 50 and 300 K and in function of the temperature between 500 and 1000 Oe of the sintered solids exhibited a ferromagnetic behavior, with a rise of the permanent magnetization (M_R), the coercive field (H_C) and the magnetic susceptibility when the samarium concentration rise up.

The structural and magnetic characteristic that are generated in the obtained solids make these materials to big interest as multiferroic components.

INTRODUCCION

Los dispositivos electrónicos juegan un papel importante en la vida diaria de las personas, estando presentes a cada instante para facilitar prácticamente todas las tareas en las que se ven envueltos a lo largo de cualquier jornada; tareas en campos como las comunicaciones en donde se encuentran los celulares, en transportes guiados por GPS, en edificios inteligentes (domótica e inmótica), en la medicina con los multiparamétricos, etcétera. Este es el motivo por el cual hay una alta demanda en la rápida evolución de estos sistemas, produciendo cada día dispositivos más pequeños, más eficientes, asequibles y multifuncionales (Featherstone & Burrows, 1996; Kim, 2006).

Existen materiales que se les conoce como multiferroicos, lo interesante de estos es que poseen un fuerte acoplamiento magnetoeléctrico, es decir, tienen la posibilidad de controlar carga aplicando campos magnéticos y de controlar el spin aplicando voltajes; los dispositivos convencionales funcionan así: si se quiere controlar la carga se cambia el voltaje y si se quiere cambiar las propiedades magnéticas del material basta con modificar o aplicar un campo magnético; las propiedades eléctricas no alteran las propiedades magnéticas, no existe un acople, lo que limita la funcionalidad del material. Es interesante encontrar compuestos multiferroicos con presencia de dos o más órdenes férricos (por ejemplo, ferromagnetismo y ferroelectricidad). En estos compuestos los órdenes están acoplados y es posible modular las propiedades eléctricas por aplicación de campos magnéticos y viceversa. Este tipo de materiales resultan muy atractivos, por sus posibles aplicaciones tecnológicas en: sensores magnetoeléctricos, conversión de energía, dispositivos usados en espintrónica, en transistores de efecto campo, conmutación eléctrica, nanoelectrónica, memorias de acceso aleatorio magnetoeléctricas (MeRam) y otros tipos de sensores (Sauceda, 2014).

Durante los últimos años los materiales que más han llamado la atención son aquellos que permiten realizar procesos de almacenamiento de información; donde los materiales con mejor potencial son los materiales ferroeléctricos, ya que, mantienen un estado de polarización eléctrica sin la necesidad de estar inmersos en un campo eléctrico externo (Minh, Loi, Dúc, & Quoc Trinh, 2016; Auciello, Scott, & Ramesh, 1998; Scott, 2013). Dentro de estos materiales la ferrita de bismuto BiFeO_3 tiene un notable interés, puesto que, varios estudios muestran sus posibles aplicaciones en dispositivos con múltiples estados de memoria, sensores y espintrónica (Kuibo, et al., 2010; Wang J. , 2016; Shi, Yang, & Guo, 2016; Richy, et al., 2015; Bogusz, et al., 2013; Acevedo Salas & Valenzuela, 2015; Prashanthi, Mandal, Duttagupta, Pinto, & Palkar, 2011; Bogle, et al., 2016; Tong, Chen, Jin, & Cheng, 2017). Las ventajas del BiFeO_3 sobre otros materiales son un alta de temperatura de transición ferroeléctrica (Temperatura de Curie) la cual está alrededor de $T_C = 1083 \text{ K}$ y tiene una alta temperatura antiferromagnética (Temperatura de Neel) la cual está alrededor de $T_N = 643 \text{ K}$, lo que lo pone realmente por encima de su temperatura ambiente (RT) haciéndolo viable para aplicaciones prácticas. Este material no solo es interesante por sus propiedades multiferroicas, este no tiene plomo en su estructura y por lo tanto es un candidato para reemplazar las PZT (cerámicas piezoeléctricas) tradicionales por cerámicas que contienen plomo (Catalan & Scott, 2009; Mazumder, Sujatha Devi, Bhattacharya, Choudhury, & Sen, 2007).

La tesis que se presenta a continuación consistió en realizar la síntesis y caracterización del material BiFeO_3 , dopado con samario (Sm) en las concentraciones $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.04$ y 0.07), con el fin de establecer cuál fue la influencia de la tierra rara del samario dentro de la estructura cristalina. El método usado fue reacción de estado sólido como uno de los métodos más convencionales y eficaces en la obtención de este tipo de materiales, debido a que nos permite

sintetizar cerámicas policristalinas con un altísimo grado de pureza (más que otros métodos como sol-gel o electroquímica). Al unísono en el tiempo del sinterizado por reacción de estado sólido de la muestra, se hace la predicción de la estructura cristalina mediante un software que simula el difractograma teórico o difractograma ideal de la muestra y se compara con el experimental. Para analizar la composición final de la muestra y corroborar las fases, se utilizó refinamiento, la difracción de rayos X (DRX) se realizó en la Universidad Andes, en conjunto con un análisis de imágenes por microscopio electrónico de barrido (SEM) se realizó en la Universidad Nacional. El trabajo concluye al caracterizar estructuralmente las muestras de ferrita de bismuto dopada con samario mediante un refinamiento Rietveld con los resultados de los DRX y un análisis de las imágenes proporcionadas por el SEM, además de caracterizar magnéticamente las muestras mediante el análisis de los resultados de histéresis M-H y curvas ZFC.

Este trabajo estará dividido en los siguientes capítulos. En el capítulo primero se aborda la teoría básica para poder explicar los materiales multiferroicos, se hace una corta descripción de los materiales dieléctricos y la polarización eléctrica, además de que y cuáles son los fenómenos ferroeléctricos y ferromagnéticos. El segundo capítulo presenta el proceso experimental realizado para la obtención del material a través del método de reacción en estado sólido; así mismo se realiza una breve descripción de las diferentes técnicas y método de análisis utilizados para identificar las características estructurales, morfológicas y magnéticas en cada uno de los materiales sinterizados, y se describen las técnicas de caracterización por SEM y DRX.

El tercer capítulo reúne los resultados obtenidos; análisis estructurales a través de la difracción de Rayos X, el análisis morfológico mediante la Microscopía Electrónica de Barrido y las características ferroeléctricas por medio de curvas de histéresis eléctrica. Seguido del tercer

capítulo, se encuentran las conclusiones deducidas a partir de los resultados obtenidos y de las discusiones presentadas al analizar cada una de las secciones del capítulo de resultados.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En los últimos años se ha estado investigando un nuevo material multiferroico que prometer ser multifuncional, es la ferrita de bismuto (BiFeO_3), la distribución asimétrica de sus aniones y cationes al interior de su estructura cristalina hace que este material exhiba tanto propiedades ferromagnéticas como ferroeléctricas, que bajo diferentes tratamientos se pueden ampliar y modificar las propiedades de estos materiales introduciendo a la estructura cristalina elementos de tierras raras, ya que poseen mayores o menores radios atómicos.

El BiFeO_3 tiene tres grandes problemas: según el proceso de síntesis, casi siempre no se obtiene puro debido al estado metaestable del BiFeO_3 , el otro problema encontrado es la disminución de la densidad al momento de obtener las pastillas y por último la gran corriente de drenaje y las dificultades para lograr la magnetización neta ya que el orden magnético de estos materiales es de tipo antiferromagnético, esto limita la aplicación de este material en varios dispositivos (Godara, Agarwal, Neetu, & Sanghi, 2015).

Sin embargo, para mejorar las propiedades magnéticas, varios estudios sugieren que para mejorar estos problemas se puede aplicar grandes campos magnéticos o dopar el material con tierras raras (Yuan & Wing Or, 2006; Khomchenko, et al., 2010; Khomchenko, y otros, 2008; Perejón Pazo, 2012; Chakrabarti, Das, Sarkar, & De, 2011), ocupando el lugar del Bi en el compuesto, favoreciendo el magnetismo y la estabilidad de estructuras ferroeléctricas distorsionada, los estudios muestran que si existe un mejoramiento con la introducción de lantánidos como La^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , etcétera (Hernández Navarro, 2012). Actualmente, hay pocos estudios donde se reporte dopaje de este material con samario (Sm), es

por ello que esta investigación está basada en la síntesis y la caracterización sistema $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ con dopaje de ($X = 0.04$ y 0.07).

Esta propuesta de grado plantea la siguiente pregunta: **¿Cómo pueden cambiar las propiedades estructurales, magnéticas, entre otras, al introducir un elemento del grupo de las tierras raras, de radio iónico similar como al Bi al compuesto ferrita de bismuto ($BiFeO_3$)?**

OBJETIVOS

a) OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar estructural y magnéticamente el compuesto $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ ($x = 0.04$ y 0.07) producido por la técnica de reacción de estado sólido.

b) OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar las muestras de $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ ($x = 0.04$ y 0.07) por la técnica reacción de estado sólido.
- Caracterizar estructuralmente por difracción de Rayos X y realizar el refinamiento Rietveld.
- Caracterizar magnéticamente por curvas M-H.
- Clasificar las propiedades aptas para aplicación en diseño de sensores con capacidad multifuncional.

JUSTIFICACION

En la actualidad se encuentran cada vez más avances en el campo de la tecnología, no sólo en niveles macros, sino en la obtención de herramientas más inteligentes que apoyen el trabajo diario. Un claro ejemplo de lo mencionado son los avances hacia el IoT o "Internet de las cosas", el cual describe un mundo donde todo dispositivo esté conectado a la nube, con el único fin de tener pleno control de ellos donde sea y cuando sea, pero, no solo de parte de los humanos, también de otros dispositivos como si de usuarios se trataran; gracias a esta idea hoy por hoy se pueden ver cafeteras, lavadoras, neveras, televisores e incluso bombillos, que requieren de conexión a internet, dando la comodidad de poder saber que alimentos hacen falta en la nevera, por ejemplo, mientras se está en el trabajo y comprar suministros de regreso al hogar (Brau, 2003). Sin embargo, todo esto trae consigo un manejo de datos colosal y, ¿dónde almacenar todo esto? Esta pregunta cobra un sentido preocupante si se observa que se está llegando al límite de la miniaturización (Keyes, 1988), es acá donde entra el estudio de nuevo materiales para concentrarse en reinventar los componentes de los dispositivos almacenadores, en vez de su miniaturización.

La ferrita de bismuto (BiFeO_3) es un material policristalino que ha sido estudiado e informado ampliamente desde su primer reporte en Rusia. A pesar de toda esta literatura, se hace hincapié en los estudios realizados por el grupo de investigación de Superficies, Electroquímica y Corrosión (GSEC) y el grupo de investigación de Física de Materiales (GFM) de la Universidad Pedagógica y Tecnología de Colombia (UPTC) sede Tunja, puesto que, este trabajo de investigación es derivado de un compendio otros trabajos de dopajes con esta misma perovskita, dando diferentes composiciones químicas y contribuciones previas. El presente proyecto difiere de los demás, en vista de que, la tierra rara usada para el estudio de la influencia de la misma en sus propiedades, es el samario (Sm), en concentraciones ($X = 0.04$ y 0.07). El samario ha sido utilizado, dado que,

se han reportado resultados alentadores en el uso de tierras raras para el dopaje con el BiFeO_3 y, además, el samario posee un radio iónico favorable para con los elementos que componen la perovskita.

De esta manera, el objetivo de este proyecto es la sinterización de dos muestras del sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ a concentraciones de samario de ($X = 0.04$ y 0.07), mediante el método de reacción de estado sólido, para su posterior caracterización estructural y magnética, aportando de esta manera al conocimiento en el campo de la investigación de nuevos materiales.

ANTECEDENTES

La ferrita de bismuto es un material que ha tenido un amplio estudio a nivel internacional, sobre todo en Rusia donde el grupo de Smolensky y Agronvskaya (Smolenskii & Agronovskaya, Dielectric Polarization and Losses of Some Complex Compounds (in Russian), 1958) se presume que fue pionero en este material, publicando sus primeros estudios en la revista Fizika Tverdogo Tela para la Academia de Ciencias de la U.S.S.R. revista la cual ofrecía resultados en avances teóricos y experimentales para investigaciones en el campo de la física de semiconductores, dieléctricos y en aplicaciones físicas relacionadas, actualmente se pueden encontrar sus publicaciones en su versión en inglés “Physics—Solid State” (Smolenskii & Agronovskaya, Soviet Physics-Solid State, 1959). Desde entonces se vieron varios estudios similares en la U.S.S.R. como los realizados por Zaslavsky en 1960 donde estudia la estructura del BiFeO_3 como antiferromagnético, mostrando una celda romboédrica tipo perovskita (Zaslavsky & Tutov, 1960), los estudios de Zhdanov en 1962 sobre la detección neutronografica del ordenamiento magnético en un Ferroeléctrico BiFeO_3 determinando el número cuántico de spin efectivo (Ozerov, Zhdanov, & Kiseleb, 1962) o la investigación sobre la difracción electrónica de la estructura cristalina del BiFeO_3 por Tomashpolsky en 1963 donde se habla sobre una asignación no simetría céntrica $R3m$, además de ubicarlo en el grupo espacial de los piezoeléctricos, los cuales no lo excluye de sus propiedades ferroeléctricas (Tomashpol'skii, Venevtsev, & Zhdanov, 1963).

En los últimos años se han dado grandes pasos en la incursión del potencial oculto de la ferrita de bismuto, experimentando con ella de diferentes formas. Muchas perovskitas presentan un ancho de banda prohibida considerablemente grande, lo que las hacen inviables para ser un material usado en dispositivos que aprovechen el efecto fotovoltaico, pero el BiFeO_3 ha demostrado ser un buen material alternativo para ser usado en la fabricación de dispositivos con pequeñas capas

fotovoltaicas, ya que presenta una gran saturación de polarización que está alrededor de los $90\mu\text{C}/\text{cm}^2$ y una banda prohibida más pequeña que muchas perovskitas que está alrededor de 2.67eV (Yang, et al., 2009).

Se ha dopado la ferrita de bismuto para mejorar sus propiedades y/o evocar nuevas para ahondar en otras aplicaciones. El estudio de la conducción en la modulación eléctrica en películas multiferroicas de BiFeO_3 dopándolas con iones divalentes de calcio, demostró que se puede realizar una transición conductor-aislador al aplicarle un campo eléctrico que “barre” las vacantes de oxígeno de permanentemente en el dispositivo, induciendo así la conducción en las películas dopadas con calcio (Yang, et al., 2009). Se ha mejorado su estabilidad estructural dopándolo con CaTiO_3 , haciendo que pase de una simetría $R3c$ a $Pbnm$ y haciendo que adquiriera una magnetización macroscópica debido a la sustitución de Fe^{3+} en algunas ocasiones por Ti^{4+} , lo que destruye su estructura anterior (Wang, Wang, Liu, & Chen, 2011), algo similar ocurre en el dopaje con Gd sintetizándolo mediante la técnica sol-gel donde se produjo un cambio gradual de una estructura romboédrica a ortorrómbica, además, de un aumento de la magnetización entre más se disminuye el tamaño del grano y aumenta la concentración de Gd (Lotey & Verma, 2012).

Hoy día se siguen explorando todas las posibilidades que ofrece este material, con la diferencia de ser investigaciones más especializadas guiadas a mejorar las propiedades propias existentes en el BiFeO_3 dopándolo con diversos elementos/compuestos. En la sustitución estratégica en cerámicas de $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ realizado por el grupo de Calisir, Amirov, Kleppe y Hall, se vio un limitado cambio en el comportamiento ferroeléctrico debido al mismo carácter ferroeléctrico relajante y una transformación de fase pseudocúbica a una romboédrica (Calisir, Amirov, Kleppe, & Hall, 2018). Estudios sobre la actividad fotovoltaica en BiFeO_3 dopado con ZnFe_2O_4 mostraron un aumento de magnetización de 0.28 a 1.8 emu al aumentar el dopaje al mismo tiempo que las

brechas de banda óptica disminuyeron al principio de 2.17 a 2.03 eV (Safizade, Masoudpanah, Hasheminasari, & Ghasemi, 2018). La fabricación de fotocatalizadores de BiFeO_3 dopado con C_3N_4 demostraron tener una actividad fotovoltaica considerablemente mejorada, con una mejora de alrededor de 1.4 veces que las muestras puras (Song, et al., 2018).

Sin embargo, no fue sino hasta finales del 2007 e inicios del 2008 que en Colombia el grupo de Caicedo, Zapata, Gómez y Prieto de la Universidad del Valle, fue probablemente el primero en investigar este material analizando el coeficiente magnetoelectrico en compuestos de BiFeO_3 registrando $\text{Bi}_2\text{O}_{2.75}$, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ y $\text{Bi}_{24}\text{Fe}_2\text{O}_{29}$ como fases menores de la sinterización, además, graficas del ciclo de histéresis magnética a temperatura ambiente (Caicedo, Zapata, Gómez, & Prieto, 2008). Este mismo grupo siguieron sacando resultados de investigación alrededor de la ferrita del bismuto, primero fabricando capas delgadas a una temperatura óptima para la deposición de 600 °C y posteriormente haciendo una caracterización estructural y magnética de las capas en estructuras capacitivas (Zapata, y otros, 2008), finalmente en ese año publicaron un nuevo estudio que se basaba en las propiedades eléctricas y magnéticas de pequeñas capas de los multiferroicos BiFeO_3 y YMnO_3 soportado por COLCIENCIAS presentando estructuras de perovskita distorsionada romboédricas y hexagonales, además de una histéresis ferroeléctrica no saturada y una histéresis ferromagnética saturada a temperatura ambiente (Zapata, et al., 2008).

Tuvieron que pasar siete años antes que el estudio sobre la ferrita de bismuto llegara a Tunja en el 2015 gracias a un proyecto en conjunto de la Universidad Antonio Nariño y de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia realizado por los investigadores Mejía Gómez, Supelano García, Palacio y Parra Vargas, donde produjeron BiFeO_3 dopado con Y mediante la técnica de reacción de estado sólido convencional para posteriormente caracterizar las muestras estructural y magnéticamente, dando como resultado respuestas magnéticas típicas de una muestra de BiFeO_3

aumentando ligeramente su histéresis a medida del porcentaje de Y (Mejía Gómez, Supelano García, Palacio, & Parra Vargas, 2014). Es así, como con este estudio, el grupo de física de materiales de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia continuó hasta hoy en día estudiando este material, ya sea independientemente o en conjunto con grupos investigativos de otras universidades como la Universidad Santo Tomás de Aquino Tunja, en el grupo líder en investigación de este material a nivel regional.

ORIGEN DE LA FERRITA DE BISMUTO

El grupo de Solenski en el Leningrado, fue el pionero en el estudio de ferrita de bismuto BiFeO_3 , sin embargo, encontraron que no podían sintetizar monocristales y en consecuencia las muestras cerámicas eran demasiado conductoras (ocasionado probablemente por las vacantes de oxígeno y las valencias mezcladas de Fe). Intentaron resolver este problema dopando el material con otros iones en ambos lados de latencia (A y B), pero no se obtuvieron dispositivos prácticos.

Comentarios del estudio general de la magneto-electricidad (Buschow & Boer, 2003) aparecieron en 1994 por Schmid y más recientemente por Fiebig y Eernstein. El estudio actual de la ferrita de bismuto fue estimulado principalmente en el 2003 por un estudio del grupo de Ramesh, el cual demostró que la ferrita de bismuto posee una gran polarización remanente inesperada. Monocristales sintetizados en Francia en el 2006 han confirmado el gran valor de la primera paralización observada en las películas, mostrando además que es intrínseca. De todos modos, el artículo de Science del 2003 ha demostrado ser enormemente estimulante, y ha inspirado tanto a la nueva física fundamental como las emocionantes aplicaciones a dispositivos. Algunas características de la ferrita de bismuto son:

➤ Descomposición e impurezas de fase: La ferrita de bismuto es usualmente preparada de partes iguales de óxido de bismuto y óxido de hierro, y bajo grandes temperaturas puede ser descompuesto devuelta en sus materiales iniciales, como se muestra en la Ecuación 1 y en el diagrama de fase ilustrado en la Figura 1.



Ecuación 1. Ecuación química de la descomposición de 2BiFeO_3 .

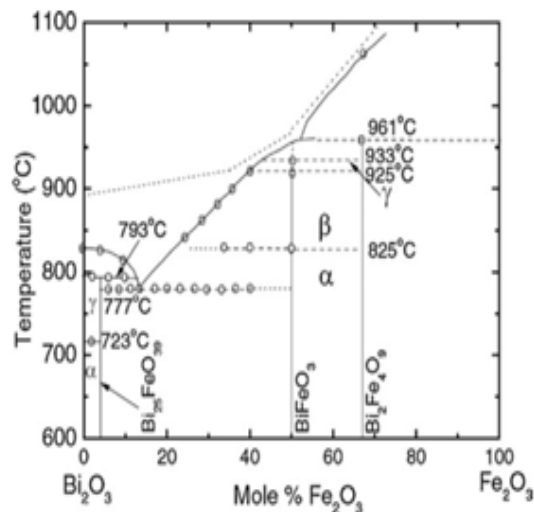


Figura 1. Diagrama composicional de las fases del BiFeO₃.
Fuente: (Catalan & Scott, 2009).

La ferrita de bismuto es muy propensa a mostrar fases parasitas que tienden al núcleo de los límites del grano e impurezas. Se ha argumentado que el BiFeO₃ es de hecho metaestable en el aire, con manchas de impurezas ópticamente visibles que aparecen muy por debajo de la temperatura de fusión. Las impurezas y las vacantes de oxígeno son importantes para capas delgadas, ya que, son conocidas por mejorar artificialmente la magnetización remanente, como se puede ver en la gráfica de la Figura 2.

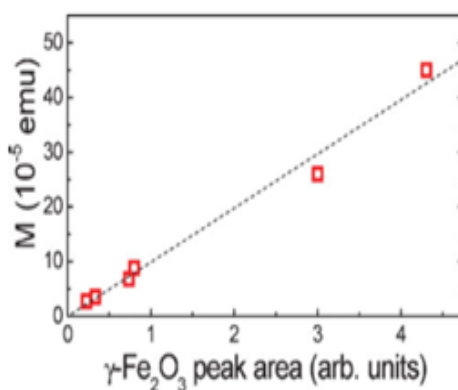


Figura 2. Correlación directa del crecimiento de la magnetización remanente en BiFeO₃ con la cantidad de fases parasitarias de γ -Fe₂O₃. Fuente: (Catalan & Scott, 2009).

➤ Estructura cristalina: A temperatura ambiente la fase del BiFeO_3 es clasificada como romboédrica (grupo puntual R3c) (Tablero, 2017).

➤ Simetría de las fases β y la alta temperatura γ : Aproximadamente a 825°C hay una transición de primer orden a una fase β de alta temperatura que es acompañada por un pico en la constante dieléctrica, esto ha sido asumido como una indicación de una transición ferroeléctrica-paraeléctrica, aunque estos picos dieléctricos también pueden ocurrir en transiciones ferroeléctrica-ferroeléctrica, como en la transición ortorrómbico-romboédrico en la arquetípica BaTiO_3 ferroeléctrica perovskita.

Una de las aplicaciones más investigadas en la ferrita de bismuto son las aplicaciones magnetoeléctricas y espintrónica. Creando memorias que pueden ser escritas usando un voltaje y leídas usando un campo magnético. Este método puede tener ciertas ventajas como lo son la implantación de un circuito sin partes móviles, un requerimiento de baja energía y los requerimientos de voltaje automáticamente bajan. Además, se ha descrito la posibilidad de usar sus propiedades tanto ferroeléctricas como ferromagnéticas para crear memorias de 4 estados lógicos (Sauceda, 2014).

Otros aplicativos de la ferrita de bismuto en el mundo de la ingeniería electrónica son los sensores piezoeléctricos, como pueden inferir sus propiedades piezoeléctricas, el coeficiente piezoeléctrico de ésta es bastante pequeño, pero su estado romboédrico sugiere que su mezcla con ferroeléctricos tetragonales produce un límite de fase morfotrópica, importante porque se piensa que estos límites de fase morfotrópica son la clave detrás grandes coeficientes piezoeléctricos. Otros usos se ven reportados en la radiación THz que este emite, lo que lo hace candidato para usos desde las telecomunicaciones a la seguridad (Catalan & Scott, 2009).

Otros reportes demuestran el uso de ferrita de bismuto como un buen material fotovoltaico para paneles solares de multicapas (Shirahata, Suzuki, & Oku, 2016; Moubeh, Rousseau, Colson, Artemenko, & Maglione, 2012; Tu, et al., 2015; Tu, et al., 2015).

CAPITULO I: FUNDAMENTOS TEÓRICOS

La ingeniería de los materiales es un campo interdisciplinario entre las ingenierías y las ciencias encargado de estudiar y manipular la composición y la estructura de diferentes materiales a través de su tamaño y las cantidades de cada componente del mismo para controlar sus propiedades, todo recurriendo a la síntesis y el procesamiento (Callister & Rethwisch, Ciencia e ingeniería de los Materiales, 2016). Es por ello que este capítulo se aborda de manera general diversas formas de clasificar los materiales a manera de introducción al análisis de la ferrita de bismuto, pudiendo dividir el presente capítulo en cuatro partes que servirán de apoyo para distinguir el BiFeO_3 y sus propiedades, de otros materiales cristalinos.

Los materiales poseen propiedades electrónicas, magnéticas y mecánicas que determinan la funcionalidad del mismo a nivel tecnológico, tal es el caso del silicio, uno de los materiales electrónicos más utilizados, ya que, al doparlos con diferentes elementos, este material cambia sus características eléctricas, las cuales poseen diversas aplicaciones en el campo de la ingeniería. Normalmente se usan materiales cristalinos, es decir, materiales que pueden ordenarse de tal manera que tienen un patrón que se repite en el espacio, formando así un sólido que tiene un orden de largo alcance (Smith & Hahemi, 2004). En la primera sección se tocan distintas propiedades que pueden poseer los materiales cristalinos, como lo son las propiedades magnéticas y eléctricas. Haciendo una breve compilación de los conceptos relacionados con los materiales ferroeléctricos y ferromagnéticos (entre otros), con sus respectivas curvas de susceptibilidad magnética y eléctrica como función de la temperatura, esto para dar paso a explicar los materiales multiferroicos. Posteriormente, en la segunda sección hay una clasificación según la función que puede desempeñar un material, explicada con la mayor brevedad posible.

Todo lo relacionado con la geometría cristalina es explicado en la tercera parte, desde cómo se conforman los materiales cristalinos con las celdas unitarias, hasta que caracteriza a los materiales tipo perovskita ABO_3 , esto con el fin de dar a entender cómo la estructura cristalina de un material puede influenciar en sus propiedades magnéticas y eléctricas. Hay que aclarar la diferencia entre los términos composición y estructura. El término composición hace referencia a la constitución química de un material. El término estructura hace referencia a la descripción de la disposición de los diferentes átomos en el arreglo (Groom, Bruno, Lightfoot, & Ward, 2016; Askeland, Fulay, & Wright, The Science and Engineering of Materials, 2006). Así es como en el un material como la ferrita de bismuto, se habla de la nomenclatura BiFeO_3 como su composición y de su estructura como tipo perovskita, cuya distribución atómica en la celda unidad ya se hablará más adelante.

Para finalizar, se hace un recorrido sobre la historia del BiFeO_3 , relatando cómo desde sus primeros estudios en la antigua Rusia de la U.S.S.R. llegó a ser estudiado en la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia (UPTC) e incluso en la Universidad Santo Tomás seccional Tunja. A continuación, se nombrará la clasificación de los materiales según sus propiedades funcionales, estructurales, eléctricas y magnéticas, así como la historia del BiFeO_3 .

