

Índice

1. Resumen	1
1.1. Caracterización térmica, estructural y morfológica	1
1.2. Caracterización óptica, magnética y eléctrica	1
2. Estado del Arte	2
2.1. Ortoferritas de Tierras Raras	2
2.2. Electromagnetismo en Sólidos	3
2.2.1. Magnetización en Sólidos	3
2.2.2. Polarización en Sólidos	8
2.2.3. Propiedades de las ortoferritas de tierras raras	11
3. Objetivo	13
4. Metodología	14
4.1. Síntesis	14
4.1.1. Sonicación	15
4.2. Caracterización	16
4.2.1. Análisis Termogravimétrico (TGA)	16
4.2.2. Difracción de Rayos X (DRX)	17
4.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	21
4.2.4. Espectroscopía UV-Vis	25
4.2.5. Magnetometría	27
4.2.6. Mediciones Ferroeléctricas	29
4.2.7. Clasificación metodológica y de muestras	32
5. Resultados	33
5.1. Muestras Sintetizadas	33
5.2. Caracterización	34
5.2.1. Análisis Térmico	34
5.2.2. Análisis Estructural, Morfológico y de Composición	35
5.2.3. Análisis Óptico, Magnético y Eléctrico	40
6. Conclusiones	44
7. Perspectivas a futuro	45
Bibliografía	46

A. Anexos	49
A.1. Refinamientos Rietveld	49

1 Resumen

En este trabajo se estudian las propiedades morfológicas, estructurales, ópticas, magnéticas y eléctricas del NdFeO₃ y SmFeO₃, sintetizadas mediante el método sol-gel, con énfasis en su comportamiento magnético y posible multiferroicidad a temperatura ambiente. La síntesis se realizó variando la temperatura de calcinación (600-900°C para NdFeO₃ y 700-1000°C para SmFeO₃) y se realizó un procesado posterior de las muestras mediante la sonicación (0, 2 y 4 h, 292 W).

1.1. Caracterización térmica, estructural y morfológica

El análisis termogravimétrico (TGA) reveló que la cristalización ocurre en el rango de 300-500°C para ambas ortoferritas.

Las imágenes obtenidas mediante espectroscopía electrónica de barrido (SEM) mostraron partículas porosas que se rompen fácilmente, cuyo tamaño promedio disminuye al aplicar la sonicación ($1.49 \pm 0.028 \mu\text{m} \rightarrow 0.98 \pm 0.023 \mu\text{m}$ para el NdFeO₃ y $2.01 \pm 0.051 \mu\text{m} \rightarrow 1.66 \pm 0.045 \mu\text{m}$ para el SmFeO₃) y al reducir la temperatura de calcinación, debido a la ruptura de las partículas más grandes, lo cual aumentó significativamente el porcentaje de partículas de diámetro $\geq 1 \mu\text{m}$ ($67.29 \pm 4.0796\% \rightarrow 87.1 \pm 1.29258\%$ para el NdFeO₃ y $55.18 \pm 2.1034\% \rightarrow 92.62 \pm 0.91496\%$ para el SmFeO₃).

La espectroscopía de dispersión de energía confirmó la ausencia de contaminantes significativos.

Los patrones obtenidos por difracción de rayos X (DRX) refinados por Rietveld indicaron purezas superiores al 95% (NdFeO₃ a $\geq 600^\circ\text{C}$) y 97% (SmFeO₃ a $\geq 700^\circ\text{C}$), con trazas de óxidos e hidróxidos.

1.2. Caracterización óptica, magnética y eléctrica

A través de la espectroscopía UV-Vis se observa que el *band gap* disminuye con la temperatura de calcinación ($2.29 \pm 0.004 \rightarrow 1.84 \pm 0.003$ para el NdFeO₃ y $2.30 \pm 0.001 \rightarrow 2.03 \pm 0.002$ para el SmFeO₃), este vuelve a aumentar con el tiempo de sonicación (2.13 ± 0.009 para el NdFeO₃ y 2.22 ± 0.002 para el SmFeO₃).

Las mediciones de M contra H muestran. En cuanto a las curvas ZFC y FC, el análisis de $1/\chi$ vs. T reveló .

Las curvas P vs. E mostraron un comportamiento de histéresis débil a bajos voltajes, con polarizaciones de saturación y remanentes muy bajas independientes de la sonicación ($P_s \approx 0.006 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ para el NdFeO₃ y $P_s \approx 0.007 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ para el SmFeO₃). Este comportamiento desapareció al aumentar el voltaje.