1.1. POLARIZACIÓN Y MAGNETIZACIÓN

El estudio de los fenómenos magnéticos se remonta desde 1750, cuando Michell y Coulomb descubrieron la ley de interacción entre los polos magnéticos, hallando que la fuerza entre dos polos magnéticos es proporcional al producto de las fuerzas de sus polos (p) e inversamente proporcional al cuadrado de la distancia entre los mismos (r), de esta manera, la fuerza se puede describir como se muestra en la Ecuación 2.

$$F_m = \frac{p_1 p_2}{r^2}$$

Ecuación 2. Fuerza magnética

Algo curioso con varios fenómenos magnéticos, es que, tienen su análogo en el mundo de los fenómenos eléctricos y en esta sección se van a ir explicando ambos a la par para hacer su comparación. En este caso, la ley que describe la fuerza de interacción entre dos polos magnéticos es análoga a la fuerza de interacción entre dos cargas (q), con la diferencia de que no se han descubierto monopolos magnéticos en la naturaleza y solo existen de manera sintética en laboratorios; la Ecuación 3 que describe la fuerza eléctrica entre cargas.

$$F_e = \frac{q_1 q_2}{r^2}$$

Ecuación 3. Fuerza eléctrica.

Por conveniencia, en fenómenos magnéticos el polo norte y en eléctricos las cargas positivas, son las fuentes de sus respectivos campos (las líneas de campo salen) como se muestra en la Figura 3.

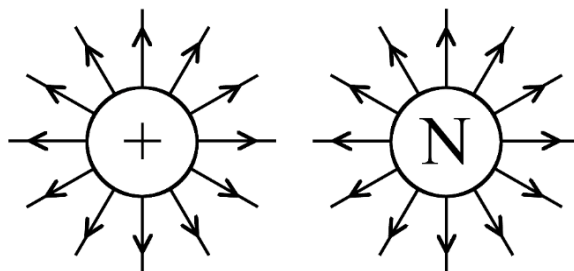


Figura 3. Monopolo eléctrico positivo (izquierdo) y magnético norte (derecha). Fuente: Autor.

El polo sur o las cargas negativas son los sumideros (las líneas de campo entran) como se muestra en la Figura 4.

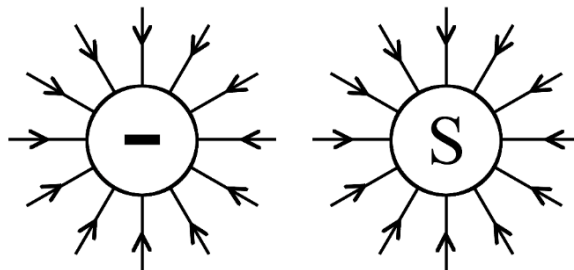


Figura 4. Monopolo eléctrico negativo (izquierdo) y magnético sur (derecha). Fuente: Autor.

La unidad que describe la intensidad de campo magnético es el **oersted (Oe)**, donde $1 \text{ Oe} = (1000/4\pi) \text{ A/m}$ y la intensidad de campo eléctrico mediante V/m (Silenko, 2008). La Ecuación 4 describe la intensidad del campo magnético.

$$H = \frac{P}{r^2}$$

Ecuación 4. Intensidad de campo magnético.

Análogamente la Ecuación 5 describe la intensidad del campo eléctrico.

$$E = \frac{q}{r^2}$$

Ecuación 5. Intensidad de campo eléctrico.

1.1.1. DIPOLOS

La mejor manera de definir a un dipolo magnético es como el momento magnético de una espira de corriente en el límite de una pequeña o puntual área con momento finito, como se muestra en la Figura 5.

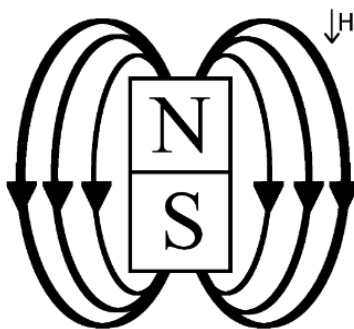


Figura 5. Dipolo magnético. Fuente: Autor.

Para el caso de un dipolo eléctrico, este se describe como dos cargas puntuales de igual magnitud, pero signos opuestos separadas una distancia (generalmente pequeña) (Griffiths, 1999; Khriplovich & Zhitnitsky, 1982), como se muestra en la Figura 6.

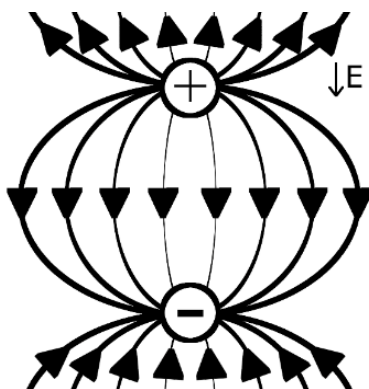


Figura 6. Dipolo eléctrico. Fuente: Autor.

Como podemos ver, el fundamento de los dipolos radica en pares opuestos separados por una distancia que suele ser pequeña y que bajo la acción de un campo (respectivo para cada tipo de dipolo) se crea un momento de giro, orientando los dipolos en dirección a las líneas del campo.

1.1.2. INDUCCIÓN DE CAMPOS

Al momento de aplicarle a un material un **campo magnético (H)**, los momentos magnéticos individuales de sus iones, átomos o moléculas constituyentes responden de una u otra manera con este campo H , además, dependiendo del material, los momentos dipolares de estos interaccionan

entre sí de diferentes maneras; a estas propiedades únicas del material se le conoce como **MAGNETIZACIÓN (M)**. La relación entre el campo magnético aplicado (H) y la magnetización (M), describe la respuesta que va a tener todo el sistema constituyente del material, a esta respuesta al campo aplicado se le llama **INDUCCIÓN MAGNÉTICA o densidad de flujo magnético (B)** y está representada de dos maneras según cada preferencia, en unidades de CGS, como muestra la Ecuación 6, y unidades de SI, como muestra la Ecuación 7, para las unidades de SI μ_0 es la **permeabilidad del espacio** (Gonano, Zich, & Mussetta, 2015).

$$B = H + 4\pi M$$

Ecuación 6. Inducción magnética según CGS.

$$B = \mu_0(H + M)$$

Ecuación 7. Inducción magnética según SI.

$$B = \mu_0(H + M)$$

$$D = \epsilon E + P$$

Ecuación 8. Flujo eléctrico.

1.2. Propiedades eléctricas

Muchas partículas poseen una propiedad física que es intrínseca a ellas, llamada **carga eléctrica**, la cual se pone en manifiesto mediante su interacción con los denominados **campos eléctricos**, siendo esta interacción, una de las cuatro interacciones fundamentales de la física. La manera en que un material interactúa con un campo eléctrico y/o con una carga eléctrica decide sus **propiedades eléctricas** y estas a su vez, su aplicabilidad (Young & Freedman, 2009). Dichos materiales se utilizan en muchas aplicaciones eléctricas y electrónicas, varios tipos se emplean en aisladores eléctricos para corrientes eléctricas de alto y bajo voltaje. También tienen uso en diversas clases de capacitores, en especial donde se requiere la miniaturización o también en los denominados piezoeléctricos, los cuales pueden convertir débiles señales de presión en señales

eléctricas y viceversa (Arnau, 2004; Main, Newton, Massengill, & Garcia, 1996; Gualtieri, Kosinski, & Ballato, 1994). Las propiedades eléctricas que puede manifestar un material son:

1.2.1. Materiales aisladores

Los materiales aisladores son aquellos que son malos conductores de electricidad, es decir, se oponen al paso de la corriente. Esto es debido a que los enlaces iónico y covalente restringen la movilidad de electrones y iones, y por ello hacen que estos materiales sean buenos aislantes eléctricos al existir una gran diferencia de potencial a nivel atómico entre las bandas de valencia y las bandas de conducción. La Figura 7 muestra el comportamiento entre la banda de conducción y de valencia de un aislador.

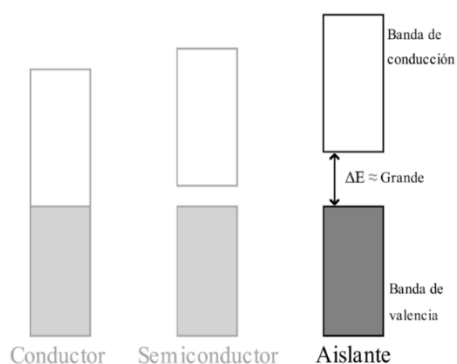


Figura 7. Diferencia de potencia entre la banda de conducción y la banda de valencia de un aislante. Fuente: Autor.

Todo aislante (a excepción del vacío) deja pasar una pequeña fracción de la corriente llamada **corriente de fuga**, la cual sigue dos caminos: uno sobre la superficie y otro a través del interior del material. Esta corriente es tan pequeña que es prácticamente despreciable.

Para calificar si un material es aislante se debe de evaluar su **resistencia eléctrica**, la resistencia eléctrica está dada por la Ecuación 9 .

$$R = \rho \frac{l}{S}$$

Ecuación 9. Resistencia eléctrica

Donde ρ es la resistividad del material, l la longitud de la muestra y S la sección transversal del mismo (Waygood, 2013). La resistividad es una propiedad inherente del material, lo cual se observa es la Tabla 1.

Tabla 1. Resistividades para diferentes materiales a 20 C°.

Material	Resistividad a 20 C° (ohm*m)
Plata (Serway, 1998; Matula, 1979)	1.59×10^{-8}
Cobre (Matula, 1979)	1.70×10^{-8}
Oro (Matula, 1979)	2.35×10^{-8}
Aluminio (Serway, 1998)	2.82×10^{-8}
Tungsteno (Serway, 1998)	5.25×10^{-8}
Níquel (Serway, 1998)	6.4×10^{-8}

1.2.1.1. Materiales para capacitores/dieléctricos

Existe un grupo de materiales dentro de los aislantes conocidos como **dieléctricos**, estos, como cualquier aislante presentan una conductividad eléctrica muy baja, sin embargo, lo que los diferencia de los demás materiales aislantes es su comportamiento al estar bajo la acción de un campo eléctrico, ya que, forman dipolos eléctricos en su interior, lo que establece en ellos un campo eléctrico interno (González Viñas, 2003), como se muestra en la Figura 8. Estos materiales son empleados como materiales en capacitores, donde los capacitores cerámicos de disco son por mucho el tipo más común de capacitor de este tipo. Estos capacitores cerámicos muy pequeños de

disco plano, están compuestos principalmente por titanio de bario (BaTiO_3) junto con otros aditivos.

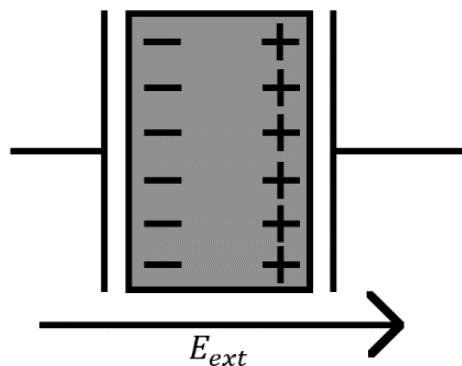


Figura 8. Dieléctrico bajo el efecto de un campo eléctrico externo.
Fuente: Autor.

1.2.2. Materiales Conductores

En contraposición con los materiales aislantes, los materiales conductores son pésimos aislantes de electricidad, es decir, tienen muy poca resistencia al paso de la corriente. Los enlaces metálicos de estos materiales hacen posible el movimiento libre de los electrones de valencia, ya que, estos no están unidos enteramente a ningún átomo en particular y son compartidos por los mismos (Young & Freedman, 2009). En los conductores existe una diferencia de potencial casi nula a nivel atómico entre las bandas de valencia y las bandas de conducción. La Figura 9 muestra el comportamiento entre la banda de conducción y de valencia de un conductor.

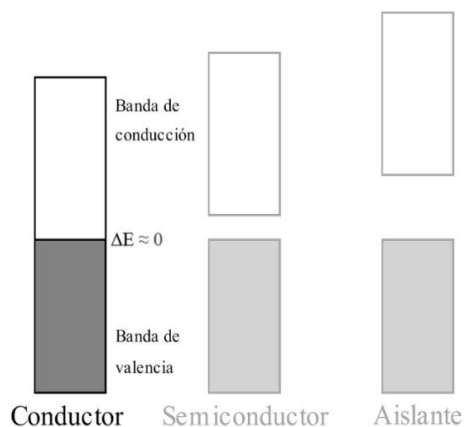


Figura 9. Diferencia de potencia entre la banda de conducción y la banda de valencia de un conductor. Fuente: Autor.

1.2.3. Materiales Semiconductores

Son materiales cuyas conductividades eléctricas están entre las de metales altamente conductores y aisladores con una conducción pobre, es decir, pueden comportarse tanto como conductores, como aislantes, esto depende de diversos factores externos como: la temperatura, la radiación incidente, el campo eléctrico, el campo magnético o la presión. La Figura 10 muestra el comportamiento entre la banda de conducción y de valencia de un semiconductor.

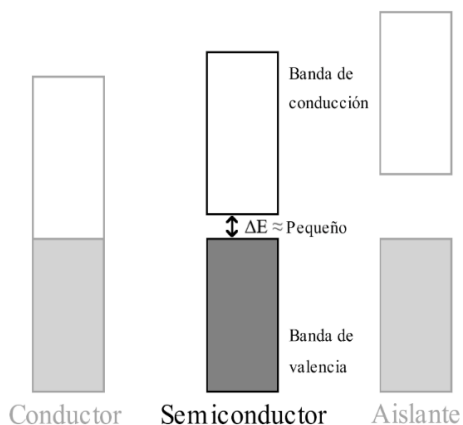


Figura 10. Diferencia de potencia entre la banda de conducción y la banda de valencia de un semiconductor. Fuente: Autor.

Los semiconductores pueden ser intrínsecos y extrínsecos. Los semiconductores intrínsecos son semiconductores puros cuya conductividad eléctrica se determina mediante sus propiedades conductas inherentes, como se ilustra en la Figura 11-A. Los semiconductores extrínsecos son soluciones sólidas sustitucionales muy diluidas en las cuales los átomos de impureza del soluto tienen diferentes características de valencia respecto de la red atómica del disolvente (Neamen, 2003), como se ilustra en la Figura 11-B. En la industria de la electrónica se ha vuelto cada vez más importante el uso de semiconductores como es el caso de los termistores (McCammon, 2005).

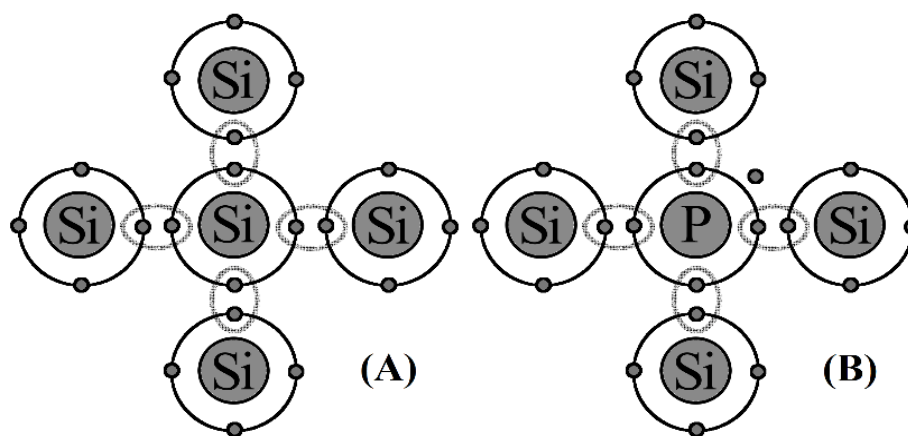


Figura 11. Semiconductor intrínseco de silicio (A), Semiconductor extrínseco de silicio dopado con fósforo (B). Fuente: Autor.

1.2.4. Cerámicas ferroeléctricas y la piezoelectricidad

La ferroelectricidad consta de la polarización espontánea, es decir, la polarización de un material en ausencia del campo eléctrico, que puede ser reorientada por un campo eléctrico externo aplicado. En la Figura 12 se puede observar la gráfica de polarización de un material ferroeléctrico que describe una histéresis, donde se muestra una polarización en la remoción de un campo eléctrico y una repolarización en presencia de uno opuesto al anterior (dependiendo de la dirección del campo) (Sidorkin, 2006).

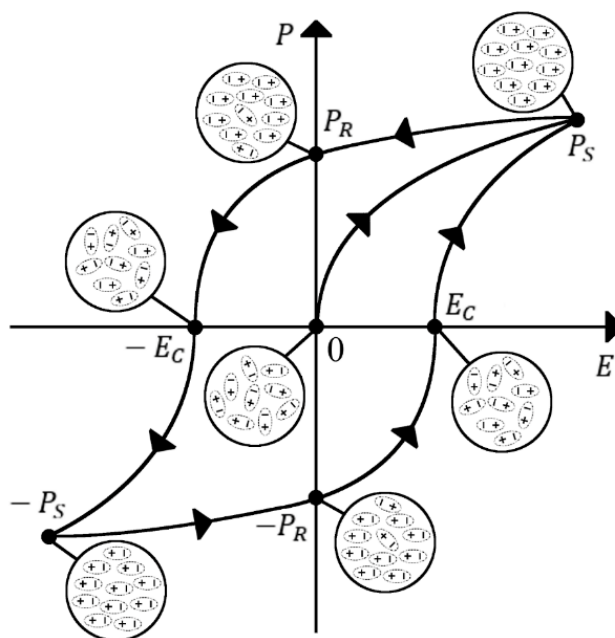


Figura 12. Histéresis eléctrica. Fuente: Autor.

Algunos materiales cristalinos iónicos cerámicos tienen celdas unitarias que no cuentan con un centro de simetría, y por ello sus celdas unitarias contienen un pequeño dipolo eléctrico. Muchos de estos materiales exhiben lo que se llama **efecto piezoeléctrico** (PZT). En este material habrá un exceso de carga positiva en un extremo y de carga negativa en el otro extremo en la dirección de la polarización, al ejercer esfuerzos compresivos, estos reducen la distancia entre los dipolos unitarios, lo cual, a su vez, disminuye el momento dipolar total por volumen unitario del material, al modificar el momento dipolar del material se altera la densidad de carga en los extremos de la muestra y por ello la diferencia de voltaje entre los extremos de la muestra si estos están aislados uno del otro. Por otro lado, si se aplica un campo eléctrico entre los extremos de una muestra, la densidad de carga en cada extremo de la misma cambiara. Este cambio de la densidad de carga provocara el cambio de dimensiones de la muestra en la dirección del campo aplicado (Damjanovic, 1998), este comportamiento se aprecia mejor en la Figura 13.

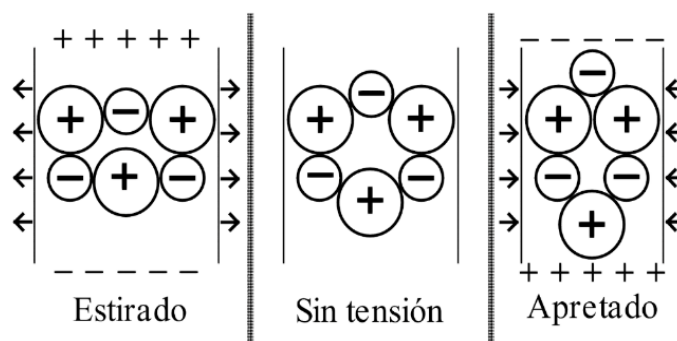


Figura 13. Efecto de compresión, estiramiento y relajación sobre un piezoeléctrico. Fuente: Autor.

Estos materiales piezoeléctricos tienen muchas aplicaciones industriales, como en los casos de conversión de fuerzas mecánicas en respuestas eléctricas donde se fabrican acelerómetros de compresión piezoeléctrica o en los casos contrarios, donde se necesita la conversión de fuerzas eléctricas a respuestas mecánicas fabricando así transductores de limpieza ultrasónica (Manbachi & Cobbold, 2011; Gautschi, 2002).

1.3. PROPIEDADES MAGNÉTICAS

Los materiales magnéticos son necesarios para muchos diseños en ingeniería, sobre todo en el campo de la ingeniería electrónica, siendo las ferritas unos de los materiales más usados (Gawas, Verenkar, & Patil, 2011; Kefeni, Masagati, & Mamba, 2017; Pozar & Sanchez, 1988). Las ferritas son materiales cerámicos magnéticos formados al mezclar óxido de hierro (Fe_2O_3) con otros óxidos y carbonatos de forma pulverizada (Carter & Norton, 2013). Existen dos clases de ferritas:

- Las primeras son las ferritas magnéticamente blandas, las cuales exhiben comportamiento ferromagnético y poseen una baja fuerza coercitiva. Estas ferritas tienen un momento magnético neto debido a dos conjuntos de momentos de espín electrónicos internos no apareados en direcciones opuestas que no se cancelan entre sí. Las ferritas magnéticamente blandas, tienen la ventaja de ser aislantes y tener altas resistividades eléctricas, ayudando así en aplicaciones

magnéticas que requieren altas frecuencias, ya que si el material magnético es conductor las pérdidas por corrientes parasitarias serían más grandes a frecuencias altas. Suelen ser aplicadas a usos de señales débiles, núcleos de memoria, audiovisuales y cabezas de grabación.

➤ En segundo lugar, están las ferritas magnéticamente duras, que se suelen usar para imanes permanentes que tienen una estructura cristalina hexagonal. Esas ferritas poseen baja densidad y tienen una alta fuerza coercitiva. Se piensa que la magnetización de estos materiales ocurre mediante la nucleación y movimiento de las paredes del dominio debido a que su tamaño de grano es demasiado grande para un comportamiento de un solo dominio. En electrónica tienen un uso muy grande en generadores, relevadores, motores, imanes para altavoces, timbres telefónicos, receptores, cierres de puerta, sellos y cerrojos y se emplean mucho en juguetes (Roy, Shivakumara, & Akula, 2009).

Los campos magnéticos y las fuerzas magnéticas se originan en la mayoría de dispositivos electrónicos a partir del movimiento de la carga eléctrica fundamental, el electrón, como es en el caso del movimiento de electrones en un alambre conductor, sin embargo, cualquier movimiento de alguna carga puede generar dichos fenómenos magnéticos. Hay varios tipos de magnetismo que generalmente se dan en los materiales por el espín, o que es lo mismo, por el momento angular intrínseco de sus electrones (Acosta, Cowan, & Graham, 1973), como se aprecia en la Figura 14.

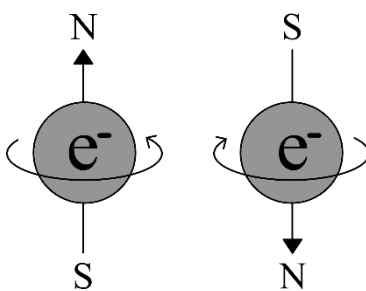


Figura 14. Dependencia de la orientación del campo magnético generado, por el movimiento de carga, del spin en un electrón.

Fuente: Autor.

Los tipos de magnetismo son los siguientes (Watarai, y otros, 2016; Liu, Fuh, & Wang, 2014; Parkinson, et al., 2004; Nishiyama, Doi, & Hinatsu, 2017; Sinnecker, 2000; Triana, Landínez-Tellez, & Roa-Rojas, 2015; Kayser, Ranjbar, Kennedy, & Avdeev, 2017; Corredor, Landínez-Téllez, Buitrago, Aguiar, & Roa-Rojas, 2012; Doi, Hinatsu, Oikawa, Shimojo, & Morii, 2000):

1.3.1. Diamagnetismo

Cuando un campo magnético externo actúa sobre los átomos de un material diamagnético, desequilibra ligeramente sus electrones orbitales y crea pequeños dipolos magnéticos dentro de los átomos que se oponen al campo aplicado. Esta acción produce un efecto magnético negativo conocido como diamagnetismo, el cual solo perdura en la aplicación del campo, se puede apreciar este fenómeno en la Figura 15.

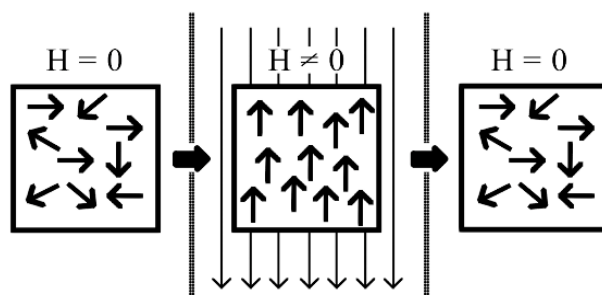


Figura 15. Efecto de un campo magnético externo sobre un material diamagnético. Fuente: Autor.

1.3.2. Paramagnetismo

El paramagnetismo es una pequeña susceptibilidad magnética positiva en la presencia de un campo magnético. El efecto paramagnético en materiales desaparece cuando se suprime el campo magnético aplicado (Fraygola, 2010), se puede apreciar este fenómeno en la Figura 16.

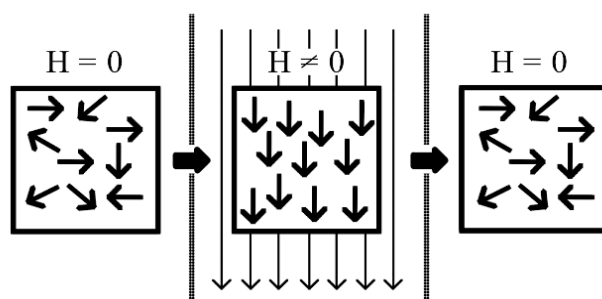


Figura 16. Efecto de un campo magnético externo sobre un material paramagnético. Fuente: Autor.

1.3.3. Ferromagnetismo

El ferromagnetismo consta de la magnetización espontánea, es decir, la magnetización de un material en ausencia del campo magnético, que puede ser reorientada por un campo magnético aplicado. En la Figura 17 se puede observar la gráfica de magnetización de una ferrita de bismuto la cual describe una histéresis, donde se muestra una magnetización leve en ausencia de un campo magnético y una reorientación en presencia de uno (dependiendo de la dirección del campo), todo a bajas temperaturas.

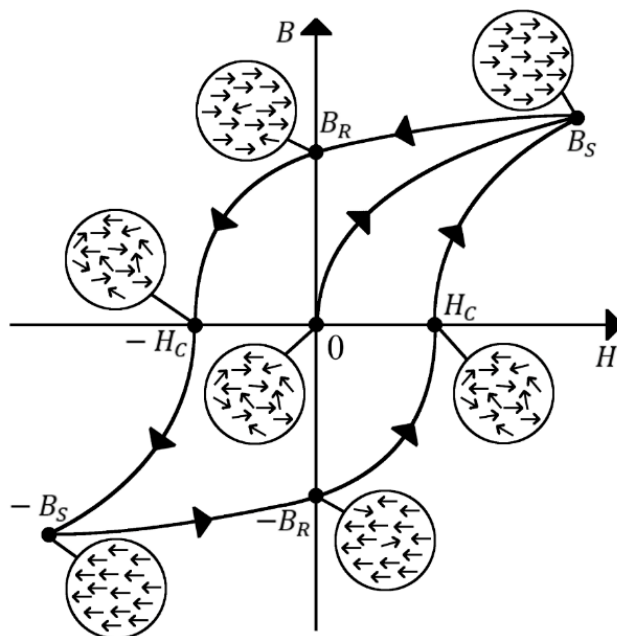


Figura 17. Histéresis magnética. Fuente: Autor.

El diamagnetismo y el paramagnetismo se inducen mediante un campo magnético aplicado, y la magnetización permanece solo mientras este el capo, sin embargo, el ferromagnetismo nos permite introducir grandes campos magnéticos que pueden retenerse o eliminarse según se desee en materiales ferromagnéticos, se puede apreciar este fenómeno en la Figura 18.

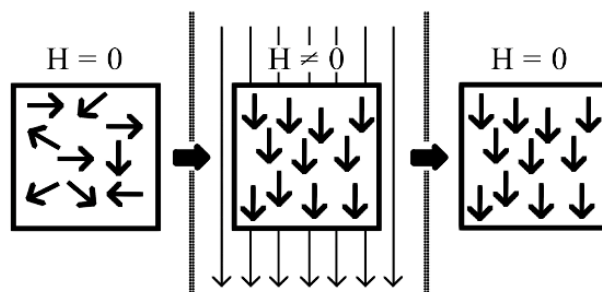


Figura 18. Efecto de un campo magnético externo sobre un material ferromagnético. Fuente: Autor.

Las propiedades ferromagnéticas se deben a la forma en que se alinean los espines de los electrones internos no apareados de sus redes cristalinas, y no a los demás electrones, ya que, los internos vienen en pares de electrones con espines opuestos que no aportan a los momentos magnéticos y los electrones exteriores se combinan entre sí para formar enlaces químicos los cuales no dejan momentos magnéticos importantes.

1.3.4. Antiferromagnetismo

En la presencia de un campo magnético, los dipolos magnéticos de los átomos de materiales antiferromagnético se alinean por sí solos en la misma dirección del campo aplicado, sin embargo, al retirar el campo magnético externo, aproximadamente la mitad del total de los dipolos conservan su nuevo alineamiento y la otra mitad se alinean en sentido opuesto, se puede apreciar este fenómeno en la Figura 19.

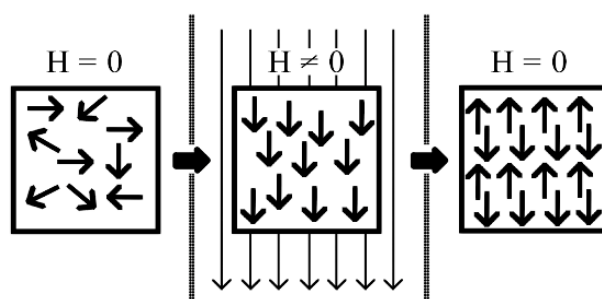


Figura 19. Efecto de un campo magnético externo sobre un material antiferromagnético. Fuente: Autor.

1.3.5. Ferrimagnetismo

En algunos materiales, iones diferentes tienen distintas magnitudes para sus momentos magnéticos, y cuando estos momentos magnéticos se alinean debido a un campo externo de manera antiparalela, hay un momento magnético neto en una dirección, aun cuando se retira el campo magnético (Li S. , 2014), se puede apreciar este fenómeno en la Figura 20.

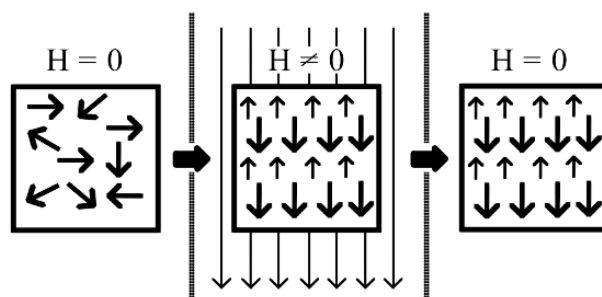


Figura 20. Efecto de un campo magnético externo sobre un material ferrimagnético. Fuente: Autor.

1.4. MULTIFERROICOS Y SU ORIGEN

El término multiferroico ha sido usado para describir aquellos materiales en los cuales dos o todas las tres propiedades de ferroelectricidad, ferromagnetismo y ferroelasticidad ocurren en la misma fase:

El primer material ferromagnético y ferroeléctrico en ser descubierto fue la boracita de níquel-yodo. Esta fue seguida de la síntesis de muchos más componentes multiferroicos de boracita, el gran número de interacciones inter-iónicas en estos materiales evitaban el aislamiento de los factores esenciales causando multiferroicidad y el acoplamiento natural entre la polarización magnética, eléctrica y de los parámetros de orden estructural.

El estudio continuo en Rusia a partir de 1950, donde se sintetizó el primer material ferroeléctrico y ferromagnético reemplazando cationes d^0 del B en óxidos ferroeléctricos de perovskita por cationes magnéticos, de igual forma alrededor de los años 60, fue elaborado el primer material sintético con propiedades ferromagnéticas y ferroeléctricas, el $(1-X)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3\text{-XPb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$. Como resultado del dopaje, estos materiales tienen unas temperaturas de Curie muy bajas (Sauceda, 2014).

1.4.1. Requerimientos para ser Multiferroico

Otros materiales son conocidos por tener ordenes ferroeléctricos y magnéticos. Incluyendo unos pocos compuestos en los cuales el bismuto es el catión grande. Los requerimientos para que un material sea multiferroico son los siguientes:

- El primer requerimiento es una **distorsión estructural** desde el prototipo de fase de alta simetría, que remueve el centro de simetría y permite una polarización eléctrica. Hay 31 grupos puntuales que permiten una polarización eléctrica espontánea, P y 31 que permiten una polarización magnética espontánea, M . Trece de estos grupos puntuales que se encuentran en ambos estados, permitiendo a ambas propiedades existir en la misma fase.
- Por definición, un material **ferroeléctrico debe ser un aislante**, de lo contrario, un campo eléctrico aplicado induciría a una corriente eléctrica a fluir, en vez de causar polarización.

➤ Se puede notar que los materiales ferroeléctricos de óxidos de perovskita tienen una carga formal correspondiente a la configuración electrónica en el catión B. Si no hay electrones d creando momentos magnéticos localizados, entonces no puede haber ordenamientos magnéticos del orden ferro-, ferri- o antiferromagnético. Sin embargo, en muchos casos al parecer, tan pronto como la capa d en el pequeño catión es parcialmente ocupada, la tendencia de este a hacer una distorsión que remueve el centro de simetría es eliminada (Hill, 2000).

1.5. Clasificación funcional de los materiales

Los materiales pueden ser clasificados según la función que pueden desempeñar en diferentes campos de la ingeniería y la ciencia. Esta clasificación se puede ver en la Tabla 2 (Askeland & Wright, Essentials of Materials Science and Engineering, 2014).

Tabla 2. Clasificación de los materiales según su aplicabilidad.

Clasificación de materiales		
Materiales	Aplicaciones	Ejemplos
Electrónicos	Capacitores	Si
	dieléctricos	GaAs
	Superconductores	Ge
	Inductores	BaTiO ₃
	Piezoeléctricos	PZT
	Óxidos conductores	Al
		Cu
Biomédicos		Polímeros conductores
	Implantes	PZT
	Odontología	Al ₂ O ₃
	Imagen ultrasónica	Hidroxiapatita
		Aleaciones de titanio
		Aceros inoxidables
		Aleaciones con memoria de forma

Aeroespacial	Sensores de oxígeno Soporte de catalizador Células solares Parabrisas Blindaje	Composiciones C-C SiO ₂ Silicio amorfo Aleaciones de aluminio Superalloys Zerodur TM
Estructurales	Edificios Carreteras	Aceros Aleaciones de aluminio Concreto Fibra de vidrio Plásticos Madera
Ópticos	Fibras ópticas Vidrios Láser Iluminación	SiO ₂ GaAs Al ₂ O ₃ YAG ITO
Magnéticos	Medios de grabado Ferrofluidos Tarjetas de crédito Aisladores Bobinas	Fe Fe-Si Ferritas NiZn Ferritas MnZn Co-Pt-Ta-Cr
Tecnología energética y medioambiental	Celdas solares Procesadores de biomasa Filtros de Carbono Baterías biodegradables	UO ₂ Ni-Cd ZrO ₂ LiCoO ₂ Si:H amorfo

1.6. Geometría cristalina

En la naturaleza existen determinados materiales donde sus átomos, moléculas o iones, están ordenados de manera periódica en determinados patrones que se extienden y repiten en las tres dimensiones del espacio, estos materiales se conocen como cristales. Los cristales son los materiales con la mayor correlación interna, lo que se traduce en una gran homogeneidad y un ordenamiento a manera de formas geométricas muy definidas. Esta forma especial de

ordenamiento les otorga varias propiedades útiles como lo pueden ser propiedades magnéticas o eléctricas, requeridas en aplicaciones industriales (Samart & Moore, 2005).

1.6.1. Celda unitaria

Un cristal puede definirse como un arreglo de átomos o conjunto de átomos que se distribuyen periódicamente en el espacio, el ordenamiento debe ser de largo alcance al cual se le puede asociar una red tridimensional imaginaria, tal cual como se muestra en la Figura 21.

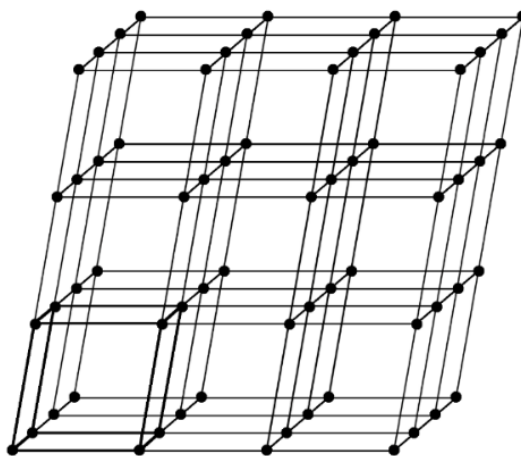


Figura 21. Arreglo de una estructura cristalina. Fuente: Autor.

Imagina que el espacio está dividido en tres planos paralelos e igualmente espaciados, estos planos producen un conjunto de celdas cada una idéntica en tamaño, forma y orientación, siendo cada una un paralelepípedo (llamado **celda unitaria**), teniendo así un conjunto de planos que forman un conjunto de líneas que, a su vez, forman un conjunto de puntos. Esta red de puntos posee una propiedad, cuanto se ve en una dirección en particular desde cualquier ángulo de la red, tendrá exactamente la misma apariencia respecto a otra vista desde cualquier otro punto de la red. El tamaño y la forma de la celda unitaria puede ser descrita a su vez por seis parámetros que se les conoce como los 6 parámetros cristalográficos, que son los vectores a , b y c , y de los ángulos entre ellos (α , β , γ) dibujados desde una esquina de la celda que es tomada como origen, así como se

aprecia en la Figura 22. Estos vectores y ángulos son las **constantes de red** o los **parámetros de red** de la celda unitaria (Kittel, 2005).

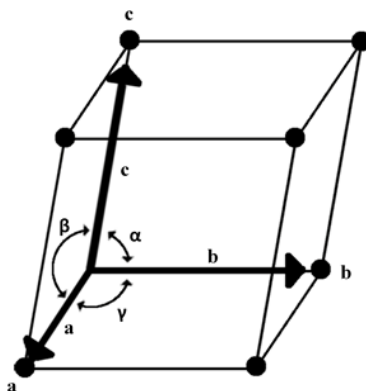


Figura 22. Celda unitaria. Autor.

1.6.2. Redes de Bravais

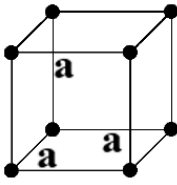
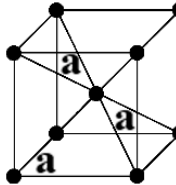
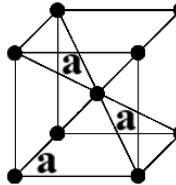
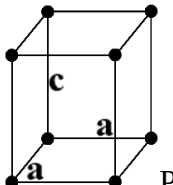
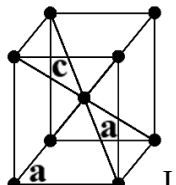
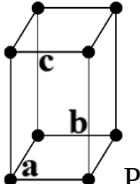
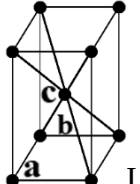
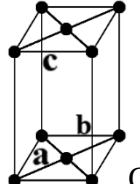
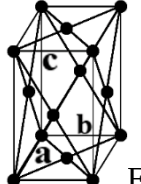
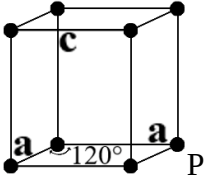
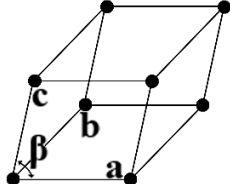
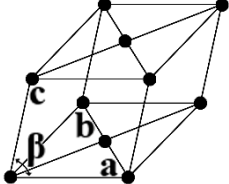
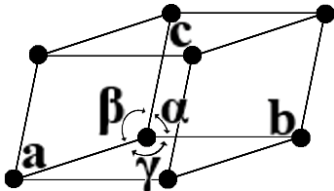
Al dividir el espacio entre tres conjuntos de planos, podemos, por supuesto, producir celdas unitarias de varias formas, dependiendo de cómo ordenemos los planos. Al dar valores especiales a las longitudes y ángulos axiales, podemos producir celdas unitarias de varias formas y varios tipos de redes, resulta que solo siete tipos diferentes de celdas son necesarios para incluir todas las redes posibles, los cuales son descritos en la Tabla 3.

Tabla 3. Redes de Bravais y tipos de celdas unitarias.

Sistema	Vectores	Ángulos	Red de Bravais
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple (P) Centrado-cuerpo (I) Centrado-cara (F)
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple (P) Centrado-cuerpo (I)
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple (P) Centrado-cuerpo (I) Centrado-base (C) Centrado-cara (F)
Romboédrico/Trigonal	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Simple (R)
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Simple (P)
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Simple (P) Centrado-base (C)
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Simple (P)

Si a estos sistemas cristalográficos les adicionamos los motivos (átomos, moléculas o macromoléculas), solo existen 14 catorce puntos de retícula posibles llamados las 14 redes de Bravais, que se describen en la Tabla 4, llamadas así en honor al cristalógrafo francés Bravais que trabajó en este problema y en 1848 lo demostró (Bravais , 1866); Este importante resultado se conmemora por nuestro uso de los términos "**redes de Bravais**" y "**red de puntos**" como sinónimos. Por ejemplo, si un punto se coloca en el centro de cada celda de una red de puntos cúbicos, la nueva matriz de puntos también forma una red de puntos. De manera similar, otra red de puntos puede basarse en una celda de unidad cúbica que tiene puntos de red en cada esquina y en el centro de cada cara (Aroyo, 2016; Vanderah, 1992).

Tabla 4. Redes cristalográficas de Bravais. Fuente de imágenes: Autor.

Red	Representación			
Cúbico (P)				
Cúbico (I)				
Cúbico (F)				
	P	I	F	
Tetragonal (P)				
Tetragonal (I)				
Ortorrómbico (P)				
Ortorrómbico (I)				
Ortorrómbico (C)				
Ortorrómbico (F)				
	P	I	C	F
Romboédrico (R)				
	R			
Hexagonal (P)				
	P			
Monoclínico (P)				
Monoclínico (C)				
	P	C		
Triclínico (P)				
	P			

1.6.3. Índices de Miller

La dirección de cualquier línea en una celda se puede describir dibujando primero una línea a través del origen paralela a la línea dada y luego dando las coordenadas de cualquier punto en la línea a través del origen. Deje que la línea pase por el origen de la celda unitaria y cualquier punto que tenga las coordenadas $u\ v\ w$, donde estos números no son necesariamente integrales. Entonces **[uvw]**, escritos entre corchetes, son los índices de la dirección de la línea. Son también los índices de cualquier línea paralela a la línea dada, ya que la red es infinita y el origen puede tomarse en cualquier punto. Los índices negativos se escriben con una barra sobre el número.

La orientación de los planos en una celda puede representarse simbólicamente, de acuerdo con un sistema popularizado por el cristalógrafo inglés Miller (Mermin, 1976). En el caso general, el plano dado se inclina con respecto a los ejes cristalográficos y, podríamos describir la orientación del plano dando las distancias reales, en las que Intercepta los tres ejes. Cuando el plano dado es paralelo a un cierto eje cristalográfico usando el recíproco de la intersección fraccionaria, siendo este cero. Así llegamos a un simbolismo viable para la orientación de un plano en una red, los **índices de Miller**, que se definen como los recíprocos de las intercepciones fraccionarias que el plano hace con los ejes cristalográficos. Los índices de Miller para un plano definen las intercepciones fraccionadas, es decir, si un plano es descrito por **(hkl)** con unas longitudes **a**, **b** y **c**, entonces el plano hace intercepción en **a/h**, **b/k**, **c/l** (Welss & Herm, 1816), en la Figura 23 se pueden apreciar varios ejemplos.

Las direcciones en una red hexagonal se expresan mejor en términos de los tres vectores básicos. Otro sistema, que involucra cuatro índices, se usa a veces para designar direcciones.

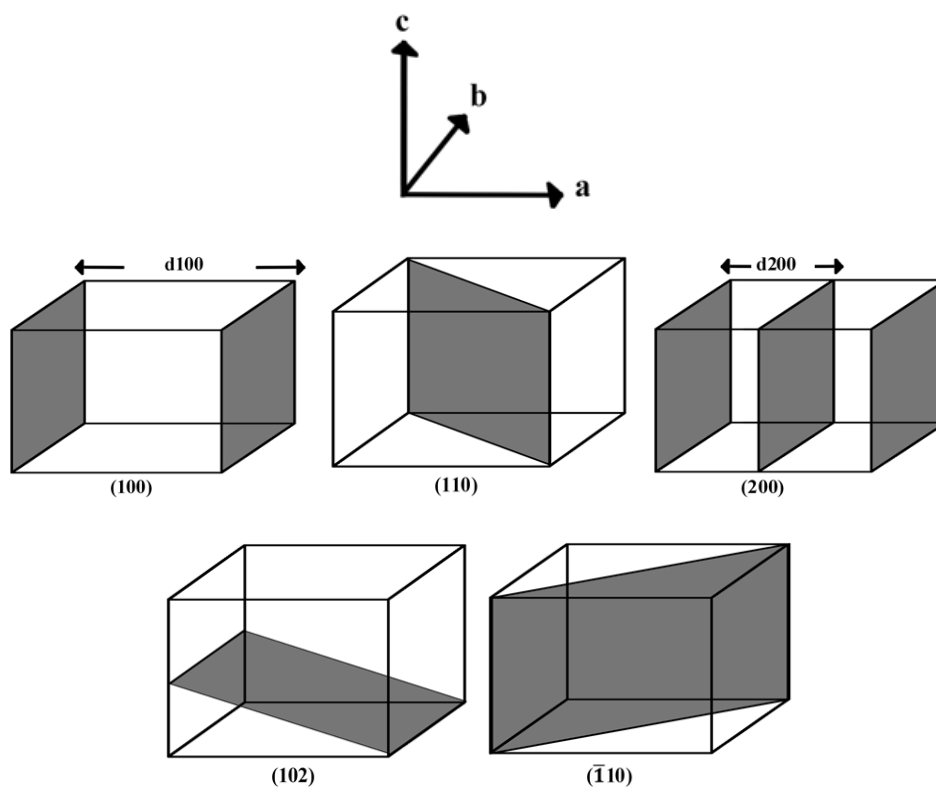


Figura 23. Ejemplos de índices de Miller con origen en el punto indicado por los vectores a, b y c. Fuente: Autor.

1.6.4. Perovskita

El término perovskita puede hacer referencia a dos cosas. La primera, un mineral muy difícil de encontrar cuya composición es CaTiO_3 , encontrado por el mineralista Perovski en los montes Urales, este mineral demostró unas características estructurales que dan paso al segundo significado de perovskita. En segundo lugar, se le conoce como perovskitas a un conjunto de compuestos que poseen la misma estructura que el material antes descrito CaTiO_3 , la perovskita ideal se representa por la fórmula ABO_3 (Teobaldo, Yodalgis, Milian Pila, & Eduardo, 2010; Wenk & Bulakh, 2004; Navrotsky & Weidner, Perovskite: A Structure of Great Interest to Geophysics and Materials Science, 1989) y en la naturaleza se cristaliza de forma ortorrómbica (pseudo cúbica).

Las cerámicas tipo perovskita tienen múltiples aplicaciones como materiales aislantes, semiconductores, conductores o ferroeléctricos; dando cabida a la posibilidad de modificar su estructura para encontrar nuevas propiedades o mejorar las ya existentes (Szuromi & Grocholski, 2017; Hirose, Sinmyo, & Hernlund, 2017; Correa-Baena, et al., 2017; Kovalenko, Protesescu, & Bodnarchuk, 2017; Hwang, et al., 2017; Arora, et al., 2017; Hou, et al., 2017; Hazen, 1988).

El grupo espacial que la describe es el $Pm\bar{3}m$, de simetría cúbica. El catión B está ubicado en el centro de los octaedros y los aniones O^{2-} ocupan el espacio de sus vértices, el espacio restante que se genera lo termina ocupando el catión A (Yagüe, 2012). En el caso del mineral perovskita, $BiFeO_3$, el catión B está representado por el metal de transición hierro (Fe) y el catión A por el metal del bloque P o grupo de “otros metales” bismuto (Bi). Es así como la estructura está formada por aniones de óxido y bismuto en empaquetamiento cúbico compactado, en el cual el bismuto está ubicado en una cuarta parte de la estructura. Por cada cuatro cationes de bismuto hay un catión de hierro que ocupa una cuarta parte de los huecos octaédricos. Cada catión de bismuto tiene doce aniones óxido contiguos, y por lo tanto cada oxígeno tiene cuatro cationes de bismuto (Larsen, 1965).

La celda unidad de una perovskita ideal puede asociarse a un cúmulo de poliedros y no a un cubo sencillo. Cada catión B representa un vértice del cubo central, todos estos cationes B están fuertemente unidos a seis aniones que los rodean, y forman parte de las aristas de los cubos adyacentes que convergen en el catión B como un vértice. Los aniones forman parte de los vértices de los octaedros de la estructura. De esta manera, el catión central A estará rodeado por ocho octaedros con sus vértices compartidos y un catión B en el centro (Navrotsky, Energetics and Crystal Chemical Systematics among Ilmenite, Lithium Niobate, and Perovskite Structures, 1998; Glazer, 1975), esta estructura es apreciada con mayor facilidad en la Figura 24.

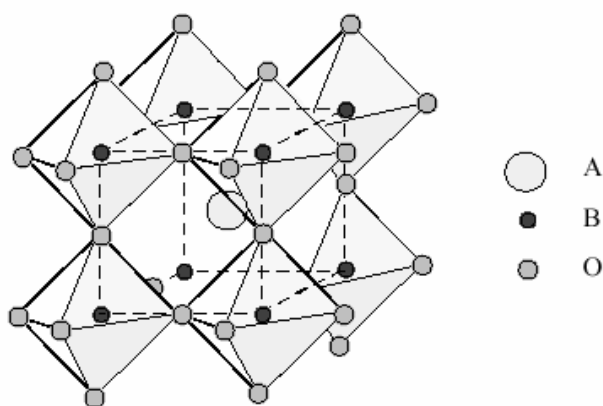


Figura 24. Estructura de un material tipo Perovskita. Fuente: (Guennam, 2005).

Como se puede observar el catión central A es más grande que los cationes B en una estructura típica de perovskita, sin embargo, algunas perovskitas no se rigen estrictamente bajo la forma y la composición descrita para su grupo, en ocasiones el catión A es mucho más pequeño que los cationes B, esto hace que los ejes de los octaedros de la perovskita se inclinen y giren; haciendo que la estructura colapse alrededor del catión A. Todo esto ocasiona que estas perovskitas colapsadas alteren sus simetrías y con estas, sus propiedades.

CAPITULO II: TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En este capítulo se presenta el proceso experimental para la obtención de los sistemas $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ ($X = 0.04$ y 0.07) mediante la técnica de reacción de estado sólido, además, se da una sucinta descripción de las técnicas usadas para los análisis estructurales, morfológicos y propiedades magnéticas.

2.1. Síntesis del material

En el ámbito de los materiales, se encuentran diversos métodos para poder fabricar cualquier sistema que se requiera, desde materiales cerámicos, hasta, polímeros o metales. La elección de cual método usar es igual de importante que cualquier etapa en el ciclo útil de la muestra, dado que, de esta depende que tanta energía se debe invertir en su producción, el grado de pureza, el tiempo que se va a tardar y en sus propiedades. Entre las técnicas que se implementan para la fabricación de materiales están: Reacción de estado sólido, síntesis flux, química suave, método sol-gel, síntesis hidrotérmica, reacción de intercalación, síntesis electroquímica, etcétera (Athayde, et al., 2016). Sin embargo, este proyecto se decanta en usar la técnica de síntesis por reacción de estado sólido, porque, posee la ventaja de ser un método muy simple comparado con los demás, tener un gran margen de pureza en las muestras que se sintetizan y su uso especial para preparar perovskitas ha sido difundido ampliamente. Además, gracias a este método ocurren dos fenómenos sobre los granos, los cuales son la densificación y el crecimiento de los mismos.

2.1.1. Síntesis del material por técnica de reacción de estado sólido

Siendo uno de los métodos más antiguos, usado principalmente para el desarrollo de la cerámica, pero apenas estudiado de manera científica en el último siglo y adquiriendo variantes, las cuales son consideradas a partir de que material y que propiedades se desean obtener. El

método por reacción de estado sólido permite obtener el material por medio de precursores de partida en fase sólida, siendo estos calculados estequiométricamente en función de la fórmula química de la perovskita que se desee y del nivel de pureza de los óxidos usados. En la reacción de estado sólido no se ven involucradas fases líquidas, por lo que, se puede asociar con la sinterización (Hagenmuller, 1972).

Antes de describir el proceso experimental, se debe aclarar ciertos fenómenos y variables que son de vital importancia para saber que pasa dentro de la sinterización.

Lo primero de todo es aclarar qué es la fuerza conductora dentro de la reacción. Esta, es la energía total de las interfaces, se puede expresar como γA , donde γ es la energía de la superficie específica y A es el área total. El cambio de energía de la superficie específica está directamente relacionada al proceso de densificación y del cambio en el área, todo gracias al aumento del tamaño de grano (West, 2013), los diferentes cambios según las variaciones se observan mejor en la Figura 25. La relación entre la variación de γ y la variación de A se puede expresar como se muestra en la Ecuación 10.

$$\Delta(\gamma A) = \Delta\gamma A + \gamma \Delta A$$

Ecuación 10. Relación entre la variación de γ y la variación de A .

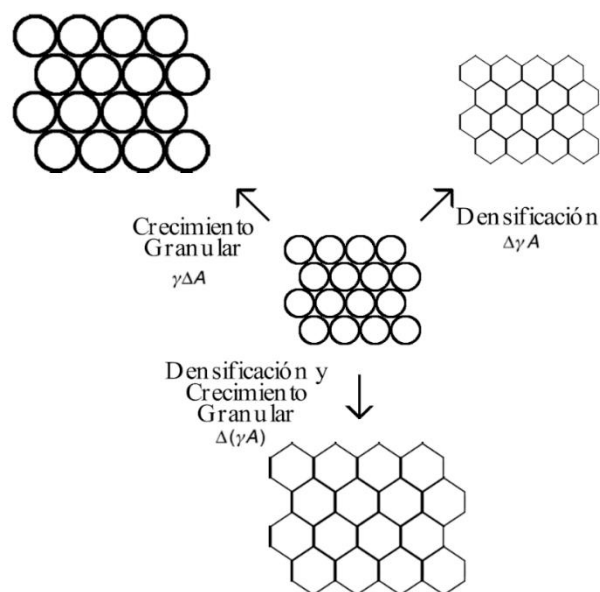


Figura 25. Cambio en el tamaño y la densidad de grano según la variación de γ y A . Fuente: Autor.

En segundo lugar, las variables que determinan la sinterización y la estructura de un polvo se pueden dividir en dos: las asociadas a los materiales precursores y las derivadas al proceso de la síntesis, siendo las primeras variables las encargadas de la densificación y el crecimiento de los granos (Velásquez Moya, 2018). Las diferentes variables que afectan el proceso se muestran en la Tabla 5 (Boch & Nièpce, 2007):

Tabla 5. Variables que afectan la sinterización y la estructura.

Variables de los precursores	Polvo	Homogeneidad, tamaño, distribución, forma y aglomeración
	Químicas	Impurezas, homogeneidad, composición y estequiometría.
Variables del proceso de sinterizado	Atmósfera, presión, velocidad de calentamiento/enfriamiento, temperatura y tiempo	

A continuación, en la Figura 26, se ilustra mediante un diagrama de procesos las diferentes fases de este método (Kang, 2005):

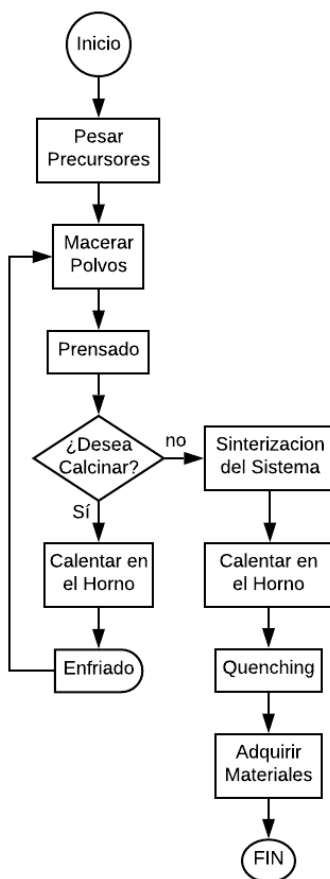


Figura 26. Diagrama de proceso del método de reacción de estado sólido. Fuente: Autor.