2 Estado del Arte

2.1. Ortoferritas de Tierras Raras

Los óxidos de tipo perovskita (ABO_3 con A una tierra rara o metal alcalinotérreo y B un metal de transición) son estructuras estudiadas muy comúnmente en el campo de la ciencia de materiales debido a sus propiedades electromagnéticas, ópticas y catalíticas, además de su estabilidad [1].

El objeto de estudio de este trabajo son las ortoferritas RFeO_3 , con R una tierra rara, específicamente $\text{R} = \text{Nd}, \text{Sm}$, debido a que presentan un orden magnético intrínseco proveniente de su estructura cristalina, la cual se observa en la figura 2.1.

Esta estructura, con grupo espacial Pbnm , es decir, una celda primitiva ortorrómbica, un plano de deslizamiento tipo b, el cual es perpendicular al eje \hat{a} , un plano de deslizamiento tipo n, el cual es perpendicular a \hat{b} y un plano de reflexión perpendicular al eje \hat{c} .

La geometría de esta misma estructura favorece también la aparición de momentos dipolares en las celdas cristalinas, lo que hace posible la presencia de ferroelectricidad, haciendo de estas ferritas posibles materiales multiferroicos. [2].

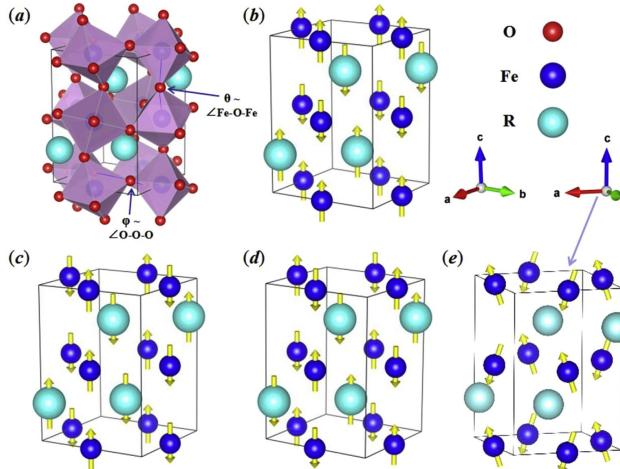


Figura 2.1: Estructura y posibles alineaciones de las subredes magnéticas de los compuestos RFeO_3 . Tomado de [1]

Cada una de las estructuras en la figura 2.1 b-e difieren en el acomodo de sus espines, esto se discutirá a detalle en la sección 2.2.1.1.

Como se observa en la figura 2.1 (a), la estructura puede pensarse como una red de octahedros de FeO_6 , superpuesta a una red de átomos de R. El ángulo formado por los enlaces Fe-O-Fe es dependiente del radio iónico de R, mientras que la temperatura de Néel,

la cual se discutirá a detalle en la sección 2.2.1.1, depende de ambos parámetros, como se muestra en la figura 2.2.

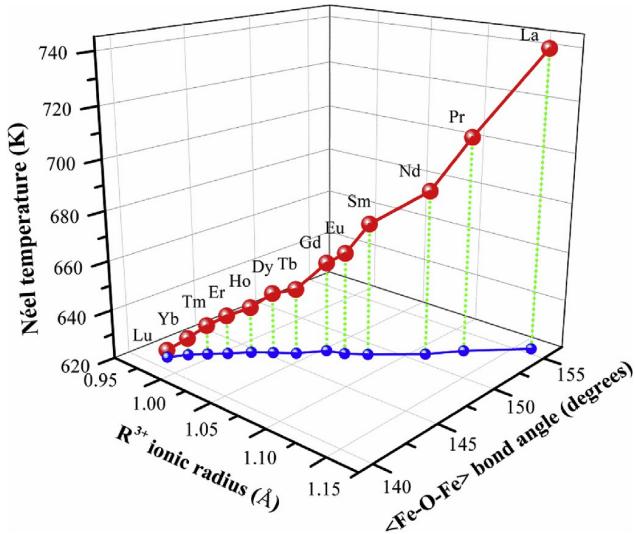


Figura 2.2: Temperatura de Néel en función del radio iónico y del ángulo Fe-O-Fe. Tomado de [1]

2.2. Electromagnetismo en Sólidos

La respuesta de un sólido al aplicar un campo externo, sea éste magnético o eléctrico, depende de las propiedades intrínsecas del material en cuestión. A pesar de esto, las interacciones a nivel cuántico se manifiestan macroscópicamente como propiedades extensivas, las cuales pueden estudiarse mediante la electrodinámica clásica.