2.1.1.1. Secado y pesado

Acá se preparan los óxidos que van a ser usados según el sistema de perovskita que se requiera, teniendo en cuenta que se va a manejar el sistema $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ ($X = 0.04$ y 0.07), los precursores son Bi_2O_3 , Fe_2O_3 y Sm_2O_3 . Esta fase se caracteriza por la eliminación de la humedad en los polvos, por lo que son llevados a un horno durante un tiempo de cuatro horas (4 h) a una temperatura de doscientos grados centígrados (200 C°).

Una vez terminado el secado de los óxidos se hacen los cálculos de cada precursor, según la estequiometría que se quiere obtener. Igualmente, se busca la cantidad correcta de cada óxido, por lo que, se tienen en cuenta la higroscopicidad (capacidad que poseen cada material para absorber

humedad del ambiente), la cual aumenta luego del secado y se recomienda tener extremo cuidado con la exposición al ambiente para evitar la reabsorción de humedad, y la pureza relativa de los precursores, que son dadas por los fabricantes (Garzón López, 2016). Las cantidades fueron pesadas en una balanza de marca BOECO modelo BBL-31 con una exactitud hasta la cuarta cifra decimal.

Los cálculos para la muestra $X = 0.04$, se muestran en la Tabla 6 y la Tabla 7.

Tabla 6. Cálculo del peso atómico para el sistema $Bi_{1-X}Sm_XFeO_3$ con $X = 0.04$.

Elemento	Porción	Peso	Total
Bi	0.96	208.96038	200.6211648
Sm	0.04	150.36	6.014
Fe	1	55.845	55.845
O	3	15.9994	47.9982

Tabla 7. Cálculo de la cantidad de óxidos a usar para la muestra $X = 0.04$.

Óxido	Pureza	Peso oxido	Masa óxido	Masa Usar	Pureza óxidos
Bi₂O₃	99.999	465.95896	2.251166322	1.080559835	1.080570643
Sm₂O₃	99.99	348.6982	1.68464974	0.03369899496	0.0336933195
Fe₂O₃	99.999	159.6882	0.7719943349	0.3857471674	0.3857661565

Los cálculos para la muestra $X = 0.07$, se muestran en la Tabla 8 y la Tabla 9.

Tabla 8. Cálculo del peso atómico para el sistema $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ con $X = 0.07$.

Elemento	Porción	Peso	Total
Bi	0.93	208.96038	194.3517534
Sm	0.07	150.35	10.5245
Fe	1	55.845	55.845
O	3	15.9994	47.99812

Tabla 9. Cálculo de la cantidad de óxidos a usar para la muestra $X = 0.07$.

Óxido	Pureza	Peso oxido	Masa óxido	Masa Usar	Pureza óxidos
Bi₂O₃	99.999	465.95896	2.263992218	1.052756381	1.052766809
Sm₂O₃	99.99	348.6982	1.694247947	0.05929864813	0.05930460859
Fe₂O₃	99.999	159.6882	0.7758898888	0.3872449406	0.3879488201

2.1.1.2. Macerado y prensado

Una vez se obtienen las cantidades indicada, se procede a mezclarlas en un mortero de ágata durante cuatro horas (4 h) a una presión y frecuencia constante y uniforme, el material del mortero es especialmente útil, debido a que no suelta impurezas que puedan contaminar las muestras durante todo el proceso de macerado, impurezas que pueden surgir por la constante presión. En esta fase, se busca disminuir el tamaño de los granos y homogeneizar el material (Peña Negrete, 2013). En un inicio se podían diferenciar cada oxido en el mortero, teniendo aproximadamente los siguientes colores (código hexadecimal) según óxido: Bi₂O₃: #adac8d, Sm₂O₃: #aea691 y Fe₂O₃: #3d3334. Ya terminado el macerado, se podía percibir a través del mango del mortero una uniformidad de grano homogénea, además, el color del compuesto terminó siendo aproximadamente igual al color: #643b37.

En el proceso de prensado, el material es compactado para que adopte la forma deseada, aplicando grandes cantidades de presión, disminuyendo la fracción de volumen vacío en el material. Los tipos de prensado se pueden dividir en tres (3) (Wilson Rodrigo & Juan Pablo, 2011):

- *Uniaxial*: La presión se realiza en una sola dirección, adquiriendo la forma del molde donde el polvo fue depositado.
- *Hidrostático o isostático*: El polvo (contenido en un envase plástico) es sumergido en líquido, de esta manera la presión sobre viene de todas las direcciones.
- *Presión en caliente*: Un incremento térmico para los dos (2) tipos de prensado anteriores, puede ayudar a la formación de cuellos de botella y a reducir la porosidad.

Diversas características pueden ser afectadas en una red cristalina, las cuales pueden ser visualizadas en una imagen de SEM, estas características se ilustran en la Figura 27.

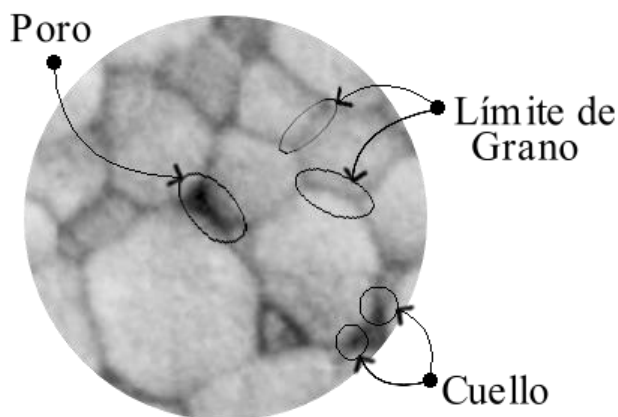


Figura 27. Ejemplo de las características de grano en una imagen SEM. Fuente: (Callister & Rethwisch, Materials Science and Engineering An Introduction, 2009).

El polvo obtenido del macerado se introdujo a una matriz de acero templado y mediante una prensa hidráulica de marca MEGA modelo KSC-15A, aplicando una fuerza uniaxial de 15.000 pa durante 15 minutos sobre dicha matriz, obteniendo así, una pastilla circular.

2.1.1.3. Calcinación

Esta fase es donde se da inicio a la reacción, esto con el fin de eliminar impurezas y conseguir la estructura cristalina deseada. Para lograrlo, se introduce las muestras a un horno tubular, en este caso de marca Thermo Scientific, durante un margen de temperaturas como se muestra en la rampa, en un intervalo de veinticuatro horas (24 h). En la precalcincación, cabe destacar que las muestras se dejan enfriar lentamente (Ríos Viasus, 2016), la precalcincación que se llevó a cabo en las diferentes muestras se puede apreciar en la Figura 28.

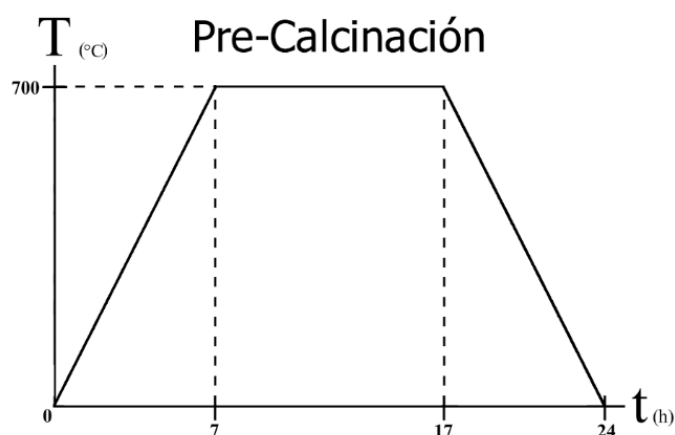


Figura 28. Pre-Calcinación para el sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$.
Fuente: Autor.

A continuación de la precalcincación y el prensado, se fragmentan las pastillas formadas en el mortero y se maceran una vez más durante tres horas (3 h), hasta tener de nuevo una mezcla de polvo de apariencia y textura homogénea, repitiendo así, las fases de macerado y prensado.

2.1.1.4. Sinterización

Es la fase final de todo el proceso y puede ser dividida en 3 etapas:

- *Inicial*: Las partículas dentro de un material se pueden considerar como un conjunto de esferas que se encuentran en contacto y donde se forman cuellos de sinterización. Si se

considera el radio del cuello (X) y el radio de las esferas (R), el crecimiento de la relación entre el radio del cuello y el de las esferas para una sinterización isotérmica se puede expresar como se muestra en la Ecuación 11.

$$\left(\frac{X}{R}\right)^n = \left(\frac{Bt}{D}\right)^m$$

Ecuación 11. Crecimiento de la relación entre el radio del cuello y el de las esferas.

Donde B es un parámetro característico del material y los exponentes m y n son variantes en función del proceso.

- *Intermedia:* El conjunto de granos se pueden representar con un conglomerado de partículas poliédricas que se encuentran entrelazadas por caras en común, con poros que hacen canales en las esquinas de los granos y conectado por puntos cuádruples (Boch & Nièpce, 2007; Kang, 2005).
- *Final:* La porosidad descrita en la etapa intermedia disminuye, pero en poros aislados se mantienen (Callister & Rethwisch, Materials Science and Engineering An Introduction, 2009).

La sinterización es la encargada de mantener a las partículas unidas por difusión, eliminar fases secundarias que pudieron haber surgido en fases anteriores, fomentar el crecimiento de granos y la desaparición de los límites de grano entre los mismos. Para esto, se somete a una calcificación levemente diferente, se aumenta la temperatura y se disminuye el tiempo a diez y ocho horas (18 h) como se muestra en la Figura 29. Al terminal el tiempo no se dejan enfriar lentamente como en la precalificación, sino que, se deja expuesto al ambiente rápidamente, lo que hace que sufran un cambio brusco de temperatura para acelerar el proceso de cristalización, esto se le conoce como quenching.

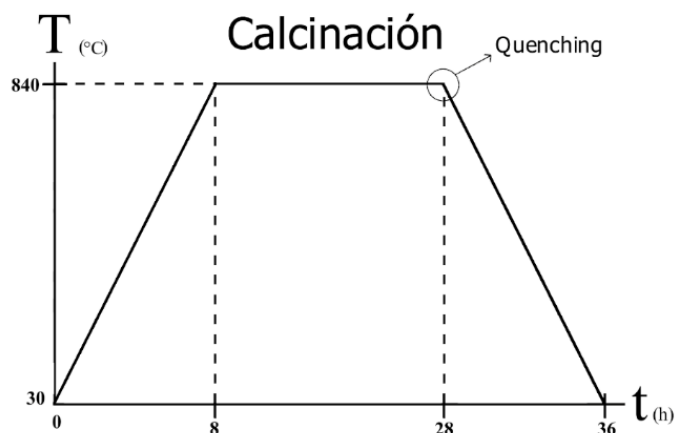


Figura 29. Calcinación para el sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$. Fuente: Autor.

2.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Es una técnica base para la caracterización estructural de los materiales, usándola para determinar la estructura cristalográfica del cristal. Esta técnica se puede realizar debido a que las longitudes de onda de algunos rayos X son aproximadamente iguales a la distancia entre planos de los átomos de los sólidos cristalinos, así, se pueden generar picos de difracción reforzados de intensidad variable que se producen cuando un haz de rayos X choca con un sólido cristalino. En los análisis modernos de cristales se utiliza un difractómetro de rayos X que tiene un contador de radiación que detecta el ángulo y la intensidad del haz difractado mientras que el contador se desplaza por un goniómetro circular sincronizado con la muestra. De esta forma, los ángulos de los haces difractados y sus intensidades pueden ser registrados simultáneamente, haciendo posible el análisis de los compuestos del material cerámico (Albella Martín, 2003).

2.2.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos-x es una de las técnicas de caracterización más potentes y más usadas para el análisis estructural de cristales, su importancia se da gracias a que es una técnica no destructiva, ya que la interacción de esta radiación con la muestra es suave, la longitud de onda

usada en esta técnica está alrededor de $\lambda \approx 1.5 \times 10^{-10}$, magnitud parecida al espaciado interplanar de los sólidos. Los rayos-x incidentes interactúan con un conjunto de átomos los cuales dispersan la onda mediante procesos elásticos e inelásticos, la difracción elástica es la responsable de la construcción del diagrama de difracción que nos puede informar sobre la composición y posición anatómica, espaciado interplanar, cambio de fases y de otro factor importante que es el tipo de la estructura cristalina. Las distancias interplanares (posición de los átomos en la celda unidad) que describen la ubicación de los máximos de difracción y las intensidades dependen de la naturaleza química de los átomos (Cullity & Stock, 2001).

Todo experimento de difracción de rayos X requiere de tres cosas fundamentales: Una fuente de producción de Rayos X, una muestra cristalina a investigar y un detector para recoger los rayos X difractados.

2.2.2. Ley de Bragg

La ley de Bragg (Hessenbruch, 2002) consiste en una refracción de rayos-x originada por planos que están formados por los átomos de la red cristalina que, a su vez, están separados entre sí por distancias constantes (d). Si los haces, de longitud de onda λ , inciden en fase sobre planos atómicos con un ángulo de incidencia Θ y forman un frente de ondas (A) que tras la reflexión sigue estando en fase, tendrán una reflexión cooperativa cumpliendo la ley de Bragg (Azaroff, 1970; Cowley, 1995). Si no están en fase los ángulos emergentes y se anulan entre sí, no se observará intensidad reflejada y no cumplirá esta ley.

Normalmente una difracción sucede en el momento en que la magnitud de una longitud de onda (λ) es del mismo orden que las distancias repetidas de los centros de dispersión. Teniendo en cuenta

que Θ no puede exceder la unidad (1) y que $n\lambda$ debe ser menor que $2d'$ para que lo anterior se cumpla. Podemos reescribir la ley de Bragg como se muestra en la Ecuación 12.

$$\lambda = 2 \frac{d'}{n} \sin \theta$$

Ecuación 12. Ley de Bragg

Es importante recordar que si se desea una difracción el valor de n no puede ser menor a 1, n solo es 0 cuando el rayo difractado está en la misma dirección que el rayo transmitido y por ende no puede ser observado. Es así, como todo rayo difractado observable a un ángulo 2Θ cumple la condición de la Ecuación 13.

$$\lambda < 2d'$$

Ecuación 13. Condición de un rayo difractado a un ángulo 2Θ .

Si λ llegase a ser muy pequeña, los ángulos de difracción serán muy pequeños para ser medidos correctamente. Ahora, ya que el coeficiente de λ es unidad, podemos considerar una reflexión de cualquier orden como una reflexión de primer orden para planos espaciados a una distancia $1/n$ del espacio anterior. Entonces, podemos decir que $d = \frac{d'}{n}$ y así escribir la ley de Bragg como se muestra en la Ecuación 14 (Waseda, Matsubara, & Shinoda, 2011; Kaszkur, 2000). El fenómeno descrito en la Ley de Bragg es ilustrado en la Figura 30.

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

Ecuación 14. Ley de Bragg cuando λ es muy pequeña.

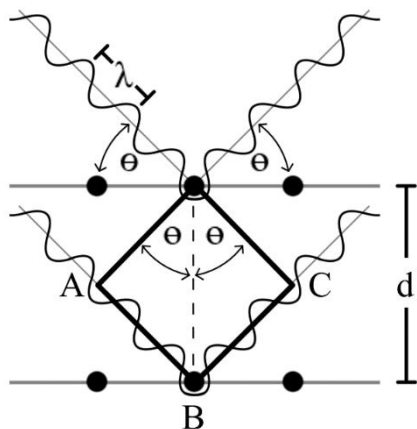


Figura 30. Ley de Bragg para un ángulo θ . Fuente: Autor.

2.2.3. Fuente de producción de rayos X

Los rayos X son producidos siempre que electrones a gran velocidad colisionan con un blanco de metal. Cualquier tubo de rayos X debe por lo tanto contener: una fuente de electrones, un alto voltaje de aceleración y un objetivo de metal.

Todos los tubos de rayos X contienen dos electrodos, un ánodo (objetivo de metal) y un cátodo que está mantenido a un alto potencial negativo, usualmente en orden de los 30 a 50 kV. Según la manera en que los electrones son previstos se pueden clasificar en:

- Tubos de gas: Los electrones son producidos por la ionización de una pequeña cantidad de gas. Tiene la ventaja de producir la radiación más pura disponible, ya que el objetivo nunca se contaminó con un metal extraño (Zambrano, 1995).
- Tubos con filamentos: La fuente de los electrones es un filamento caliente. Consisten en una envoltura de vidrio al vacío con un ánodo un extremo y cátodo en el otro, el cátodo es un filamento unido a un transformador de alto voltaje y el ánodo es un bloque de cobre unido a tierra. El filamento se calienta y emite electrones que son atraídos rápidamente al objetivo por el alto voltaje a través del tubo. Rodeando el filamento hay una pequeña copa metálica que se mantiene

a la misma tensión alta (negativa) que el filamento: por lo tanto, repele los electrones y tiende a enfocarlos en una región del objetivo. Los rayos X se emiten desde el objetivo y se escapan del tubo a través de dos o más ventanas en la carcasa del tubo (Ramírez Giraldo, Clavijo, & McCollough, 2008).

2.2.4. Difractómetros de rayos X

Existen diversos métodos para poder realizar análisis de difracción de rayos X, si usan película como detectora pueden usar el método de Laue, Oscilación, Weissenberg, Precisión, Debye-Scherrer o Guiner (Warren, 1941). Sin embargo, solo el método **difractométrico** nos permite tener un análisis sumamente riguroso sobre la muestra, ya que, posee un detector de contador. Los difractómetros que usan este método difractométrico se pueden dividir en:

➤ **Difractómetros de polvo:** Los rayos x provienen de un ánodo de cobre. Sus haces de luz son paralelos gracias a un juego de rendijas antes y después de incidir en la muestra. Los barridos con este difractómetro se realizan sincronizadamente Θ - 2Θ , o, en otras palabras, mientras la muestra avanza un ángulo Θ el detector avanza un ángulo 2Θ , manteniéndose así en todo momento la geometría y el haz difractado es recogido cuando se cumple la condición de Bragg (Herrera & Luzgardo, 2016; Domenech & Solans, 1981).

Este difractómetro posee la ventaja de tener una mayor intensidad, esto se debe a que pueden tener tubos de alta potencia. De manera contraria, su mayor limitante es su baja resolución, debido principalmente a la radiación no monocromática la resolución disminuye. Las longitudes de onda de la radiación X son $\lambda\text{-CuK}\alpha_1 = 0.15405 \text{ nm}$, $\lambda\text{-CuK}\alpha_2 = 0.15443 \text{ nm}$ y $\lambda\text{-CuK}\beta = 0.13922 \text{ nm}$, este último mostrando en los difractogramas de polvo un máximo de difracción correspondiente a la reflexión (001) del sustrato. Otra falencia es que estos refractómetros son poco sensibles al

ensanchamiento de los picos, producido cuando la estructura se relaja mediante la formación de dislocaciones. Es usado comúnmente en la determinación del periodo de superredes, para lo que es necesario realizar barridos largos.

➤ **Difractómetro de doble cristal o con monocromador:** Estos consiguen unos haces de rayos X paralelos y monocromáticos mediante la incidencia en un cristal (monocromador) situado en el ángulo de Bragg de una reflexión intensa. El haz que incide en el monocromador consta de dos longitudes de onda, que al difractarse forman ángulos diferentes. Una rendija entre el monocromador y la muestra impide el paso del haz menos intenso y, de esta forma, deja pasar al monocromado más intenso. De este modo se puede medir difractogramas de monocristales perfectos que son muy próximos al perfil intrínseco (Esteban , 2002; Civalero, 2017; Prutskij, y otros, 2004).

2.2.5. Detección de rayos X

Existen varios métodos usados para la detección de los rayos X difractados, los cuales pueden o bien medir estos uno a uno o recolectar una parte amplia de la difracción sobre su superficie, estos métodos son:

➤ **Pantallas fluorescentes:** Las pantallas fluorescentes están hechas de una delgada capa de compuestos, los cuales bajo la acción de rayos X fluórese en la región visible, emitiendo luz amarilla visible. Las pantallas fluorescentes son comúnmente en trabajos de difracción para localizar la posición de los rayos primarios cuando se ajusta el aparato (Villafuerte & Dávalos, 1995).

➤ **Película fotográfica:** La película fotográfica se ve afectada por los rayos X de manera muy similar a la luz visible. Sin embargo, el ennegrecimiento de la película causado por los diversos

componentes de la longitud de onda del espectro continuo es muy débil y debe acondicionarse de diversas maneras para obtener una imagen de buena calidad, por lo que en práctica es casi imposible medir fotográficamente las intensidades relativas de dos haces de diferente longitud de onda. Por otro lado, las intensidades relativas de los haces de la misma longitud de onda se pueden medir con precisión por medios fotográficos (Durand Nikonoff & Mendoza Alvarez, 1996).

➤ **Contadores:** Los contadores de rayos X son dispositivos que convierten los rayos X en una corriente eléctrica pulsante, y el número de pulsos de corriente por unidad de tiempo es proporcional a la intensidad de los rayos X que entran en el contador. Dentro de los contadores encontramos los proporcionales, los detectores de centelleo, los detectores semiconductores y los detectores PSD (Fischer, Colbert, & Gland, 1989; Hendee, Fine, & Brown, 1956).

2.2.6. Diagrama de difracción de rayos X

Un diagrama de difracción de rayos X recopila una serie de datos a partir de la intensidad en función del ángulo de difracción 2Θ , que son mostrados como picos. Estos datos son:

➤ **Posición de los picos:** Para obtener un haz de un conjunto de planos (**hkl**), es necesario tener una relación general combinando la ley de Bragg y la ecuación para el espacio del cristal en particular que ayude a predecir el ángulo de difracción para todo conjunto de planos. Esto se hace, debido a que, la difracción puede producirse también en los demás planos. Las direcciones de difracción están determinadas únicamente por la forma y tamaño de la celda unidad.

➤ **Intensidad de los picos de difracción:** Hay seis factores que influyen en la intensidad relativa de las líneas de difracción:

- **Factor de polarización:** La intensidad es máxima en la dirección del haz incidente y mínima en la dirección perpendicular al incidente.

- Factor de estructura: La dispersión de r-x por un átomo es la resultante de la dispersión por cada electrón y el de la celda unidad es la suma de todos sus átomos. La intensidad del haz difractado en la dirección que predice la Ley de Bragg es proporcional al cuadrado del módulo del factor de estructura.

- Factor de multiplicidad: El factor de multiplicidad, p, se define como el número de permutaciones de posición y signo de $\pm h$, $\pm k$, $\pm l$ para planos que tienen los mismos valores de d y F2.

- Factor de Lorentz: Hay tres factores geométricos que se tienen en cuenta aquí, primero, la intensidad difractada es máxima al ángulo de Bragg exacto, pero hay difracciones apreciables en ángulos ligeramente cercanos al de Bragg, segundo, la intensidad integrada de una reflexión a cualquier ángulo de Bragg depende del número de cristales orientados a ese ángulo y por último para ángulos bajos o próximos a 180° se recoge una fracción de cono mucho mayor que alrededor de $2\theta = 90^\circ$. Estos factores se combinan dando como resultado el Factor de Lorentz descrito en la Ecuación 15.

$$\text{Factor de Lorentz} = \left(\frac{1}{4 \sin^2 \theta} \right) \cos \theta$$

Ecuación 15. Factor de Lorentz.

Usado para disminuir la intensidad de las reflexiones a ángulos medios respecto a las de ángulos próximos a 0° o 180° .

- Factor de absorción: Tiene en cuenta el efecto de la atenuación de la intensidad conforme la radiación atraviesa la muestra.

- Factor de Temperatura: La agitación térmica disminuye la intensidad de un haz difractado ya que degrada la periodicidad de la red en la que se basa la Ley de Bragg. Este descenso en la intensidad se incluye en la Ecuación 16.

$$M = B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2$$

Ecuación 16. Factor de Temperatura

El cálculo final de la intensidad combinando todos los factores esta descrito en la Ecuación 17.

$$I = |F|^2 p \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} e^{-2M}$$

Ecuación 17. Intensidad final.

➤ **Perfil de los picos:** El perfil de los picos es definido tanto por factores instrumentales como factores basados en la estructura de la muestra, dando como resultado anchuras y formas en los picos totalmente diferentes. El tamaño del cristal y tensiones, aportan al ensanchamiento de los picos (Cullity & Stock, 2001).

2.2.7. Aplicación de rayos X

Los rayos x son ampliamente usados para:

➤ **Identificación de fases:** Una fase cristalina dada siempre produce un patrón de difracción característico, bien esté en estado puro o como constituyente de una mezcla. Este hecho es la base para el uso de la difracción como método de análisis químico. El análisis cualitativo se realiza mediante la identificación del patrón de esa fase. Para la identificación cualitativa se usa la Powder Diffraction File, esta base de datos contiene datos de d-I, además, de información cristalográfica y bibliográfica para gran cantidad de fases cristalográficas de materiales inorgánicos, minerales, productos farmacéuticos, etcétera (Quiroz, y otros, 2014).

➤ **Pureza de muestras:** En una mezcla de compuestos cada fase cristalina presente va a contribuir al patrón de difracción de r-x global. En química preparativa de materiales esto puede

utilizarse para identificar el grado de avance de una reacción y la pureza del producto. La difracción de r-x también puede utilizarse para identificar impurezas, bien sean reactivos que no han reaccionado completamente o subproductos de reacción. Sin embargo, esto tiene una limitación: la impureza debe ser cristalina, además la capacidad para detectar una impureza depende de la capacidad de ésta para dispersar la radiación y eso depende del número atómico (Tobón & Gómez, 2008).

➤ **Análisis cuantitativo:** El análisis cuantitativo puede basarse en dos métodos, los que emplean picos seleccionados como:

○ **Método de difracción-absorción:** Relación de intensidades de un pico en la fase pura y en la mezcla, es posible preparar una curva de calibrado con la siguiente fórmula, donde *i* hace referencia al pico y *j* a la fase. El cálculo para este método se aprecia en la Ecuación 18.

$$X_{\alpha} = \left(\frac{I_{ij}}{I_{ij}^0} \right) \left(\frac{\mu}{\mu_j} \right)$$

Ecuación 18. Método de difracción-absorción.

○ **Método de la adición estándar:** Se debe tener una fase de referencia (*i*) con por lo menos un pico no solapado y sin ningún pico de la fase a analizar (*j*). La metodología consiste en la adición de una cantidad conocida de fase pura *j*, *c'j*. Donde *I_{ij}/I_{ii}* es la relación entre las áreas integradas de los picos seleccionados para la fase analizada y la referencia, *K* es la pendiente de la recta de *I_{ij}/I_{ii}* frente a la cantidad añadida y *c_j* es la fracción en peso de *j* inicial. El cálculo para este método se aprecia en la Ecuación 19.

$$\frac{I_{ij}}{I_{ii}} = K(c'j + c_j)$$

Ecuación 19. Método de la adición estándar.

○ Método del estándar interno: La intensidad integrada de un pico de la fase analizada se compara con la intensidad de un pico de una fase añadida en proporciones conocidas de la siguiente manera. Donde se hace referencia al material estándar que debe ser químicamente estable, sin picos solapados, sin orientación preferente, etcétera. El cálculo para este método se aprecia en la Ecuación 20.

$$\frac{I_{ij}}{I_{is}} = K(c_j + cs)$$

Ecuación 20. Método del estándar interno.

La ecuación anterior es la base del método de la relación entre áreas integradas relativas o RIR, que puede ser reescrita en términos c_j como indica la Ecuación 22.

$$c_j = \frac{I_i I_j^{rel} c_j}{I_j I_i^{rel} RIR_{ij}}$$

Ecuación 21. Método del estándar interno para c_j .

Los valores para el parámetro se obtienen mediante calibración o calculados a partir de otros RIR (Cambeses & Scarrow, 2012; Bartolomé, 1996; Martín, 2006).

O también pueden basarse en métodos que utilizan todo el difractograma como:

○ Método de descomposición del difractograma: Se separa el difractograma en los difractogramas individuales de cada componente de la mezcla, se asignan las áreas integradas a cada componente y se aplican las metodologías basadas en selección de picos.

○ Método Rietveld. El difractograma es la suma de los patrones individuales de cada fase. Es necesario conocer la estructura cristalina de las fases componentes y se minimiza la diferencia entre difractograma experimental y el calculado como se indica en la Ecuación 22.

$$R = \sum W_i |Y_i(o) - Y_i(c)|^2$$

Ecuación 22. Método de Rietveld.

Donde $Y_i(o)$ e $Y_i(c)$ son la intensidad observada y calculada respectivamente en el punto i -ésimo del conjunto de datos. La información cuantitativa de cada fase se obtiene de los valores de los factores de escala (Gil Novoa, 2010; Casagrande & Blanco, 2004).

➤ **Determinación de estructuras cristalinas:** Para determinar la estructura cristalina se inicia recolectando datos para luego realizar la etapa de indexado usando software, entre los cuales están ITO, TREOR y DICVOL entre otros, para esta labor. Siguiendo al indexado se hace un ajuste de perfil para determinar las características de los picos, esto se hace con el método de Le Bail o con el método de Pawley. Ya estando los picos característicos se obtiene una aproximación de la estructura cristalina usando métodos como los de Patterson. Finalmente se refina la estructura usando el método de Rietveld, minimizando la diferencia entre la intensidad calculada y la medida experimentalmente (Solans & MIRAVITLLES, 1978; Ordóñez, 1996).

2.3. Caracterización estructural por SEM

Un microscopio electrónico de barrido (acoplado a un analizador de rayos X), es un sistema analítico diseñado para la visualización y análisis de características microscópicas, dando la posibilidad de obtener imágenes amplificadas del orden de 5 nm. En contraposición con la microscopía óptica que usa luz visible, el microscopio electrónico de barrido dirige un haz de electrones enfocado a un punto de la superficie de una muestra a analizar, los cuales provocan interacciones con la superficie de la muestra resultando en la emisión de fotones y electrones, estos se recogen por los detectores apropiados y son mostrados de manera gráfica. Esta técnica es muy usada en la industria, ya que, puede brindar información del tamaño del grano, rugosidad,

impurezas o el número atómico de los elementos presentes en un material. Cabe resaltar que las muestras usadas para esta técnica deben ser compatibles con el vacío, ser conductoras o bien tener una fina capa de película conductora (Ibáñez, 2014; Stokes, 2008).

2.3.1. Funcionamiento del SEM

Hay dos componentes grandes para un SEM, la columna de electrones y la consola de control. La columna consiste en:

- Una pistola de electrones, la cual puede ser un filamento de tungsteno, que genera estas partículas y las acelera a una energía entre 0.1 - 30 KeV.
- Dos o más lentes electromagnéticas, ya que, al salir de la pistola de electrones, estas partículas se encuentran muy dispersas y en así generarían una imagen poco nítida, las lentes electromagnéticas modifican la dirección de los electrones y los enfocan a un punto mucho más reducido.
- Dos bobinas de barrido, que al igual que las lentes electromagnéticas, influyen en la trayectoria del haz de electrones, haciendo que este haga un barrido por toda la superficie de la muestra variando sus campos magnéticos.
- Un detector BSE y un detector SE (algunos poseen solo un Everhart-Thornley, que es una mezcla de los dos antes mencionados). El detector BSE (Backscattered electron image) o el detector de retrodispersión, es el que observa las “colisiones elásticas” de las partículas aceleradas a altas energías (electrones) con una partícula estacionaria (la muestra), al saber la diferencia entre la energía inicial de la partícula acelerada y la final, se puede determinar el número atómico de la partícula con la cual se ha hecho colisión. Finalmente, el detector SE (Secondary electron) o detector de electrones secundario, este nos brinda la imagen a blanco y negro de la muestra

recolectando los electrones secundarios generados por el proceso de emisión secundaria, en el cual, al chocar una partícula acelerada con suficiente energía con una superficie, induce a una emisión de otra partícula, en este caso, electrones. Al instante de realizar la medición de estos electrones, no se puede distinguir si un determinado electrón pertenece al propio material o procede del haz de electrones y ha sido retrodispersado por la muestra, por esto, en la práctica se considera secundario a todo electrón que posee una energía inferior a 50 eV, y un electrón retrodispersado el que lo hace con una energía mayor.

La muestra en la columna del microscopio se encuentra en un vacío suministrado por una bomba de vacío incorporada al microscopio, esto previene la interacción del rayo de electrones, SE o BSE con las partículas de oxígeno u otra impureza que pueda dañar la imagen final (Flegler & John; Reimer, 2013; Renau-Piqueras & Faura, 1994).

El otro gran componente es la consola, la cual le permite a un operador manejar características como: el voltaje de aceleración y la corriente de emisión del haz de electrones, el control de los lentes electromagnéticos y finalmente los niveles de contraste y luminosidad de la imagen. Todo para poder obtener una imagen de alta calidad para su posterior análisis, siendo retroalimentado por los resultados que se van obteniendo por los detectores en la columna.

2.3.2. Módulos de Imagen SEM

Las diferentes características de las micrografías del SEM dependen principalmente de cuatro parámetros (Goldstein, et al., 1977), que pueden verse reunidos de manera gráfica en la Figura 31:

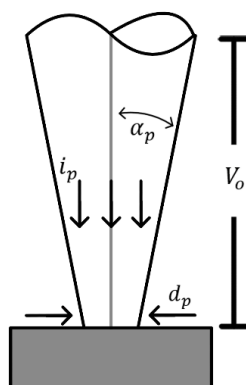


Figura 31. Parámetros que influyen en una imagen SEM. Fuente: Autor.

➤ El tamaño del haz de electrones (d_p): Es el diámetro final del haz en la superficie de la muestra. Este parámetro es el encargado de la resolución de la imagen, para tener una buena resolución, el tamaño del haz de electrones debe ser tan pequeño como sea posible y a su vez debe contener suficiente corriente para sobrepasar el umbral de visibilidad. La deficiencia de este parámetro puede observarse en la Figura 32.

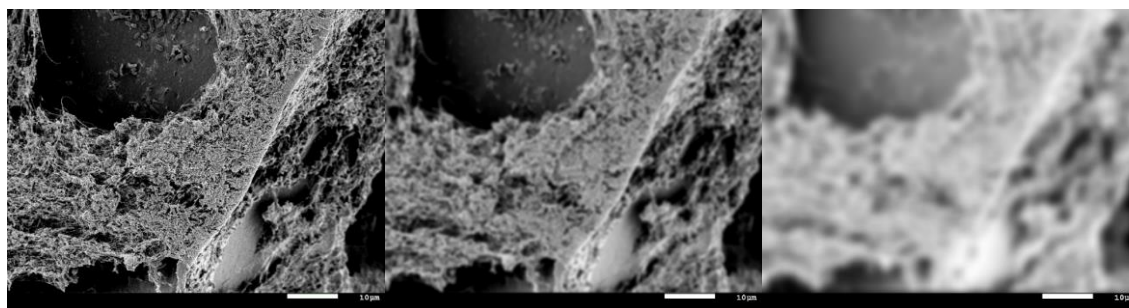


Figura 32. SEM de esponja con microbios con una variación de d_p a 5 nm, 10 nm y 20 nm de izquierda a derecha respectivamente. Fuente: (Microscopy, 2019).

➤ Corriente del haz de electrones (i_p): Es la corriente de electrones que se imprime sobre la muestra. Este parámetro establece la calidad y la visibilidad de la imagen, ya que, entre más grande sea la corriente del haz de electrones, se verán mucho mejor los detalles a escala microscópica de la muestra. La deficiencia de este parámetro puede observarse en la Figura 33.

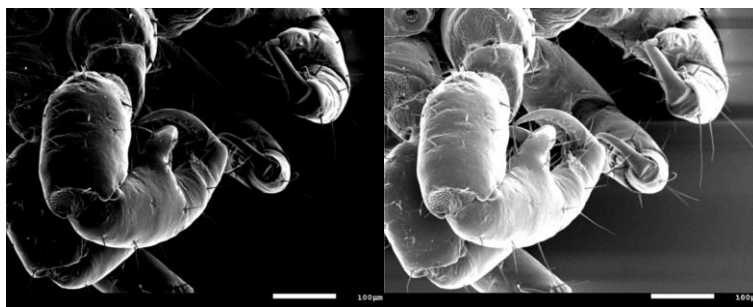


Figura 33. SEM de piojo humano con una variación de i_p a baja corriente y a alta corriente de izquierda a derecha respectivamente. Fuente: (Microscopy, 2019).

➤ El ángulo de convergencia del haz de electrones (α_p): Es la mitad del ángulo del cono de electrones que convergen sobre la muestra. Este parámetro regula la profundidad del foco, para lograr un buen enfoque el ángulo de convergencia del haz de electrones debe ser tan pequeño como sea posible. Al hacer el ángulo de convergencia bajo el diámetro del haz cambia solo un poco a lo largo de toda la distancia vertical. La deficiencia de este parámetro puede observarse en la Figura 34.

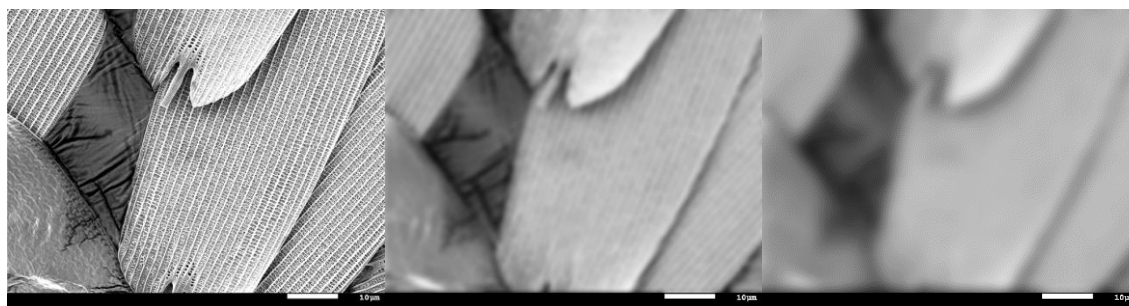


Figura 34. SEM de escama de mariposa azul con una variación de α_p a un ángulo bueno, medio y malo de izquierda a derecha respectivamente. Fuente: (Microscopy, 2019).

➤ El Voltaje de aceleración del haz de electrones (V_o): El voltaje del haz de electrones define la profundidad a la que penetran estas partículas en las capas electrónicas del material. Para un voltaje de aceleración bajo, el haz de electrones interactúa únicamente con las capas que están muy cerca de la superficie de la muestra, obteniendo un gran detalle de la superficie. Si el voltaje de aceleración es muy alto el haz de electrones penetra las capas superficiales de la muestra, trayendo

así muestras del interior de la misma y obteniendo poco detalle en la superficie por la interferencia de las señales de las capas más internas alcanzadas. Sin embargo, hay que tener en cuenta que a pesar que un voltaje de aceleración bajo provee de un gran detalle de la superficie, también puede acarrear problemas en la resolución. La deficiencia de este parámetro puede observarse en la Figura 35.

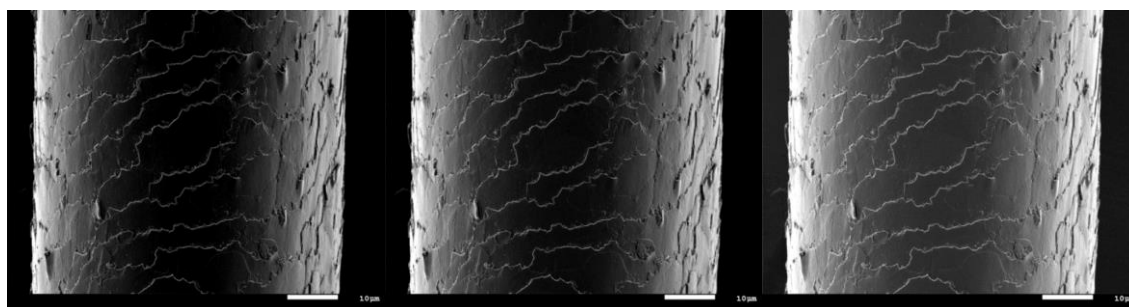


Figura 35. SEM de cabello humano masculino rojo con una variación de V_o a 5 Kv, 10 Kv y 20 Kv de izquierda a derecha respectivamente. Fuente: (Microscopy, 2019).

2.3.3. Microanálisis

Consiste en el análisis de características muy pequeñas de las muestras por medio de cualquier técnica. Al momento en que los electrones (con una cantidad de energía apropiada) interactúan con la muestra, esta produce rayos X cuya energía y cantidad depende de la misma. Por tal motivo, se usa comúnmente este fenómeno para realizar análisis de los elementos que componen la muestra en cantidades de micro-volúmenes, esto se conoce como microanálisis.

La intensidad de la señal de electrones retrodispersados, para una energía dada del haz, depende del número atómico del material (a mayor número atómico mayor intensidad). Las zonas con menor número atómico se verán más oscuras que las zonas que tienen mayor número atómico (Lawes, 1987).

Las muestras fueron enviadas a la Universidad Nacional de Colombia, ya que ellos constan de un microscopio electrónico de barrido de referencia FEI Quanta 200, esto con el fin obtener las imágenes respectivas de los granos para las muestras. El microscopio usado se aprecia en la Figura 36.

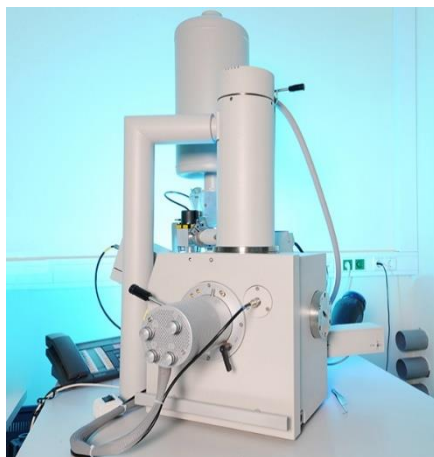


Figura 36. Referencia del equipo usado por la Universidad Nacional de Colombia, para el análisis de las muestras. Fuente: (Nanoanalysis, 2019).

2.4. Determinación de las propiedades magnéticas y eléctricas mediante curvas de imantación

En materiales ferromagnéticos los momentos magnéticos, a escala atómica, están todos alineados. Sin embargo, a escala macroscópica, el momento magnético de la muestra puede ser muy inferior al momento de saturación, lo que hace complicado percibir sus propiedades magnéticas. Es por ello que se han desarrollado dispositivos para poder realizar mediciones del comportamiento magnético mediante inducción o campos magnéticos llamados magnetómetros. Así, el magnetómetro posibilita la toma de datos para características relevantes de diferentes muestras como: parámetros superconductores y propiedades magnéticas.

2.4.1. Técnicas de mediciones magnéticas

En general se pueden usar dos técnicas para realizar las mediciones magnéticas de un material:

- Sumergir la muestra en un campo magnético no uniforme y tomar mediciones de la fuerza que experimenta. Esta puede ser llevada a cabo por una Balanza de Faraday o un Magnetómetro de Gradiente de Campo Alternado (AFGM) (Vieira, Chávez, & Sommer, 2013).
- Analizar la inducción magnética ocasionada por el movimiento relativo entre un arreglo de bobinas detectoras y una muestra. Los instrumentos que pueden llevar a cabo esto son: el Magnetómetro de Muestra Vibrante (MMV) (Foner, 1959), el Magnetómetro de Bobinas Vibrantes (MBV) (Smith D. O., 1956) y el Dispositivo Superconductor de Interferencia Cuántica (SQUID) (Fagaly, 2006; Magnusson, Djurberg, Granberg, & Nordblad, 1997; Enpuku, et al., 1999).

El magnetómetro usado para el proceso experimental fue un equipo de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia modelo MPMS-5S, producido por Quantum Design, el cual posee un sensor SQUID (superconducting quantum interference devices). El cual es capaz de producir campos magnéticos del rango de 50 KOe, bajo temperaturas desde 1.7 K hasta 400 K, con una precisión de 0.01 K.

2.4.2. Dispositivo superconductor de interferencia cuántica SQUID

Alrededor del mundo los magnetómetros que usan dispositivos superconductores de interferencia cuántica o SQUID, por sus siglas en inglés, se han posicionado como equipos estándar para realizar mediciones magnéticas en grandes laboratorios, variando según propósitos específicos para los que pueden ser diseñados. Sin embargo, la parte principal del magnetómetro comúnmente está formada por: una sonda SQUID, transformador de flujo, bobinas detectoras,

imán, interruptores de calor, porta muestras y un blindaje electromagnético. El magnetómetro está constituido por tres controladores; El primero es un controlador encargado de la traslación o transporte de la muestra, el acoplamiento entre el detector y la fuente de corriente para la bobina superconductora son muy importantes para la operación de modo persistente, el segundo es el controlador de gas y el tercero es el controlador de una fuente R/G que comanda el sensor de temperatura y el de gas (Fagaly, 2006).

La magnetización de una muestra puede ser analizada por el SQUID aplicando los siguientes principios:

- Moviendo la muestra por bobinas detectoras y analizando su magnitud de salida.
- Se mantiene la muestra en una de las bobinas del gradiómetro. Al momento del cambio de la magnetización (cambiando la temperatura), la magnetización diferencial es obtenida.

2.4.3. Medición DC

Después de centrar la muestra en una de las bobinas captadoras la magnetización diferencial puede ser medida en un campo constante aplicado en función de la temperatura o del tiempo. Cuando la dependencia de la temperatura se mide, la temperatura se cambia paso a paso, mientras que la salida del SQUID se registra a una temperatura constante. La temperatura se deriva de la susceptibilidad $d/dT(\chi T)$, la cual, cerca de T_N es proporcional a el calor específico magnético.

La relajación magnética, es decir, el cambio de la magnetización con el tiempo a una temperatura constante, es medida después de aplicar o apagar un campo magnético. El tiempo $t = 0$ es definido como el tiempo cuando el campo se aplica o se elimina.

2.4.4. Susceptibilidad AC

Para medir la susceptibilidad ac, una bobina pequeña, se enrolla directamente en una muestra o en un cilindro de zafiro puesto alrededor de la muestra. Las corrientes AC a través de las dos bobinas son ajustadas para lograr una salida ac desde el SQUID que está cerca a cero a una temperatura de referencia. La dependencia de la temperatura de la susceptibilidad ac puede entonces ser medida (Lawes, 1987).

CAPITULO III: RESULTADOS Y DISCUSION

La razón de este trabajo de investigación reside en determinar las propiedades estructurales y magnéticas de la ferrita de bismuto (BiFeO_3) dopado con samario (Sm) a diferentes cantidades mediante el uso de herramientas como: la difracción por rayos X en conjunto con el refinamiento rietveld y la toma de imágenes por microscopía electrónica de barrido para los análisis estructurales, y la toma de histéresis magnéticas con curvas ZFC para evaluar el desempeño de las propiedades magnéticas.

3.1. Análisis estructural

Para obtener los parámetros de red de las muestras del sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$, se recurre al análisis de muestras de DRX por el método de refinamiento Rietveld que mostrara cuantitativamente el cambio en la estructura cristalina dopada con samario y el análisis de imágenes por SEM, para corroborar visualmente lo obtenido por medio del DRX. Para esto se usó el software SPuDS, el cual nos permitió determinar la estabilidad cristalina de la perovskita y sus posiciones atómicas, con el fin de realizar una simulación de la muestra en el software X'Pert HighScore.

Finalmente se utiliza el software GSAS para refinar por Rietveld los DRX obtenidos mediante las muestras y compararlos con los simulados.

3.1.1. Resultados caracterización estructural por DRX

Para analizar la influencia de la sustitución de samario en la estructura del BiFeO_3 , se observan en la Figura 37 los DRX de la cerámica $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.04$ y 0.07) a temperatura ambiente. Comparando las dos muestras, se puede apreciar una reducción de intensidad en los picos b , c , d

y *e* con el aumento del samario en la estructura, haciendo la estructura menos cristalina. Esto es debido a que los iones de samario poseen un radio iónico más pequeño que el ostentado por el bismuto. Haciendo una aproximación a los picos principales de la estructura, se revelan diversos cambios presentados en los difractogramas a medida que se aumenta la concentración de samario, cambios como:

- En *b* el pico situado en 37 grados va perdiendo intensidad, mientras que el pico en 32.1 grados va aumentando.
- En *c* ambos picos presentes, progresivamente reducen su separación.
- En *d* el pico va reduciéndose a medida que aparece otro pequeño en la posición 46 grados
- En *e* el pico en 56.2 grados disminuye su intensidad y se acerca al pico más grande, que como se observa, está conformado por 2 picos en la muestra $X = 0.04$, pero en $X = 0.07$ se fusionan en un solo pico.

Las diferencias entre los DRX antes mencionadas indican una continua distorsión de la estructura romboédrica original de esta perovskita a medida que aumenta el dopante, alterando además sus propiedades.

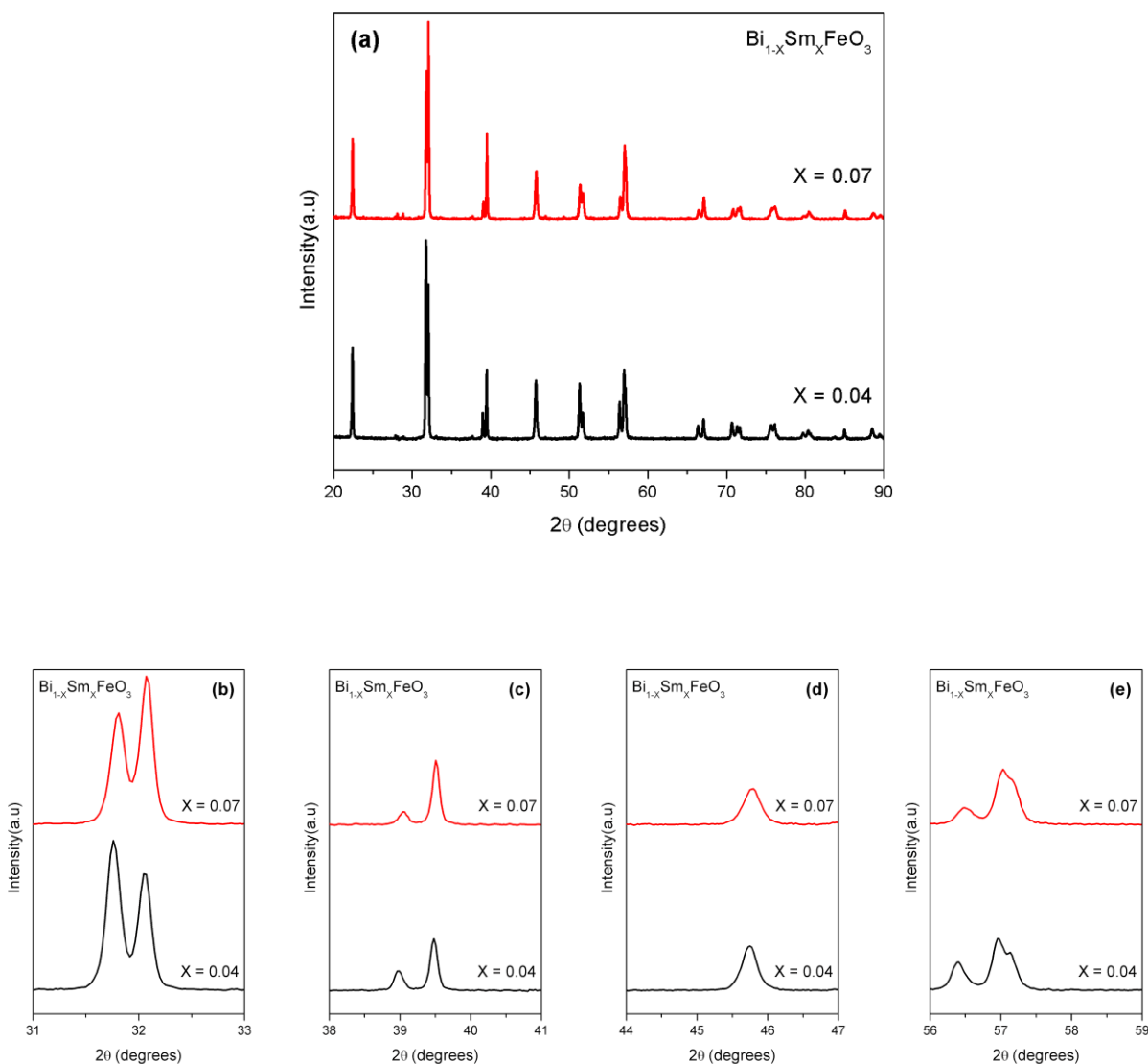


Figura 37. Comparación entre los DRX del sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ para ($X = 0,04$ y $0,07$) (a), picos entre las posiciones 31-33 (b), picos entre las posiciones 38-41 (c), picos entre las posiciones 44-47 (d) y picos entre las posiciones 56-59 (e). Fuente: Autor.

Refinamiento Rietveld

Tanto las Figura 38 como la Figura 39 muestran los resultados dados en los refinamientos Rietveld de las muestras $\text{Bi}_{0,96}\text{Sm}_{0,04}\text{FeO}_3$ y $\text{Bi}_{0,93}\text{Sm}_{0,07}\text{FeO}_3$ respectivamente. Ambas muestras revelan una fase principal donde la estructura es romboédrica y no sufre una transición a ortorrómbica debido a las bajas concentraciones del Sm, como se describe previamente en otras publicaciones (Ochoa-

Burgos, Parra-Vargas, Mejía-Gómez, & Grave, 2018), estas muestras poseen límites de fase que modifican sus propiedades estructurales y físicas mediante el continuo dopaje.

Daisuke Kan contribuye con el estudio de los fenómenos sucedidos al dopar el sistema BiFeO_3 con diferentes tierras raras, entre ellas samario (Sm), al poner de manifiesto una transición en la estructura cristalina, que ocurre gracias a que el radio iónico de la tierra rara se hace cada vez más grande entre más se reemplaza el bismuto con el dopante, comportamiento causado por la presión hidrostática, gracias a la sustitución química.

El refinamiento para la muestra $\text{Bi}_{0.96}\text{Sm}_{0.04}\text{FeO}_3$ no mostró fases secundarias, por lo que la diferencia (línea azul) entre el DRX calculado (línea roja) y el DRX experimental (línea formada por X). En cambio, el refinamiento para la muestra $\text{Bi}_{0.93}\text{Sm}_{0.07}\text{FeO}_3$ muestra fases secundarias de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ las cuales representan alrededor del 4% del total, a diferencia de la principal de $\text{Bi}_{0.93}\text{Sm}_{0.07}\text{FeO}_3$ que es alrededor del 96% del total, sin embargo, esto no hace que la diferencia (línea azul) entre el DRX calculado (línea roja) y el DRX experimental (línea formada por x) sea significativa.

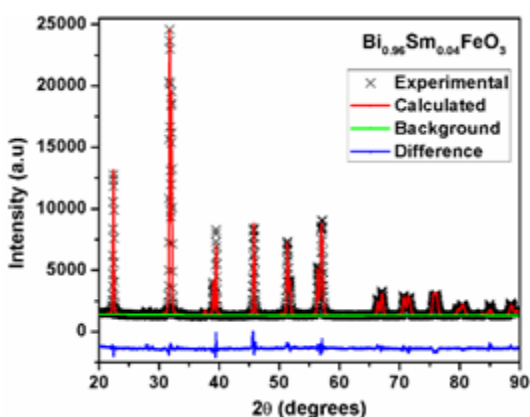


Figura 38. Refinamiento Rietveld para $\text{Bi}_{0.93}\text{Sm}_{0.07}\text{FeO}_3$. Fuente: Autor

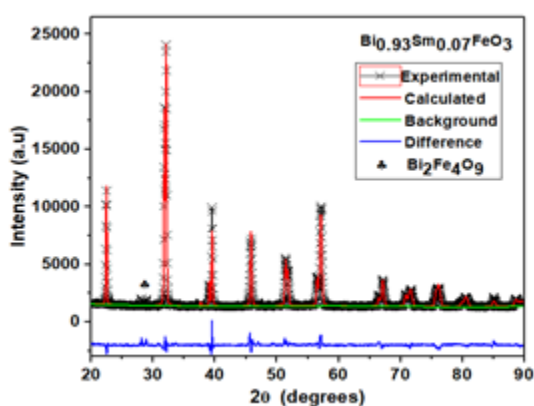


Figura 39. Refinamiento Rietveld para $\text{Bi}_{0.96}\text{Sm}_{0.04}\text{FeO}_3$. Fuente: Autor.

Entre tanto los resultados de los parámetros de red atómica para los refinamientos de Rietveld obtenidos se muestran en la Tabla 10 y la Tabla 11, con una simetría de grupo espacial R3c (romboédrica).

Tabla 10. Parámetros de red atómica del refinamiento Rietveld obtenido.

Parámetros de red atómica						
x	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α	β	γ
0.04	5.5805	5.5805	13.8550	90.000	90.000	120.0000
0.07	5.5819	5.5819	13.844	90.000	90.000	120.0000

Tabla 11. Posiciones atómicas del refinamiento de Rietveld obtenido.

Bi _{1-x} Sm _x FeO ₃									
Posición anatómica (X = 0.04)					Posición anatómica (X = 0.07)				
Átomos	x	y	z	OCC	Átomos	x	y	z	OCC
Bi	0.0000	0.0000	0.7767	0.9333	Bi	0.0000	0.0000	0.7756	0.8688
Sm	0.0000	0.0000	0.2281	0.0519	Sm	0.0000	0.0000	0.7575	0.0119
Fe	0.0000	0.0000	0.9993	1.0132	Fe	0.0000	0.0000	0.9969	0.9828
O	0.8976	0.6534	0.4965	1.0045	O	0.8918	0.6596	0.4941	1.1345

Como se puede observar en la Tabla 10 todos los parámetros de red atómica α , β y γ se mantuvieron constantes independientemente de las concentraciones de samario, sin embargo, los parámetros a y b incrementaron de acuerdo el nivel de samario de la muestra a diferencia de c que decremento, estas diferencias son mínimas, por lo que pueden ser despreciables dejando a ambas

muestras romboédricas. Los parámetros estadísticos para cada uno de los refinamientos fueron: $\chi^2 = 4.941$ y $R(F^2) = 0.0742$ para el sistema $\text{Bi}_{0.96}\text{Sm}_{0.04}\text{FeO}_3$, y $\chi^2 = 5.124$ and $R(F^2) = 0.0565$ para el sistema $\text{Bi}_{0.93}\text{Sm}_{0.07}\text{FeO}_3$.

3.1.2. Resultados SEM

Para realizar los análisis de los resultados obtenidos en el SEM, se tomó como referencia múltiples reportes donde se sintetizaron diferentes muestras de BiFeO_3 , variando parámetros como las concentraciones de bismuto, en contraposición con las concentraciones de hierro o la temperatura a la cual fueron tomadas (Li, Zhang, Zheng, Zheng, & Wang, 2017; Gao, et al., 2007; Fruth, et al., 2007). Resaltando un estudio en particular (Lahmar, et al., 2011), que fue desarrollado con el fin de investigar de la influencia del exceso de bismuto y hierro en la estabilidad de la microestructura de películas finas de BiFeO_3 . Las muestras analizadas, fueron variaciones de concentraciones en la estructura clásica de perovskita BiFeO_3 , siendo las muestras 5BiFeO y 10BiFeO , las de mayor cantidad de bismuto, las muestras Bi_5FeO y Bi_{10}FeO de las de mayor cantidad de hierro, y finalmente la cerámica base BiFeO_3 , que se muestra en la Figura 40, para comprar con las demás. Una inspección visual en los resultados de dicho estudio, lleva a concluir que el aumento de la concentración de bismuto causó un notable aumento del tamaño de grano, una difuminación del límite del grano y la desaparición de la porosidad. Además, sugiere una transición de una estructura monoclinica a ortorrómbica.

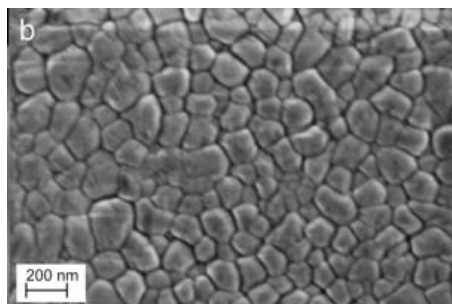


Figura 40. SEM de muestra de BiFeO_3 pura. Fuente: (Lahmar, et al., 2011).

Los resultados de las pruebas de microscopía electrónica de barrido (SEM) para las muestras de $\text{Bi}_{0.96}\text{Sm}_{0.04}\text{FeO}_3$ y $\text{Bi}_{0.93}\text{Sm}_{0.07}\text{FeO}_3$ son mostradas en la Figura 41.

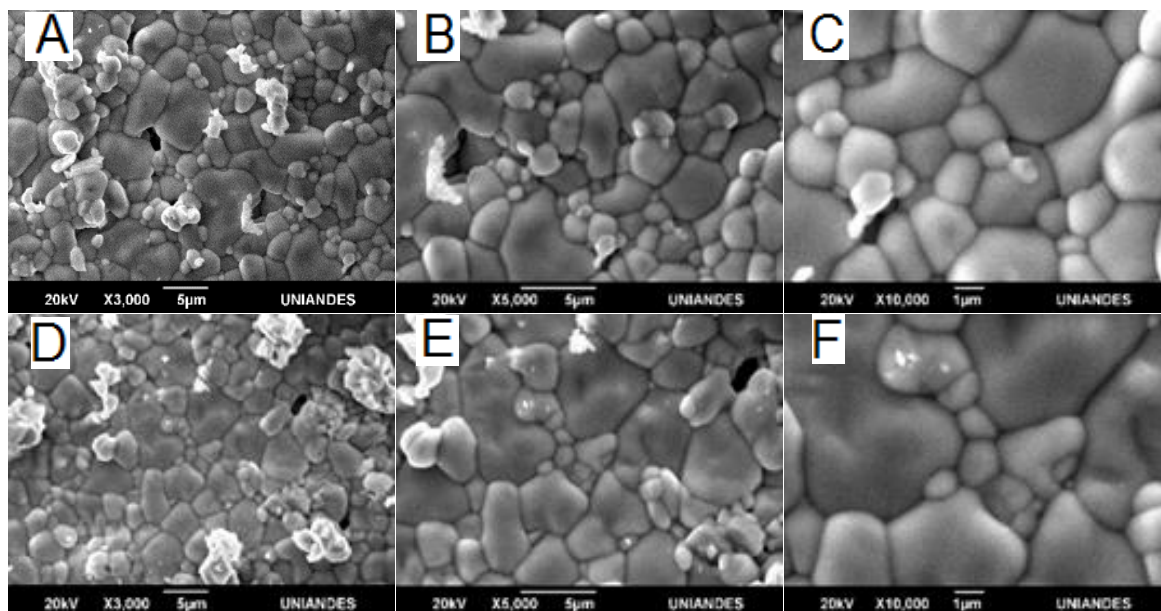


Figura 41. En las imágenes A, B y C se visualizan los SEM para $\text{Bi}_{0.96}\text{Sm}_{0.04}\text{FeO}_3$ con aumento X 3000, X 5000 y X 10000 respectivamente, y las imágenes D, E y F se visualiza los SEM para $\text{Bi}_{0.93}\text{Sm}_{0.07}\text{FeO}_3$ con aumento X 3000, X 5000 y X 10000 respectivamente. Fuente: Autor.

Para realizar los análisis de cada muestra, se tomaron las imágenes con un aumento X3.000 a 20 KV y se extrajeron los tamaños para cada grano transponiendo el SEM con un enmallado rojo de 5 μm y un enmallado azul de 1 μm para cada lado de cuadrado como se muestran en la Figura 42 y la Figura 43 para las muestras $\text{Bi}_{0.96}\text{Sm}_{0.04}\text{FeO}_3$ y $\text{Bi}_{0.93}\text{Sm}_{0.07}\text{FeO}_3$ respectivamente.

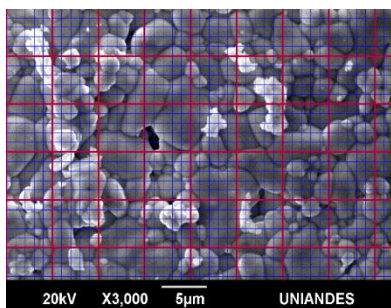


Figura 42. SEM con cuadrícula para $\text{Bi}_{0.96}\text{Sm}_{0.04}\text{FeO}_3$.
Fuente: Autor.

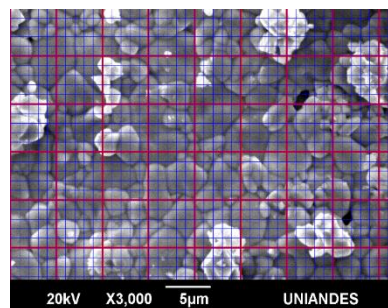


Figura 43. SEM con cuadrícula para $\text{Bi}_{0.93}\text{Sm}_{0.07}\text{FeO}_3$.
Fuente: Autor.

No se tomaron en cuenta los granos cuyo contorno no puede visualizarse con facilidad. Terminando las mediciones, se contaron un total de 184 en el SEM de la muestra $X = 0.07$ y 206 granos para la muestra $X = 0.04$. Como muestran las gráficas de la Figura 44 y la Figura 45, luego de realizar el análisis estadístico del tamaño de cada grano contado, se observa que el tamaño de los granos para ambas muestras oscila entre los 5 μm , teniendo la muestra $X = 0.07$ una tendencia un poco mayor que la muestra 0.04.

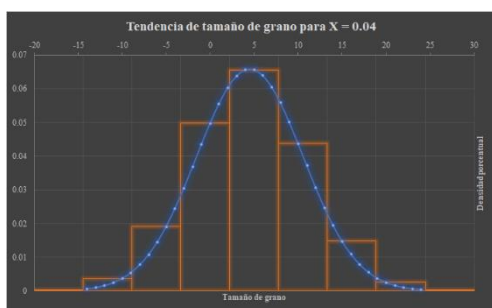


Figura 44. Gráfica de la tendencia de tamaño de grano para $\text{Bi}_{0.96}\text{Sm}_{0.04}\text{FeO}_3$. Fuente: Autor.

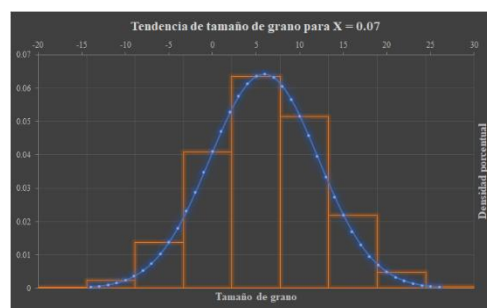


Figura 45. Gráfica de la tendencia de tamaño de grano para $\text{Bi}_{0.93}\text{Sm}_{0.07}\text{FeO}_3$. Fuente: Autor.

Si se comparan los resultados obtenidos, con la muestra de BiFeO_3 , se aprecia que muchas de las características originales se mantienen con la sustitución de samario. Además, se observa que a un nivel mayor de dopaje se aumenta el tamaño de grano y la porosidad.

Una inspección superficial de los SEM maximizados con un aumento de $\times 10.000$ a 20 KV, revela que existen límites de granos muy bien definidos que terminan en sus respectivos cuellos que igualmente son claros, indicando así, una alta densificación de granos en la muestra, resultado de un buen proceso de sinterizado.

A su vez, se observa una muy baja porosidad, llegando a ser casi nula, esto refuerza la alta densificación del proceso de sinterizado y en conjunto con una tendencia en el tamaño, muestra una alta homogeneidad en ambas muestras. Esto indica que las propiedades de las muestras,

también son homogéneas a lo largo de toda la cerámica sintetizada. También, se presentan ocasionales fases secundarios en forma de aglomerados.

3.2. Análisis de respuesta magnética

Para obtener los parámetros de las propiedades magnéticas de las muestras del sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$, se recurre al análisis de las curvas de histéresis magnética a 50 K y 300 K, graficando los resultados gracias al software OriginPro 8.

Finalmente se utiliza el mismo software para graficar las respuestas ZFC en un rango de temperaturas de 50 K a 350 K. Conociendo así, las temperaturas donde se presenta una transición de fase y los puntos características de su histéresis magnética.

3.2.1. Curvas de histéresis M-H

A continuación, se muestra la dependencia de la magnetización frente a un campo magnético en dos tipos diferentes de temperaturas, a 50 K (líneas negras) y a 300 K (líneas rojas), pero no sin antes compararlas con histéresis magnéticas de cerámicas puras de BiFeO_3 .

Como se reporta en varios estudios (Pradhan, et al., 2005; Liu, Hu, & Du, 2011; Jiang, Nan, Wang, Liu, & Shen, 2008; Lu, et al., 2010; Zhu, Guo, & Ye, 2008), donde se realizaron pruebas sobre muestras de BiFeO_3 puro para analizar las histéresis magnéticas, este material tipo perovskita presenta propiedades antiferromagnéticas en el ordenamiento de sus dipolos frente a la presencia de un campo magnético, lo que ocasiona que posea una buena orientación en la presencia de un campo magnético externo, sin embargo al ser retirado, muchos de los dipolos magnéticos pierden la orientación inducida, por lo que su magnetización remanente es muy baja como se muestra en la Figura 46, lo suficiente para no tener aplicaciones prácticas en la industria, a diferencia de

muchos otros materiales (Suzuki, et al., 1996; Suzuki, Epitaxial spinel ferrite thin films, 2001; Suzuki, Hu, Van Dover, & Cava, 1999), cuyas histéresis magnéticas poseen una apariencia más rectangular, teniendo un valor de magnetización remanente más cercano al campo magnético externo aplicado como se muestra en la Figura 47. Las histéresis magnéticas para dichas muestras de BiFeO_3 , confirman que no hay una inclinación a un comportamiento ferromagnético, además, demuestra la ausencia de impurezas relacionadas con el hierro.

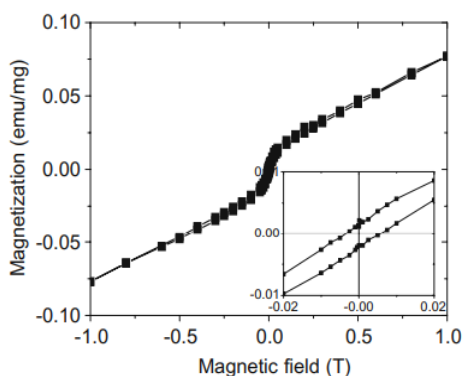


Figura 46. Grafica de histéresis magnética para una muestra de BiFeO_3 pura. Fuente: (Jiang, Nan, Wang, Liu, & Shen, 2008).

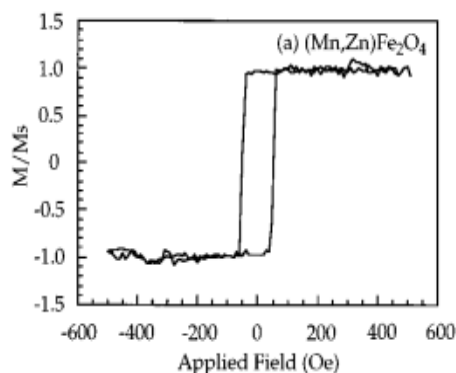


Figura 47. Grafica de histéresis magnética para una ferrita. Fuente: (Suzuki, et al., 1996).

Un agregado de los reportes antes mencionados sobre las histéresis magnéticas del BiFeO_3 , es el análisis de estas en varias temperaturas, confirmándose en todas, la mejora de las respuestas magnéticas a medida que se alejan de sus temperaturas de transición de fase ($T_C = 1083 \text{ K}$ y $T_N = 657 \text{ K}$).

Ambas curvas de histéresis magnética (M-H) para los sistemas de perovskita $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.04$ y 0.07) tomados a temperatura ambiente y 50 K , muestran polarizaciones coercitivas delgada, sin embargo, poseen una magnetización remanente diferente de cero como se muestra en la Figura 48 y la Figura 49, refiriendo a un comportamiento ferromagnético. El sistema con más las muestras de samario exhibe una mayor magnetización remanente y un campo coercitivo bajo,

por lo que es posible inferir que la sustitución de samario en el sitio A influye en las propiedades magnéticas del sistema BFO_3 .

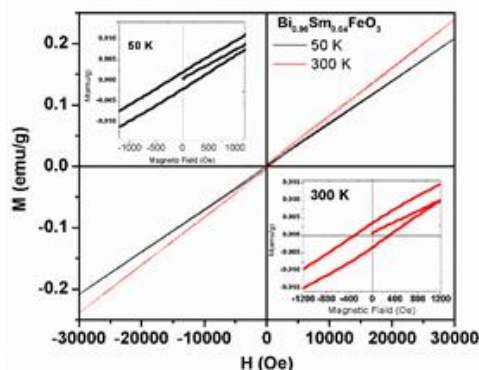


Figura 48. Gráfica de histéresis magnética para la muestra $\text{Bi}_{0.96}\text{Sm}_{0.04}\text{FeO}_3$, para 50 K (línea negra) y 300 K (línea roja). Fuente: Autor.

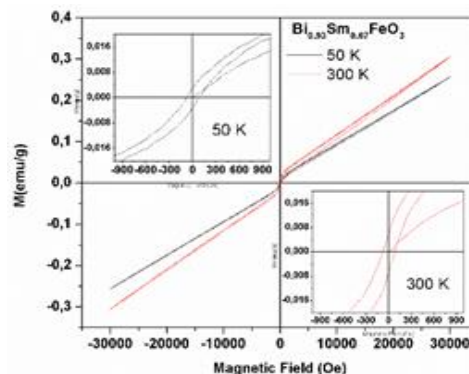


Figura 49. Gráfica de histéresis magnética para la muestra $\text{Bi}_{0.93}\text{Sm}_{0.07}\text{FeO}_3$, para 50 K (línea negra) y 300 K (línea roja). Fuente: Autor.

En la Tabla 12 se pueden observar una comparación entre los valores de los campos remanentes (M_R) y los campos coercitivos (H_C) de las diferentes muestras a 50 K y 300 K.

Tabla 12. Resultados de las pruebas de magnetización para el sistema $\text{Bi}_{1-X}\text{Sm}_X\text{FeO}_3$ ($X = 0,04$ y $0,07$) a temperaturas de 50 K y 300 K.

T = 50 K			T = 300 K	
X	H_C (Oe)	M_R (emu/g)	H_C (Oe)	M_R (emu/g)
0.04	262	0.001919	296	0.0035
0.07	79	0.003015	80	0.0059

Como se puede observar en la Tabla 12, los campos magnéticos remanentes son más altos con respecto a la concentración de samario, inclusive, comparando los resultados de las magnetizaciones con muestras de samario sin dopar como en el estudio (Lu, et al., 2010), donde se reporta una magnetización de 2.2×10^{-3} emu/mol, indicando que la magnetización ha aumentado bastante. Por otro lado, el campo coercitivo disminuye respecto a la concentración de samario. El

radio iónico de Sm^{+3} es más bajo en comparación con el de Bi^{3+} . El dopaje con elementos de estas tierras raras afecta los vínculos entre Bi-O y Fe-O, según los informes de Gómez y colaboradores (Gómez, García, Palacio, & Vargas, 2015; Gómez, et al., 2016).

3.2.2. Curvas ZFC

Con el fin de visualizar el orden magnético de las muestras, se realizan los análisis de la dependencia del enfriamiento en campo cero (ZFC) frente a la temperatura. Como se muestran en algunos estudios (Ramachandran & Rao, 2009; Vijayanand, Mahajan, Potdar, & Joy, 2009) realizados sobre la ferrita de bismuto, el comportamiento de sus curvas magnéticas ilustra un punto de inflexión que ronda por debajo de los 160 K, antes de este punto la magnetización ZFC incrementa mientras decrece la temperatura, fuerte indicador de un débil comportamiento ferromagnético, esto se puede apreciar mejor en la Figura 50. Además, hay una irreversibilidad que es acompañada por una histéresis termomagnética. Esta irreversibilidad en la magnetización, usualmente es un indicativo de un orden antiferromagnético (Spaldin, 2010), aunque para una antiferromagnético simple no se espera una histéresis termomagnética. Lo más remarcable en estos estudios es un aumento anómalo de la magnetización, vistos como pequeños saltos de magnetización, con el aumento de la temperatura alrededor de los 160 K antes mencionados, se sospecha que esto se debe a la concentración de las vacantes de oxígeno y la existencia de Fe^{+2} (Palkar, John, & Pinto, 2002), al igual que la reorientación de los spines.

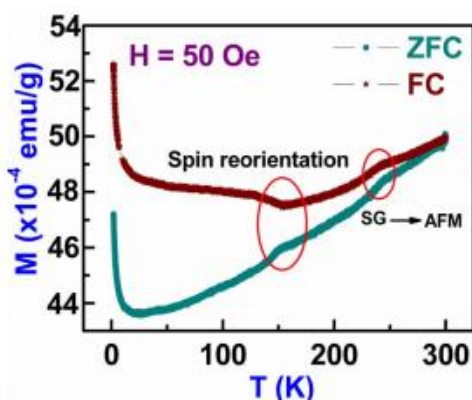


Figura 50. Grafica ZFC y FC de una cerámica de BiFeO_3 puro.
Fuente: (Ramachandran & Rao, 2009).

Las Figuras 51 y 52 muestran los gráficos de magnetización en función de la temperatura para las muestras $\text{Bi}_{0.96}\text{Sm}_{0.04}\text{FeO}_3$ y $\text{Bi}_{0.93}\text{Sm}_{0.07}\text{FeO}_3$ respectivamente, con un campo constante de 5000 Oe. Si comparamos ambas muestras, se puede observar que la muestra $\text{Bi}_{0.96}\text{Sm}_{0.04}\text{FeO}_3$ muestra un comportamiento antiferromagnético y presenta un salto muy pequeño alrededor de los 120 K, lo cual puede ser debido a una reorientación de los espines, pero la muestra $\text{Bi}_{0.93}\text{Sm}_{0.07}\text{FeO}_3$ muestra un estado ferromagnético muy débil que se transforma en antiferromagnético a 130 K, indicando que la ley de Curie es obedecida, en una transición que ocurre a una temperatura de 130 K aproximadamente; este comportamiento ha sido reportado por Zatsiupa A. A. et.al en un previo estudio (Zatsiupa, et al., 2013).

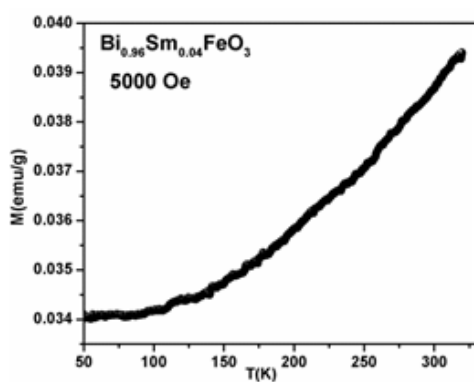


Figura 51. Grafica ZFC para la muestra $\text{Bi}_{0.96}\text{Sm}_{0.04}\text{FeO}_3$. Fuente: Autor.

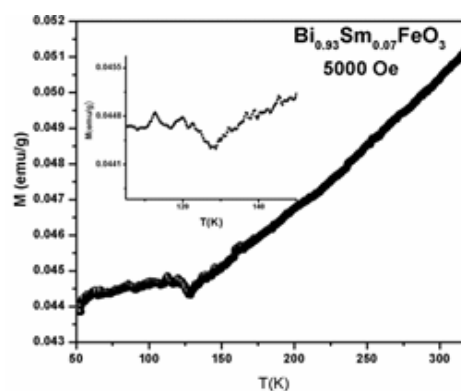


Figura 52. Grafica ZFC para la muestra $\text{Bi}_{0.93}\text{Sm}_{0.07}\text{FeO}_3$. Fuente: Autor.

CONCLUSIONES

➤ Las muestras de las perovskitas tuvieron poca presencia o casi nula de fases secundarias e impurezas inesperadas, por lo que el método de reacción de estado sólido junto con los procesos térmicos empleados para su sinterización, tuvieron un excelente desempeño en el proceso de obtención de las cerámicas.

➤ La estructura cristalográfica se logró para ambas muestras $\text{Bi}_{0.96}\text{Sm}_{0.04}\text{FeO}_3$ y $\text{Bi}_{0.93}\text{Sm}_{0.07}\text{FeO}_3$. La muestra $\text{Bi}_{0.96}\text{Sm}_{0.04}\text{FeO}_3$ presentó una fase con una pureza del 96% y un 4% de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, al mismo tiempo se observó que el comportamiento de los granos fue el mismo para ambas muestras producidas. Al aumentar el Sm, se estabiliza el bismuto de ferrita ya que no permite la formación de impurezas.

➤ Las cerámicas $\text{Bi}_{0.96}\text{Sm}_{0.04}\text{FeO}_3$ y $\text{Bi}_{0.93}\text{Sm}_{0.07}\text{FeO}_3$ exhibieron una estructura tipo perovskita romboédrica distorsionada, como se muestra en las estructuras observadas del BiFeO_3 puro. Además, El tamaño de grano tiende a aumentar significativamente con la cantidad del dopante, sin embargo, también aumenta la porosidad como se corrobora en las imágenes del SEM.

➤ La respuesta magnética corresponde al comportamiento típico de los materiales de BiFeO_3 . Se encontró que el campo magnético remanente incrementa dependiendo de la concentración de Sm, siendo mucho mayor que el presentado en muestras de BiFeO_3 puro, que ha sido reportado alrededor de 2.1×10^{-5} emu/g, es decir, un aumento de hasta 140 veces la magnetización remanente original, sin embargo, el campo coercitivo decrece con las concentraciones de Sm.

➤ Se observó que la muestra $\text{Bi}_{0.96}\text{Sm}_{0.04}\text{FeO}_3$ es ferromagnética, pero la muestra $\text{Bi}_{0.93}\text{Sm}_{0.07}\text{FeO}_3$ muestra un comportamiento ferromagnético débil que se transforma en antiferromagnético a 130 K.

➤ Una baja concentración de Sm en la estructura sería buena para el uso de sensores ferromagnéticos y si los campos coercitivos son pequeños se puede deducir que sirven para dispositivos que necesiten realizar almacenaje pequeño y cambios rápidos de spin o sistemas de alta frecuencia.

RECOMENDACIONES

Se proponen a continuación, unas recomendaciones para tener presentes en futuros estudios:

- Completar la investigación mediante la medición de propiedades eléctricas de las muestras sintetizadas.
- En vista que el dopaje con Sm si aumento las propiedades magnéticas, aumentar las concentraciones del mismo o intentar con otras tierras raras con propiedades similares (radio iónico).
- Llevar la caracterización estructural por otros métodos como EXAF.
- Una de las muestras presento impurezas en una cantidad mínima, sin embargo, se puede ahondar en otras técnicas de sinterizado para encontrar resultados aún mejores.
- Realizar la caracterización eléctrica de las muestras en función del campo magnética, para poder conocer la magnetorresistencia o la respuesta de la frecuencia.

BIBLIOGRAFÍA

- Zaslavsky, A., & Tutov, A. (1960). La estructura del nuevo antiferromagnetico BiFeO₃. *Instituto de semiconductores de la Academia de Ciencias de la URSS*, 815–817.
- Acevedo Salas, U., & Valenzuela, R. (2015). Materiales multiferróicos: una nueva alternativa para la conversión de energías. *Materiales avanzados*, 52-61.
- Acosta, V., Cowan, C., & Graham, B. (1973). *Curso de Física Moderna*. Harla.
- Albella Martín, J. M. (2003). *Láminas delgadas y recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones*. Madrid: CSIC.
- Arnau, A. (2004). *Piezoelectric Transducers and Applications*. Springer: Berlin.
- Arora, N., Dar, I., Hinderhofer, A., Pellet, N., Schreiber, F., Mohammed, S., & Grätzel, M. (2017). Perovskite solar cells with CuSCN hole extraction layers yield stabilized efficiencies greater than 20%. *Science*, 768-771.
- Aroyo, M. (2016). *International Tables for Crystallography Volume A: Space-group symmetry*. Wiley.
- Askeland, D., & Wright, W. (2014). *Essentials of Materials Science and Engineering*. Palo Alto: CENGAGE Learning.
- Askeland, D., Fulay, P., & Wright, W. (2006). *The Science and Engineering of Materials*. California: Cengage Learning.
- Athayde, D., Souza, D., Silva, I. M., Vasconcelos, C. D., Nunes, E., Diniz da Costa, J., & Vasconcelos, W. (2016). Review of perovskite ceramic synthesis and membrane preparation methods. *Ceramics International*, 6555-6571.
- Auciello, O., Scott, J., & Ramesh, R. (1998). The Physics of Ferroelectric Memories. *Physics Today*, 22-27.
- Azaroff, L. (1970). Elements of X-ray crystallography. *Acta crystallographica*.
- Bambynek, W., Crasemann, B., Fink, R. W., Freund, H. U., Mark, H., Swift, C. D., . . . Rao, P. (1972). X-ray fluorescence yields, Auger, and Coster-Kronig transition probabilities. *Reviews of modern physics*, 716.
- Bartolomé, J. F. (1996). Análisis Mineralógico cuantitativo por difracción de rayos X, Aplicación del método del patrón interno “modificado” en el estudio de compuestos de Al₂O₃–Al₂TiO₅. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 271-283.

- Boch, P., & Nièpce, J.-C. (2007). *Ceramic Materials: Processes, Properties, and Applications*. Londres: ISTE.
- Bogle, K., Narwade, R., Phatangare, A., Dahiwalé, S., Mahabole, M., & Khairnar, R. (2016). Optically modulated resistive switching in BiFeO₃ thin film. *Phys. Status Solidi A*, 1-6.
- Bogusz, A., You, T., Blaschke, D., Scholz, A., Shuai, Y., Luo, W., . . . Schmidt, H. (2013). Resistive switching in thin multiferroic films. *2013 International Semiconductor Conference Dresden - Grenoble (ISCDG)*.
- Brau, C. (2003). Modern Problems in Classical Electrodynamics. *ChemPhysChem*.
- Bravais, A. (1866). *Etudes cristallographiques*. Paris: Élie de Beaumont, Léonce.
- Buschow, K., & Boer, F. (2003). *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. Boston: Springer.
- Bushberg, J. T. (2002). *The essential physics of medical imaging*. Philadelphia: Lippincott Williams & Wilkins.
- Caicedo, J., Zapata, J., Gómez, M., & Prieto, P. (2008). Magnetoelectric coefficient in BiFeO₃ compounds. *Journal of Applied Physics*.
- Calisir, I., Amirov, A., Kleppe, A., & Hall, D. (2018). Optimisation of functional properties in lead-free BiFeO₃–BaTiO₃ ceramics through La³⁺ substitution strategy. *Journal of Materials Chemistry A*, 5378-5397.
- Callister, W., & Rethwisch, D. (2009). *Materials Science and Engineering An Introduction*. Versailles: Wiley.
- Callister, W., & Rethwisch, D. (2016). *Ciencia e ingeniería de los Materiales*. Utah: Editorial Reverté.
- Cambeses, A., & Scarrow, J. H. (2012). Estudio mineralógico cuantitativo mediante difracción de Rayos-X de rocas potásicas de la región volcánica neógena del sureste de España: ‘lamproitas anómalas’. *Geogaceta*.
- Carter, C., & Norton, M. (2013). *Ceramic Materials*. New York: Springer.
- Casagrande, S. P., & Blanco, R. C. (2004). *Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas*. Lima: Revista de la facultad deficiencias de la UNI.
- Catalan, G., & Scott, J. (2009). Physics and Applications of Bismuth Ferrite. *Advanced Materials*, 2463-2485.

- Chakrabarti, K., Das, K., Sarkar, B., & De, S. (2011). Magnetic and dielectric properties of Eu-doped BiFeO₃ nanoparticles by acetic acid-assisted sol-gel method. *Journal of Applied Physics*.
- Civalero, R. (2017). *Automatización de un prototipo de monocromador para un difractor de neutrones para ensayos en el RA-6. / Automation of a neutron monochromator prototype for a diffractometer*. Cuyo: Universidad Nacional de Cuyo.
- Cohen, D. D. (1987). Average L shell fluorescence yields. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 55-58.
- Correa-Baena, J. P., Saliba, M., Bounassisi, T., Grätzel, M., Abate, A., Tress, W., & Hagfeldt, A. (2017). Promises and challenges of perovskite solar cells. *Science*, 739-744.
- Corredor, L., Landínez-Téllez, D., Buitrago, D., Aguiar, J., & Roa-Rojas, J. (2012). Magnetic properties and structural characterization of Sr₂RuHoO₆ complex perovskite. *Physica B: Condensed Matter*, 3085-3088.
- Cotton, F. A., Wilkinson, G., Murillo, C. A., Bochmann, M., & Grimes, R. (1988). *Advanced inorganic chemistry*. New York: Wiley.
- Cowley, J. (1995). *Diffraction Physics*. North Holland: North Holland Publications.
- Cullity, B., & Stock, S. (2001). *Elements of X-Ray Diffraction*. Pearson.
- Damjanovic, D. (1998). Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics. *Reports on Progress in Physics*.
- Doi, Y., Hinatsu, Y., Oikawa, K.-i., Shimojo, Y., & Morii, Y. (2000). Magnetic and neutron diffraction study on the ordered perovskite Sr₂HoRuO₆. *Journal of Materials Chemistry*, 797-800.
- Domenech, M., & Solans, J. (1981). Los Diagramas de Difracción de Polvo Cristalino de los Polimorfos del Pentaborato Amónico Tetrahidratado. *Trabajos de Geología*, 55-60.
- Durand Niconoff, J., & Mendoza Alvarez, M. (1996). Los rayos x y algunas de sus aplicaciones.
- Enpuku, K., Minotani, T., Gima, T., Kuroki, Y., Itoh, Y., Yamashita, M., . . . Kuhara, S. (1999). Detection of magnetic nanoparticles with superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometer and application to immunoassays. *Japanese journal of applied physics*, L1102.
- Esteban, Á. M. (2002). *Caracterización por Difracción de Rayos X de Heteroestructuras de Semiconductores III-V: Aplicación al Diseño de Superredes Tensadas para Epitaxias de Ga As-Si*. Madrid: Universidad Complutense de Madrid.

- Fagaly, R. L. (2006). Superconducting quantum interference device instruments and applications. *Review of scientific instruments*, 101101.
- Featherstone, M., & Burrows, R. (1996). *Cyberspace/Cyberbodies/Cyberpunk: Cultures of Technological Embodiment*. Teesside: SAGE.
- Fischer, D. A., Colbert, J., & Gland, J. L. (1989). Ultrasoft (C, N, O) x-ray fluorescence detection: Proportional counters, focusing multilayer mirrors, and scattered light systematics. *Review of Scientific Instruments*, 1596-1602.
- Flegler, S. L., & John, J. W. (n.d.). *Scanning and transmission electron microscopy: an introduction*. New York: W. H. Freeman and Company.
- Foner, S. (1959). Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer. *Review of Scientific Instruments*, 548-557.
- Fraygola, B. M. (2010). *Multiferróicos monofásicos a base de $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ - $PbTiO_3$: acoplamiento magnetoeléctrico intrínseco*. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos.
- Fruth, V., Mitoseriu, L., Berger, D., Ianculescu, A., Matei, C., Preda, S., & Zaharescu, M. (2007). Preparation and characterization of $BiFeO_3$ ceramic. *Progress in Solid State Chemistry*, 193-202.
- Gao, F., Chen, X. Y., Yin, K. B., Dong, S., Ren, Z. F., Yuan, F., . . . Liu, J. M. (2007). Visible-light photocatalytic properties of weak magnetic $BiFeO_3$ nanoparticles. *Advanced Materials*, 2889-2892.
- Garzón López, J. P. (2016). *Estudio de las propiedades estructurales y electrónicas de la perovskita compleja La_2BiMnO_6* . Bogotá: Universidad Nacional de Colombia.
- Gautschi, G. (2002). *Piezoelectric Sensorics*. Heidelberg: Springer.
- Gawas, U., Verenkar, V., & Patil, D. (2011). Nanostructured Ferrite Based Electronic Nose Sensitive to Ammonia at Room Temperature. *Sensors & Transducers*, 45-55.
- Gil Novoa, O. D. (2010). *Síntesis y Caracterización Eléctrica y Magnética de compuestos de la familia $BiFeTiO$* . Bogotá : Universidad Nacional de Colombia .
- Glazer, A. (1975). Simple ways of determining perovskite structures. *Acta Crystallographica*, 756-762.
- Godara, P., Agarwal, A., Neetu, A., & Sanghi, S. (2015). Crystal structure refinement, dielectric and magnetic properties of Sm modified $BiFeO_3$ multiferroic. *Journal of Molecular Structure*, 207-213.

- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchi, N. W., Scott, J. H., & Joy, D. C. (1977). *X-ray microanalysis in the electron microscope*. New York: Springer.
- Gómez, J. M., Canaria, C., Burgos, R. O., Ortiz, C. A., Supelano, G. I., & Vargas, C. P. (2016). Structural study of yttrium substituted BiFeO₃. *In Journal of Physics: Conference Series*, 012091.
- Gómez, J. M., García, G. S., Palacio, C. A., & Vargas, C. P. (2015). Production and structural and magnetic characterization of a Bi_{1-x}Y_xFeO₃ (x= 0, 0.25 and 0.30) system. *In Journal of Physics: Conference Series*, 012003.
- Gonano, C., Zich, R., & Mussetta, M. (2015). Definition for Polarization P and Magnetization M Fully Consistent with Maxwell's Equations. *Progress In Electromagnetics Research B*, 83–101.
- González Viñas, W. (2003). *Ciencia de los materiales*. Barcelona: Ariel. S. A.
- Griffiths, D. (1999). *Introduction to electrodynamics*. New Jersey: Prentice Hall.
- Groom, C., Bruno, I., Lightfoot, M., & Ward, S. (2016). The Cambridge Structural Database. *Structural Science Crystal Engineering Materials*, 171-179.
- Gualtieri, J., Kosinski, J., & Ballato, A. (1994). Piezoelectric materials for acoustic wave applications. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 53 - 59.
- Guennam, A. E. (2005). *Modelo para Compuestos Piezoeléctricos Utilizados en Control Activo*. Tucumán: Universidad Nacional de Tucumán.
- Hagenmuller, P. (1972). *Preparative Methods in Solid State Chemistry*. Burdeos: Academic Press.
- Hazen, R. (1988). Perovskitas. *Investigación y Ciencia*.
- Hendee, C. F., Fine, S., & Brown, W. B. (1956). Gas-Flow Proportional Counter for Soft X-Ray Detection. *Scientific Instruments*, 531-535.
- Hernández Navarro, N. (2012). *MATERIALES TIPO PEROVSKITA Ln_xBi_{1-x}Fe_{0.95}M_{0.05}O₃ (Ln: Pr, Nd; M: Co, Mn, Sc; x= 0 – 0.15) PARA SU POTENCIAL APLICACIÓN EN MEMORIAS MAGNETOELÉCTRICAS*. Nuevo León: Universidad Autónoma de Nuevo León.
- Herrera, F., & Luzgado, O. (2016). *Determinación del tamaño de grano cristalino por difracción de rayos-x de polvo*.
- Hessenbruch, A. (2002). A brief history of x-rays. *Endeavour*, 137–141.

- Hill, N. (2000). Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics? *The Journal of Physical Chemistry B*, 6694-6709.
- Hirose, K., Sinmyo, R., & Hernlund, J. (2017). Perovskite in Earth's deep interior. *Science*, 34-738.
- Hou, Y., Du, X., Scheiner, S., McMeekin, D., Wang, Z., Li, N., . . . Brabec, C. (2017). A generic interface to reduce the efficiency-stability-cost gap of perovskite solar cells. *Science*, 1192-1197.
- Hwang, J., Rao, R., Giordano, L., Katayama, Y., Yu, Y., & Shao-Horn, Y. (2017). Perovskites in catalysis and electrocatalysis. *Science*, 751-756.
- Ibáñez, C. A. (2014). *Los sistemas terrestres y sus implicaciones medioambientales*. Ministerio de Educación.
- Jiang, Q. H., Nan, C. W., Wang, Y., Liu, Y. H., & Shen, Z. J. (2008). Synthesis and properties of multiferroic BiFeO₃ ceramics. *Journal of Electroceramics*, 690-693.
- Kang, S.-J. (2005). *Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure*. Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann.
- Kaszkur, Z. (2000). Powder diffraction beyond the Bragg law: study of palladium nanocrystals. *Journal of Applied Crystallography*, 1262-1270.
- Kayser, P., Ranjbar, B., Kennedy, B., & Avdeev, M. (2017). The impact of chemical doping on the magnetic state of the Sr₂YRuO₆ double perovskite. *Journal of Solid State Chemistry*, 154-159.
- Kefeni, K., Masagati, T., & Mamba, B. (2017). Ferrite nanoparticles: Synthesis, characterisation and applications in electronic device. *Materials Science and Engineering: B*, 37-55.
- Keyes, R. (1988). Miniaturization of electronics and its limits. *IBM Journal of Research and Development*, 84 - 88.
- Khomchenko, V., Kiselev, D., Vieira, J., Jian, L., Kholkin, A., Lopes, A., . . . Maglione, M. (2008). Effect of diamagnetic Ca, Sr, Pb, and Ba substitution on the crystal structure and multiferroic properties of the BiFeO₃ perovskite. *Journal of Applied Physics*.
- Khomchenko, V., Paixão, J., Shvartsman, V., Borisov, P., Kleemann, W., Karpinsky, D., & Kholkin, A. (2010). Effect of Sm substitution on ferroelectric and magnetic properties of BiFeO₃. *Scripta Materialia*, 238-241.
- Khriplovich, I., & Zhitnitsky, A. (1982). What is the value of the neutron electric dipole moment in the Kobayashi-Maskawa model? *Physics Letters B*, 490-492.

- Kim, V. (2006). *The Human Factor*. New York: Routledge.
- Kittel, C. (2005). *Introduction to solid state physics*. Hoboken: John Wiley & Sons.
- Kovalenko, M., Protesescu, L., & Bodnarchuk, M. (2017). Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals. *Science*, 745-750.
- Kuibo, Y., Mi, L., Yiwei, L., He, C., Chen, B., Wang, J., . . . Pan, X. (2010). Bipolar resistance switching in multiferroic BiFeO₃ polycrystalline films. *2010 3rd International Nanoelectronics Conference (INEC)*.
- Lahmar, A., Zhao, K., Habouti, S., Dietze, M., Solterbeck, C. H., & Es-Souni, M. (2011). Off-stoichiometry effects on BiFeO₃ thin films. *Solid State Ionics*, 1-5.
- Larkins, F. P. (1971). Dependence of fluorescence yield on atomic configuration. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, L29.
- Larsen, E. (1965). *Elementos de Transición*. Nueva York: Reverté. S. A.
- Lawes, G. (1987). *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Oak Ridge: OSTI.GOV.
- Lesk, A. M. (1980). Reinterpretation of Moseley's experiments relating K α line frequencies and atomic number. *American Journal of Physics*, 492-493.
- Li, S. (2014). *Synthesis and Functional Properties of BiFeO₃ and Bi₂FeCrO₆ based Nanostructures and Thin Films*. Québec: Université de Québec.
- Li, S., Zhang, G., Zheng, H., Zheng, Y., & Wang, P. (2017). Stability of BiFeO₃ nanoparticles via microwave-assisted hydrothermal synthesis in Fenton-like process. *Environmental Science and Pollution Research*, 24400-24408.
- Liu, B., Hu, B., & Du, Z. (2011). Hydrothermal synthesis and magnetic properties of single-crystalline BiFeO₃ nanowires. *Chemical Communications*, 8166-8168.
- Liu, Y., Fuh, H., & Wang, Y.-K. (2014). Expansion research on half-metallic materials in double perovskites of Sr₂BB'O₆ (B = Co, Cu, and Ni; B' = Mo, W, Tc, and Re; and BB' = FeTc). *Computational Materials Science*, 63-68.
- Lotey, G. S., & Verma, N. (2012). Structural, magnetic, and electrical properties of Gd-doped BiFeO₃ nanoparticles with reduced particle size. *Journal of Nanoparticle Research*.
- Lu, J., Günther, A., Schrettle, F., Mayr, F., Krohns, S., Lunkenheimer, P., . . . Loidl, A. (2010). On the room temperature multiferroic BiFeO₃: magnetic, dielectric and thermal properties. *The European Physical Journal B*, 451-460.

- Magnusson, J., Djurberg, C., Granberg, P., & Nordblad, P. (1997). A low field superconducting quantum interference device magnetometer for dynamic measurements. *Review of scientific instruments*, 3761-3765.
- Main, J., Newton, D., Massengill, L., & Garcia, E. (1996). Efficient power amplifiers for piezoelectric applications. *Smart Materials and Structures*.
- Manbachi, A., & Cobbold, R. (2011). Development and Application of Piezoelectric Materials for Ultrasound Generation and Detection. *Institute of Biomaterials and Biomedical Engineering Ultrasound Group*, 187-196.
- Martín, J. D. (2006). X Powder. Programa para análisis cualitativo y cuantitativo por difracción de rayos X. *Macla: revista de la Sociedad Española de Mineralogía*, 35-44.
- Matula, R. (1979). Electrical resistivity of copper, gold, palladium, and silver. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1147-1298.
- Mazumder, R., Sujatha Devi, P., Bhattacharya, D., Choudhury, P., & Sen, A. (2007). Ferromagnetism in nanoscale BiFeO₃. *Applied Physics Letters*.
- McCammon, D. (2005). Semiconductor Thermistors. *Cryogenic Particle Detection*, 35-62.
- McGuire, E. J. (1969). K-shell Auger transition rates and fluorescence yields for elements Be-Ar. *Physical Review*, 185.
- Mejía Gómez, J., Supelano García, G., Palacio, C., & Parra Vargas, C. (2014). Production and structural and magnetic characterization of a Bi_{1-x}Y_xFeO₃ (x = 0, 0.25 and 0.30) system. *Journal of Physics: Conference Series*.
- Mermin, A. (1976). *Solid State Physics*. Orlando: W. B. Saunders Company.
- Microscopy, A. (2019, Agosto 20). *Myscope Explore*. Retrieved from http://myscope-explore.org/virtualSEM_explore.html
- Minh, D., Loi, N. V., Dúc, N., & Quoc Trinh, B. N. (2016). Low-temperature PZT thin-film ferroelectric memories fabricated on SiO₂/Si and glass substrates. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 75-79.
- Moseley, H. G. (1913). The high-frequency spectra of the elements. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1024-1034.
- Moubeh, R., Rousseau, O., Colson, D., Artemenko, A., & Maglione, M. (2012). Photoelectric Effects in Single Domain BiFeO₃ Crystals. *Advanced Functional Materials*, 4814-4818.
- Nanoanalysis, A. C. (2019, Septiembre 3). *FELMI-ZFE*. Retrieved from <https://www.felmi-zfe.at/instrumentation/sem/fei-esem-quanta-200/>

- Navrotsky, A. (1998). Energetics and Crystal Chemical Systematics among Ilmenite, Lithium Niobate, and Perovskite Structures. *Chem. Mater.*, 2787-2793.
- Navrotsky, A., & Weidner, D. (1989). Perovskite: A Structure of Great Interest to Geophysics and Materials Science. *Geophys. Monogr. Ser.*, 146.
- Neamen, D. (2003). *Semiconductor Physics and Devices*. New York: Mc Graw Hill.
- Nishiyama, A., Doi, Y., & Hinatsu, Y. (2017). Magnetic interactions in rhenium-containing rare earth double perovskites $\text{Sr}_2\text{LnReO}_6$ (Ln=rare earths). *Journal of Solid State Chemistry*, 134-141.
- Ochoa-Burgos, E. R., Parra-Vargas, C. A., Mejía-Gómez, J. A., & Grave, E. (2018). Study of the structural and magnetic properties of the system $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ $x=0$ and 0.07 using Mössbauer spectroscopy. *Dyna*, 22-28.
- Ordóñez, S. (1996). *Gabriel Martín Cardoso (1896-1954): el nacimiento en España de la determinación de estructuras cristalinas de minerales mediante difracción de rayos X*. Huelva: Sociedad Geológica de España.
- Ozerov, R., Zhdanov, G., & Kiseleb, S. (1962). Detección Neutronográfica de Ordenamiento Magnético en BiFeO_3 Ferroelectric. *Instituto de Física y Química. L. Ya. Karpova, Moscú*, 1255–1258.
- Palkar, V. R., John, J., & Pinto, R. (2002). Observation of saturated polarization and dielectric anomaly in magnetoelectric BiFeO_3 thin films. *Applied Physics Letters*, 1628-1630.
- Parkinson, N., Hatton, P., Howard, J., Ritter, C., Ibberson, R., & Wu, M.-K. (2004). Variable temperature neutron powder diffraction study to determine the magnetic interactions in $\text{Sr}_2\text{LnRuO}_6$ (Ln = Ho and Tb). *Journal of Physics: Condensed Matter*.
- Pavlov, P. (1985). *Física del Estado Solido*. Moscú: Editorial Mir.
- Peña Negrete, J. A. (2013). *SÍNTESIS Y CÁLCULO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ELECTRÓNICAS DEL MATERIAL $\text{Sr}_2\text{TiCrO}_6$ APLICANDO EL FORMALISMO DE LA TEORIA FUNCIONAL DENSIDAD (DFT)*. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia.
- Perejón Pazo, A. (2012). *Mecanosíntesis y caracterización de los materiales multiferroicos nanoestructurados $\text{Bi}_{(1-x)}\text{R}_x\text{FeO}_3$ (R=La, Y)*. Sevilla: Universidad de Sevilla.
- Pozar, D., & Sanchez, V. (1988). Magnetic tuning of a microstrip antenna on a ferrite substrate. *Electronics Letters*, 729 - 731.

- Pradhan, A. K., Zhang, K., Hunter, D., Dadson, J. B., Loiutts, G. B., Bhattacharya, P., & Cui, Y. (2005). Magnetic and electrical properties of single-phase multiferroic BiFeO₃. *Journal of Applied Physics*, 093903.
- Prashanthi, K., Mandal, M., Duttagupta, S., Pinto, R., & Palkar, V. (2011). Fabrication and characterization of a novel magnetoelectric multiferroic MEMS cantilevers on Si. *Sensors and Actuators A: Physical*, 83-87.
- Prutskij, T., Silva-Andrade, F., Díaz Arencibia, P., Mintairov, A., Kosel, T., & Cook, R. (2004). Propiedades estructurales de la solución ternaria InGaP crecida sobre GaAs por el método de epitaxia de la fase líquida. *Superficies y vacío*, 32-37.
- Quiroz, H. P., Dussan, A., López, S. M., Calderón, J. A., Otálora, J. H., & Chica, R. (2014). Caracterización estructural de ceniza volcánica del nevado del Ruiz: Identificación fase Zeolita. *MOMENTO*, 1-13.
- Ramachandran, B., & Rao, M. R. (2009). Low temperature magnetocaloric effect in polycrystalline BiFeO₃ ceramics. *Applied Physics Letters*, 142505.
- Ramírez Giraldo, J. C., Clavijo, C. A., & McCollough, C. (2008). Tomografía Computarizada por Rayos X: Fundamentos y Actualidad. *Revista Ingeniería Biomédica*, 1909-9762.
- Razi Naqvi, K. (1996). The physical (in) significance of Moseley's screening parameter. *American Journal of Physics*, 1332-1332.
- Reimer, L. (2013). *Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*. New York: Springer.
- Reitz, J., Milford, F., & Christy, R. (2014). *Fundamentos de la Teoría Electromagnética*. Reading: Addison-Wesley.
- Renau-Piqueras, J., & Faura, M. (1994). Principios básicos del microscopio electrónico de barrido. *Sección de Microscopía Electrónica*, 73-92.
- Richy, J., Hauguel, T., Jay, J., Pogossian, S., Warot-Fonrose, B., Sheppard, C., . . . Dekadjévi, D. (2015). Temperature dependence of the exchange bias properties in polycrystalline BiFeO₃/Ni₈₀Fe₂₀. *2015 IEEE International Magnetism Conference (INTERMAG)*.
- Ríos Viasus, J. (2016). *Producción y Caracterización del Sistema CaMn_{1-x}Ti_xO₃ (Con x = 0.25, 0.5, 0.75)*. Tunja: Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia.
- Roy, D., Shivakumara, C., & Akula, V. (2009). Observation of the exchange spring behavior in hard-soft-ferrite nanocomposite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, L11-L14.

- Safizade, B., Masoudpanah, S., Hasheminasari, M., & Ghasemi, A. (2018). Photocatalytic activity of BiFeO₃/ZnFe₂O₄ nanocomposites under visible light irradiation. *School of Metallurgy & Materials Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST)*, 6988-6995.
- Saleh, B., & Teich, M. (2019). *Fundamentals of Photonics*. Hoboken: Wiley Series in Pure and Applied Optics.
- Samart, L., & Moore, E. (2005). *Solid State Chemistry An Introduccion*. New York: Taylor & Francis.
- Sauceda, J. (2014). Introducción al estudio de los Materiales Multiferroicos. *REVISTA DE LA ESCUELA DE FÍSICA, UNAH*, 11-37.
- Scott, J. (2013). *Ferroelectric Memories*. Inglaterra: Springer Science & Business.
- Serway, R. (1998). *Principles of physics*. Fort Worth: Saunders College Publishing.
- Shi, T., Yang, R., & Guo, X. (2016). Coexistence of analog and digital resistive switching in BiFeO₃-based memristive devices. *Solid State Ionics*, 114-119.
- Shirahata, Y., Suzuki, A., & Oku, T. (2016). Fabrication and characterization of BiFeO₃ thin films and application for photovoltaic devices. *2016 Compound Semiconductor Week (CSW) [Includes 28th International Conference on Indium Phosphide & Related Materials (IPRM) & 43rd International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS)]*.
- Sidorkin, A. (2006). *Domain Structure in Ferroelectrics and Related Materials*. Cambridgeshire: Cambridge International Science Publishing.
- Silenko, A. (2008). Manifestation of tensor magnetic polarizability of the deuteron in storage ring experiments. *The European Physical Journal Special Topics*, 59–62.
- Sinnecker, J. P. (2000). Materiais Magnéticos Doces e Materiais Ferromagnéticos Amorfos. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 396-405.
- Smith, D. O. (1956). Development of a Vibrating-Coil Magnetometer. *Review of Scientific Instruments*, 261-268.
- Smith, W., & Hahemi, J. (2004). *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*. Santa Fe: McGraw-Hill.
- Smolenskii, G., & Agranovskaya, A. (1958). Dielectric Polarization and Losses of Some Complex Compounds (in Russian). *Zhur. Tekh. Fiz.*
- Smolenskii, G., & Agranovskaya, A. (1959). Soviet Physics-Solid State. *Nature*, 1717.

- Solans, X., & MIRAVITLLES, C. (1978). Sistema automático para determinar estructuras cristalinas por difracción de rayos-X. *Acta geológica hispánica*, 93-96.
- Song, C., Tong, Y.-L., Deng, X.-Z., Yuan, G., Gao, F., Liu, D.-Q., & Zhang, S.-T. (2018). Enhanced photocatalytic efficiency of C₃N₄/BiFeO₃ heterojunctions: the synergistic effects of band alignment and ferroelectricity. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3648-3657.
- Spaldin, N. A. (2010). *Magnetic materials: fundamentals and applications*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Stokes, D. (2008). *Principles and practice of variable pressure/environmental scanning electron microscopy (VP-ESEM)*. Padstow: John Wiley & Sons.
- Suárez Londoño, J. D., Segura Peña, S., SÁCHICA, E. H., & Cruz Pacheco, A. F. (2017). Structural and magnetic analysis of the Bi_x-1Sm₀xFeO₃ (x=0.04 and 0.07) system. *Journal of Physics: Conference Series*.
- Suzuki, Y. (2001). Epitaxial spinel ferrite thin films. *Annual Review of Materials Research*, 265-289.
- Suzuki, Y., Hu, G., Van Dover, R. B., & Cava, R. J. (1999). Magnetic anisotropy of epitaxial cobalt ferrite thin films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1-8.
- Suzuki, Y., Van Dover, R. B., Gyorgy, E. M., Phillips, J. M., Korenivski, V., Werder, D. J., . . . Peck Jr, W. F. (1996). Structure and magnetic properties of epitaxial spinel ferrite thin films. *Applied physics letters*, 714-716.
- Szuromi, P., & Grocholski, B. (2017). Natural and engineered perovskites. *Science*, 732-733.
- Tablero, C. (2017). *An evaluation of BiFeO₃ as a photovoltaic material*. Madrid: 161-165.
- Teobaldo, M. O., Yodalgis, M. L., Milian Pila, C. R., & Eduardo, P. C. (2010). Obtención de nanopartículas de L₃xLa_{2/3}-xTiO₃ empleando un método de química. *Revista CENIC. Ciencias Químicas*, 1-11.
- Tobón, J. I., & Gómez, R. K. (2008). Desempeño del cemento portland adicionado con calizas de diferentes grados de pureza. *Dyna*, 177-184.
- Tomashpol'skii, Y., Venevtsev, Y., & Zhdanov, G. (1963). Electron diffraction study of BiFeO₃ crystals. *Karpov Institute of Physical Chemistry, Moscow*, 1313-1314.
- Tong, T., Chen, J., Jin, D., & Cheng, d. (2017). Preparation and gas sensing characteristics of BiFeO₃ crystallites. *Materials Letters*, 160-162.

- Triana, C. A., Landínez-Tellez, D., & Roa-Rojas, J. (2015). General study on the crystal, electronic and band structures, the morphological characterization, and the magnetic properties of the $\text{Sr}_2\text{DyRuO}_6$ complex perovskite. *Materials Characterization*, 128-141.
- Tu, C.-S., Chen, C.-S., Chen, P.-Y., Xu, Z.-R., Idzerda, Y., Schmidt, H., . . . Lin, C.-Y. (2015). Raman Vibrations, Domain Structures, and Photovoltaic Effects in A-Site La-Modified BiFeO_3 Multiferroic Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 674-681.
- Tu, C.-S., Xu, Z.-R., Schmidt, V., Chan, T.-S., Chien, R., & Son, H. (2015). A-site strontium doping effects on structure, magnetic, and photovoltaic properties of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{FeO}_{3-\delta}$ multiferroic ceramics. *Ceramics International*, 8417-8424.
- Vanderah, T. (1992). *Chemistry of Superconductor Materials: Preparation, Chemistry, Characterization, and Theory*. Norwich: Noyes Publications.
- Velásquez Moya, X. A. (2018). *Síntesis y estudio de las propiedades estructurales y magnéticas del estroncio-rutenato de tierra rara $\text{Sr}_2\text{RuHoO}_6$* . Bogota: Universidad Nacional de Colombia.
- Vieira, A. G., Chávez, D. E., & Sommer, R. L. (2013). Desenvolvimento de um magnetômetro de gradiente alternado de campo para nanoestruturas magneticamente macias. *NOTAS TÉCNICAS*, 3.
- Vijayanand, S., Mahajan, M. B., Potdar, H. S., & Joy, P. A. (2009). Magnetic characteristics of nanocrystalline multiferroic BiFeO_3 at low temperatures. *Physical Review B*, 064423.
- Villafuerte, M., & Dávalos, A. (1995). El uso de los rayos X en la medicina. *Boletín de la Sociedad Mexicana de Física*, 213-218.
- Wang, J. (2016). *Multiferroic Materials: Properties, Techniques, and Applications*. New York: CRC Press.
- Wang, Q. Q., Wang, Z., Liu, X. Q., & Chen, X. M. (2011). Improved Structure Stability and Multiferroic Characteristics in CaTiO_3 -Modified BiFeO_3 Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*.
- Warren, B. (1941). X-Ray Diffraction Methods. *Journal of Applied Physics*, 375-384.
- Waseda, Y., Matsubara, E., & Shinoda, K. (2011). *X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems*. New York: Springer.
- Watarai, K., Yoshimatsu, K., Horiba, K., Kumigashira, H., Sakata, O., & Ohtomo, A. (2016). Epitaxial synthesis and physical properties of double-perovskite oxide $\text{Sr}_2\text{CoRuO}_6$ thin films. *Journal of Physics: Condensed Matter*.

- Waygood, A. (2013). *An Introduction to Electrical Science*. New York: Routledge.
- Welss, C. S., & Herrn, V. (1816). Determinación fundamental cristalográfica del feldespato. *Tratados de la clase física de la Real Academia de Ciencias Prusiana de los años 1816-1817*, 230-285.
- Wenk, H.-R., & Bulakh, A. (2004). *Minerals: Their Constitution and Origin*. New York: Cambridge University Press.
- West, A. (2013). *Solid State Chemistry and its Applications*. Sheffield: Wiley.
- Wilson Rodrigo, L. O., & Juan Pablo, C. O. (2011). *Estudio de la relación entre la fuerza de prensado y la absorción de agua*. Cuenca: Universidad del Azuay.
- Yagüe, V. (2012). *Evolución de las propiedades multiferroicas del TbMnO₃ mediante la dilución de la subred Mn*. Zaragoza: Prensas Universitarias de Zaragoza.
- Yang, C., Seidel, J., Kim, S., Rossen, P., Yu, P., Gajek, M., . . . Ramesh, R. (2009). Electric modulation of conduction in multiferroic Ca-doped BiFeO₃ films. *Nature Materials*, 485–493.
- Yang, S., Byrnes, S., Cony, T., Basu, S., Paran, D., Reichertz, L., . . . Ramesh, R. (2009). Photovoltaic effects in BiFeO₃. *Applied Physics Letters*.
- Young, H., & Freedman, R. (2009). *Física Universitaria con Física Moderna*. Coyoacán: Addison-Wesley.
- Yuan, G., & Wing Or, S. (2006). Structural transformation and ferroelectromagnetic behavior in single-phase Bi_{1-x}NdxFeO₃ multiferroic ceramics. *Applied Physics Letters*.
- Zambrano, A. G. (1995). *Aplicacion de los Rayos X en la Industria como Prueba No-Destructiva*. Nuevo Leon: Universidad Autonoma de Nuevo Leon.
- Zapata, J., Caicedo, J., Lopera, W., Gómez, M., Cuellar, F., & Prieto, P. (2008). Fabricación y Caracterización Eléctrica y Estructural de Películas Delgadas de BiFeO₃. *Revista Colombiana de Física*, 77-80.
- Zapata, J., Narvaes, J., Lopera, W., Gomez, M., Mendoza, G., & Prieto, P. (2008). Electric and Magnetic Properties of Multiferroic BiFeO₃ and YMnO₃ Thin Films. *IEEE Transactions on Magnetics*, 2895-2898.
- Zatsiupa, A. A., Bashkirov, L. A., Troyanchuk, I. O., Petrov, G. S., Galyas, A. I., Lobanovskii, L. S., . . . Sirota, I. M. (2013). Magnetization, magnetic susceptibility, and effective magnetic moment of the Fe³⁺ ions in Bi₂Fe₄O₉. *Inorganic materials*, 616-620.

Zhu, W. M., Guo, H. Y., & Ye, Z. G. (2008). Structural and magnetic characterization of multiferroic $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}(\text{PbTiO}_3)_x$ solid solutions. *Physical Review B*, 014401.

ANEXOS

Anexo 1 Relaciones de Simetría

Hay que distinguir entre celdas **simples** o **primitivas** (símbolo P o R), cualquier celda que contenga puntos de red solo en las esquinas es primitiva, mientras que una que contiene puntos adicionales en el interior o en las caras no es primitiva. Los símbolos F e I se refieren a celdas centradas en la cara y centradas en el cuerpo, respectivamente, mientras que A, B y C se refieren a celdas centradas en la base, centradas en un par de caras opuestas A, B o C. (La cara A es la cara definida por los ejes b y c, etcétera) El símbolo R se utiliza especialmente para el sistema romboédrico.

Para caracterizar una celda cristalográfica se hace uso de las relaciones de **simetría**, la cual es el principal rasgo definitorio de los cristales.

Las redes de Bravais exhiben varios tipos de simetría. Se dice que un cuerpo o estructura es simétrico cuando las partes que lo componen están dispuestas en tal equilibrio, que se pueden realizar ciertas operaciones en el cuerpo que lo harán coincidir consigo mismo. Estas se denominan operaciones de simetría.

Hay cuatro operaciones o elementos de simetría macroscópica:

➤ Simetría reflectiva o plano simétrico (σ): Un cuerpo tiene simetría reflectiva si al dividirse mediante un único plano que divide el cuerpo en dos partes, estas son exactamente iguales. Se puede apreciar mejor esta simetría en la Figura 53, indicando que si posee este tipo de simetría.

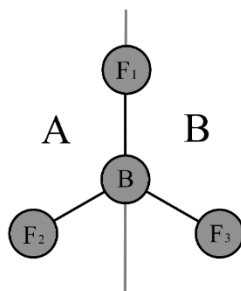


Figura 53. Simetría reflectiva o plano simétrico (σ). Fuente: Autor.

➤ Simetría rotacional o eje de simetría (C): Un cuerpo tiene simetría rotacional n -veces en torno a un eje si una rotación de $360^\circ/n$ lo lleva a la auto-coincidencia. En general, los ejes de rotación pueden ser 1, 2, 3, 4 o 6 veces. Un eje de 1-veces indica que no hay simetría en lo absoluto, mientras que un eje de 5-veces o uno de mayor grado que 6-veces es imposible. La Figura 54 muestra una estructura en su posición inicial, la cual, luego de aplicarle un giro de 120° , conserva la apariencia con la posición inicial como se muestra en la Figura 55, indicando que si posee este tipo de simetría.

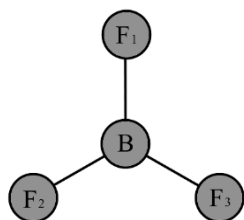


Figura 54. Simetría rotacional (C), posición inicial.
Fuente: Autor.

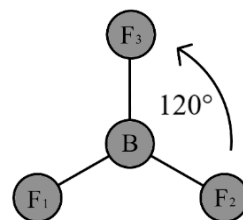


Figura 55. Simetría rotacional (C), luego de un giro de 120° . Fuente: Autor.

➤ Centro de inversión (i): Un cuerpo tiene un centro de inversión si los puntos correspondientes del cuerpo están ubicados a distancias iguales del centro en una línea dibujada a través del centro. Un cuerpo que tenga un centro de inversión entrará en coincidencia consigo mismo si cada punto del cuerpo se invierte o se "refleja" en el centro de inversión. La Figura 56 muestra una estructura en su posición inicial, la cual, luego de aplicarle un espejo en el eje horizontal y en el vertical, no conserva la apariencia con la posición inicial como se muestra en la

Figura 57, esto quiere decir que esta estructura no posee este tipo de simetría. Por otro lado, la Figura 58 muestra una estructura en su posición inicial, la cual, luego de aplicarle un espejo en el eje horizontal y en el vertical, conserva la apariencia con la posición inicial como se muestra en la Figura 59, indicando que si posee este tipo de simetría.

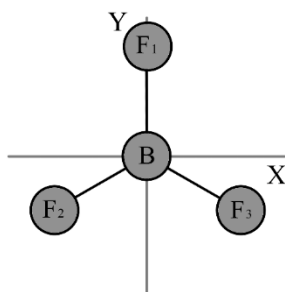


Figura 56. Simetría de centro de inversión (i), posición inicial. Fuente: Autor.

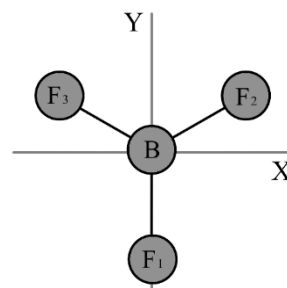


Figura 57. Simetría de centro de inversión (i), luego de aplicar un espejo en el eje horizontal y en el vertical (no posee simetría de centro de inversión). Fuente: Autor.

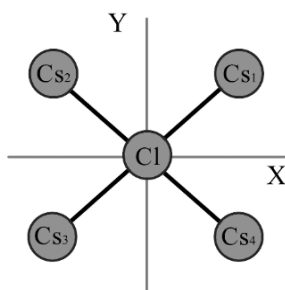


Figura 58. Simetría de centro de inversión (i), posición inicial. Fuente: Autor.

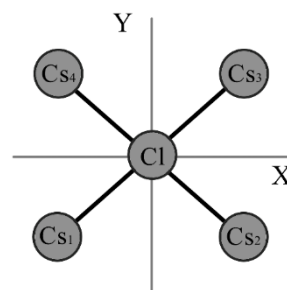


Figura 59. Simetría de centro de inversión (i), luego de aplicar un espejo en el eje horizontal y en el vertical (si posee simetría de centro de inversión). Autor.

➤ Eje de inversión-rotación o eje impropio (S): Finalmente, un cuerpo puede tener un eje de inversión-rotación, ya sea 1, 2, 3, 4 o 6-veces, si puede ponerse en coincidencia consigo mismo mediante una rotación de $360^\circ/n$ alrededor del eje, seguida de una inversión en un centro que se encuentra en el eje.

➤ Identidad (E): Es no aplicar ningún cambio, es decir, dejar al objeto inalterado coincidiendo con sí mismo, y aunque parezca trivial, es necesaria para el análisis de conjuntos en la matemática.

En la Tabla 13 se pueden apreciar los diferentes elementos de simetría que poseen las distintas celdas de unidad.

Tabla 13. Elementos mínimos de simetría para cada celda unidad.

Simetría	Elementos mínimos de simetría
Cúbico	4 ejes de rotación ternarios a 109.47°
Tetragonal	1 eje cuaternario
Ortorrómbico	3 ejes de rotación binarios a 90°
Trigonal	1 eje ternario
Hexagonal	1 eje de orden seis
Monoclínico	1 eje binario o un plano de reflexión
Triclínico	Ninguna

Ahora, la posesión de un cierto conjunto mínimo de elementos de simetría es una propiedad fundamental de cada sistema de cristal, y un sistema se distingue de otro tanto por sus elementos de simetría como por los valores de sus longitudes y ángulos axiales.

Algunos cristales pueden poseer más que los elementos de simetría mínimos requeridos por el sistema al que pertenecen, pero ninguno puede tener menos.

Las operaciones de simetría se aplican no solo a las celdas unitarias, sino también a las redes de puntos asociadas con ellas.

Anexo 2 Capas Electrónicas

Los electrones de un átomo están ubicados en capas electrónicas que se encuentran alrededor del núcleo atómico y poseen energías específicas, en orden de incremento de distancia respecto al núcleo estas capas son designadas K, L, M, etcétera. Luego, desde la capa K, las capas están subdivididas en subcapas. Muchas de las características de las diferentes capas y subcapas electrónicas se pueden observar en la Tabla 14.

Tabla 14. Descripción de diversos parámetros para distintas capas y subcapas electrónicas.

Notación de rayos- x	Notación moderna	Electrones que pueden llenar las vacantes de los estados <i>K</i>	Electrones que pueden llenar las vacantes de los estados <i>L</i>	Electrones que pueden llenar las vacantes de los estados <i>M</i>	Población máxima de electrones en la subcapa
K	1S				2
LI	2S				2
LII	2p ₁₂	X			2
LIII	2p ₃₂	X			4
MI	3S				2
MII	3p ₁₂				2
MIII	3p ₃₂	X			4
MV	3d ₃₂	X			4
MIV	3d ₅₂	X	X		6
NI	4S				2
NII	4p ₁₂				2
NIII	4p ₃₂	X	X	X	4
NIV	4d ₃₂	X	X	X	4
NV	4d ₅₂	X	X	X	6
NVI	4f ₅₂	X	X	X	6
NVII	4f ₇₂	X	X	X	8

Anexo 3 Características de la Producción de Rayos X en el SEM

Si un haz de electrones es disparado con determinada energía a un átomo estacionario, este haz puede interactuar con las capas electrónicas internas que lo conforman arrancando un electrón, el resultado es un átomo dejado como un ion en un estado excitado y energético, mientras que el electrón incidente deja el átomo habiendo perdido por lo menos E_K , donde E_K es la energía de enlace de estos electrones a la capa K, y el electrón eyectado deja el átomo con una energía cinética que depende de la interacción, la cual va desde los pocos eV hasta varios KeV.

El átomo excitado luego de perder un electrón, busca regresar a su estado fundamental y de mínima energía mediante procesos de relajación o desexcitación, esto lo logra a través de un conjunto limitado de transiciones de la capa electrónica exterior que llena la vacante de la capa interna cediendo energía. La diferencia de energía entre las capas de electrones es un valor característico de cada elemento (Cotton, Wilkinson, Murillo, Bochmann, & Grimes, 1988). El exceso de energía puede ser liberado desde el átomo durante la relajación en una de dos maneras.

- El proceso Auger, en el cual, la diferencia en las energías de las capas puede ser transmitida a otra capa electrónica externa, eyectándola desde el átomo como un electrón con una energía cinética específica (Bushberg, 2002).
- El proceso característico de los rayos x, en el cual, la diferencia de energía es expresada como un fotón de radiación electromagnética el cual tiene una marca energética definida.

Estas energías son marcas características, ya que, son únicas para cada elemento químico del que proviene y permiten identificar inequívocamente el dicho elemento. Sin embargo, la teoría atómica nos dice que solo transiciones entre ciertas subcapas están permitidas. Esto significa que

no todas las transiciones entre capas resultan en rayos x característicos. En la Figura X se pueden ver 2 fenómenos que puede generar Rayos X.

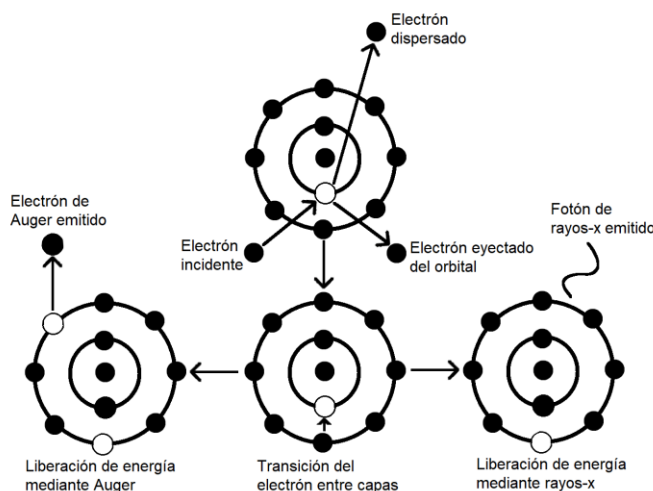


Figura 60. Compensación energética de un átomo, luego de perder un electrón, por medio de liberación de energía de rayos X (derecha) y mediante Auger (izquierda). Fuente: Autor.

Anexo 4 Rendimiento de Fluorescencia

Se puede describir fácilmente el rendimiento entre la cantidad de energía absorbida y la energía emitida para los rayos-x y Auger usando el rendimiento de fluorescencia (ω). Para la producción de la radiación K el rendimiento de la fluorescencia puede ser descrito como indica la Ecuación 23.

Ecuación 23. Rendimiento de Fluorescencia.

$$\omega_K = \frac{\#K \text{ fotones producidos}}{\#Ionizaciones de K - capa}$$

Este rendimiento tiende a estar más próximo a la unidad con elementos más pesados (mayor número atómico) (Larkins, 1971; McGuire, 1969; Bambynek, et al., 1972; Cohen, 1987). Podemos observar este rendimiento en función del número atómico para las capas K, L y M en la Figura 61.

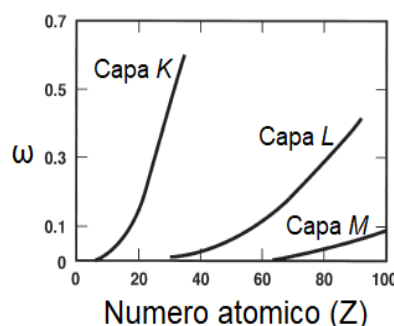


Figura 61. Gráfica del rendimiento de fluorescencia en función del número atómico. Fuente: Autor.

Los valores de energía mínimos necesarios para remover un electrón de su capa no son variantes, todo lo contrario, son valores bien definidos. Este valor de energía se le conoce como energía crítica de ionización, energía de excitación E_c , potencial de excitación E_K o energía de absorción de borde E_{Lm} (Lawes, 1987). Esta energía cambia para las diferentes capas según el número atómico como se muestra en la Figura 62.

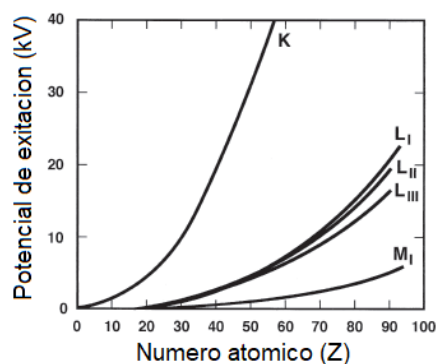


Figura 62. Gráfica de potencial de excitación en función del número atómico.

Anexo 5 Ley de Mosley

Las energías de las capas electrónicas varían de manera discreta según el número atómico del elemento químico excitado, por lo tanto, los rayos-x que emiten luego de la interacción con un electrón acelerado poseen energías características (Moseley, 1913; Razi Naqvi, 1996; Lesk, 1980). Esta diferencia, cambia a pasos regulares cuando solo varía una unidad el número atómico, este fenómeno puede explicarse con la Ecuación 24.

Ecuación 24. Energía característica.

$$E = A(Z - C)^2$$

Donde E es la energía de los rayos x, y A y C son constantes, las cuales difieren por cada serie de rayos-x. Así, se puede encontrar la energía de cualquier elemento de línea K o L.

Anexo 6 Familias de Líneas Características

Los elementos superiores a un número atómico 10 poseen estructuras mucho más complejas que los elementos inferiores, por esto, al momento de una ionización en la capa K, el estado vacante puede llenarse desde tanto la capa L como la capa M. Debido a que la diferencia entre las capas K y M (K_β) es más grande que la diferencia entre las capas K y L (K_α), la energía del rayo-x K_β es más grande que la del rayo-x K_α .

La ionización primaria de un átomo consiste en remover un electrón de un estado en el que se encuentre unido a una capa, hasta un infinito efectivo fuera del átomo. Sin embargo, las transiciones de los rayos-x característicos son originados por transiciones entre estados de unión en las capas. Esto, ocasiona que la energía de los rayos-x característicos sea siempre menor que la energía crítica de ionización de la cual el electrón fue removido originalmente.

De esta manera, en resumen, $E_{K\alpha} = E_K - E_L$, y a su vez, $E_{K\beta} = E_K - E_M$, recordando que $E_{K\alpha}$ es más pequeño que $E_{K\beta}$ y este más pequeño que E_K .

Dentro del rango de energía del haz SEM, cada elemento puede emitir rayos-x de solo serie K (elementos ligeros), series K más las series L (elementos intermedios), o las series L más las series M (elementos Pesados).

PRODUCTOS

➤ Publicación de artículo en el evento “4th International Meeting for Researchers in Materials and Plasma Technology (4th IMRMPT)”. Referencia: (Suárez Londoño, Segura Peña, Sáchica, & Cruz Pacheco, 2017). Se puede verificar en la Figura 63.

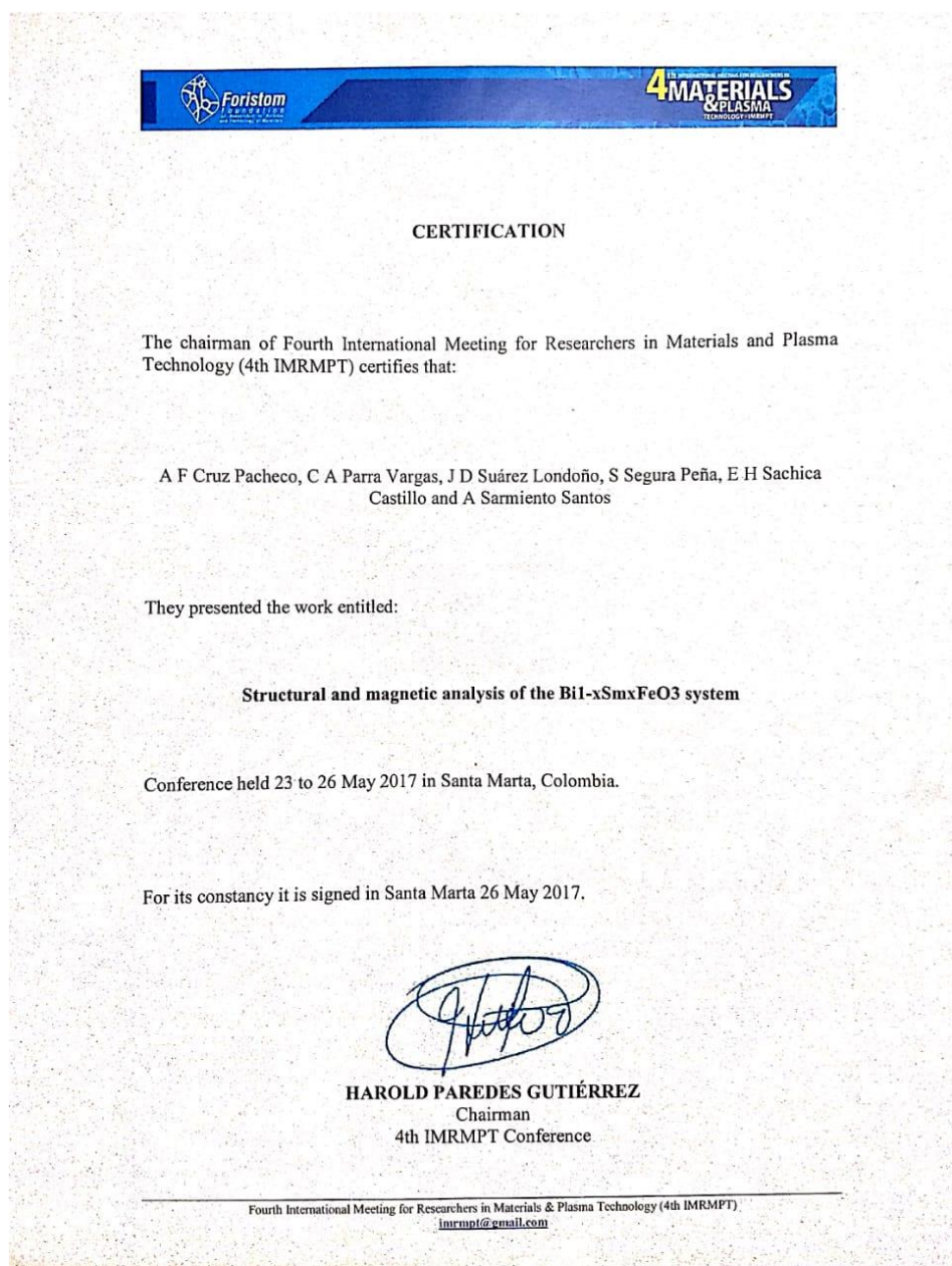


Figura 63. Certificado artículo de evento “4th IMRMPT”.

➤ Poster en el evento “4th International Meeting for Researchers in Materials and Plasma Technology (4th IMRMPT)”. Se puede verificar en la Figura 64.



Figura 64. Certificado participación “4th IMRMPT”.

➤ Ponencia en el evento “III Encuentro de Ciencia, Mujer y Tecnología”. Se puede verificar en la Figura 65.



Figura 65. Certificado “III Encuentro de Ciencia, Mujer y Tecnología”.

- Participación en el evento “Segundo Simposio Internacional de Ingeniería y Desarrollo de Nuevas Tecnologías”. Se puede verificar en la Figura 66.



Figura 66. Certificado “Segundo Simposio Internacional de Ingeniería y Desarrollo de Nuevas Tecnologías”.

- Ponencia en el evento “Encuentro Regional de Semilleros de Investigación”.



Figura 67. Certificado “Encuentro Regional de Semilleros de Investigación”.

➤ Participación en el evento “Cuarto Congreso Internacional de Instrumentación, Control y Telecomunicaciones y Primer Congreso Internacional de Diseño, Fabricación y Nuevos Materiales”.



Figura 68. Certificado “Cuarto Congreso Internacional de Instrumentación, Control y Telecomunicaciones y Primer Congreso Internacional de Diseño, Fabricación y Nuevos Materiales”.