Las ecuaciones de Maxwell pueden modificarse para incluir las contribuciones dependientes de las propiedades del material, considerando que las cargas y corrientes dentro de un éste pueden moverse libremente, o estar ligadas.

Así, se puede escribir:

$$\begin{aligned}\vec{D} &= \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \\ \vec{B} &= \mu_0 (\vec{H} - \vec{M})\end{aligned}\tag{2.1}$$

Donde la fuente de los campos \vec{D} y \vec{H} son las cargas (o corrientes) libres, determinadas por la configuración del sistema, mientras que para los campos \vec{P} y \vec{M} son las cargas (o corrientes) ligadas, determinadas por las propiedades del material [3].

2.2.1. Magnetización en Sólidos

Esta propiedad depende de las contribuciones de los momentos magnéticos \vec{m}_i de cada electrón dentro del volumen estudiado V , es decir:

$$\vec{M} = \sum_i \frac{\vec{m}_i}{V}\tag{2.2}$$

Macroscópicamente, se puede observar que el campo de magnetización depende del campo aplicado \vec{B} y de la susceptibilidad, la cual es un tensor con componentes χ_{ij} , es decir:

$$M_j = \chi_{ij} H_i\tag{2.3}$$

Para materiales en los que $\chi_{ij} = \chi\delta_{ij}$, es decir, el tensor de susceptibilidad es diagonal, se puede escribir:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (2.4)$$

Al medir la magnetización de muestras policristalinas, o muestras en polvo, se miden simultáneamente todas las direcciones, debido a las diversas orientaciones de cada cristal. Esto arroja un promedio escalar de manera similar a la ecuación 2.4, perdiendo en el proceso información sobre la dependencia direccional de la magnetización [4].

2.2.1.1. Clasificación y Comportamiento de Materiales Magnéticos

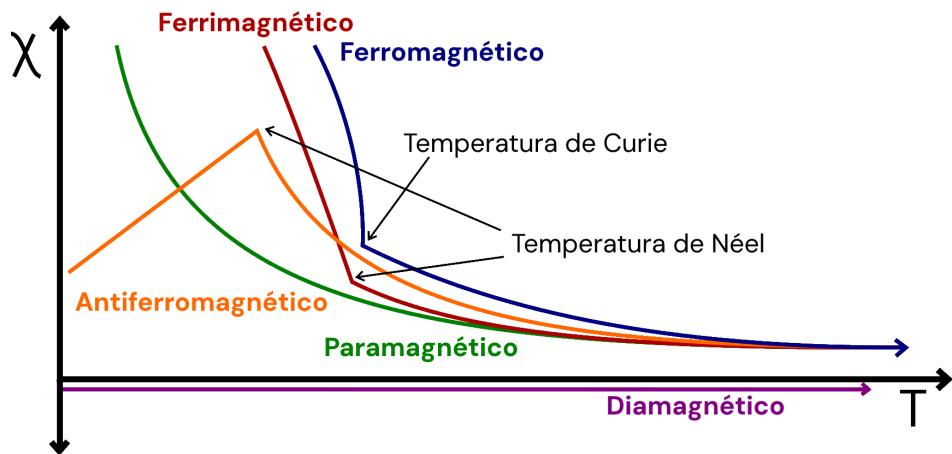


Figura 2.3: Comportamiento de la susceptibilidad respecto a la temperatura para cada tipo de material. Adaptado de [5].

Los materiales magnéticos pueden clasificarse a través de su respuesta a los campos externos y a la temperatura a la que se encuentran. Es posible dividirlos en dos grupos:

A. Materiales sin orden magnético intrínseco

- Diamagnéticos:** Cuando los electrones son expuestos a un campo magnético externo (H), la torca que éste ejerce sobre el momento magnético del electrón ocasiona que éste rote periódicamente, lo cual a su vez genera un campo magnético en sentido opuesto al que fue aplicado debido a la Ley de Lens. La susceptibilidad se expresa como:

$$\chi_{\text{orb}} = \frac{-n_{\text{orb}}\mu_0 e^2 \langle r^2 \rangle}{6m_e} \quad (2.5)$$

$$\chi_L = \frac{-n_{\text{libres}}\mu_0 \mu_B^2}{2k_B T_F} \quad (2.6)$$

Donde la contribución del diamagnetismo orbital (χ_{orb}) toma en cuenta los electrones ligados (n_{orb}), y la del diamagnetismo de Landau (χ_L) los electrones libres (n_{libres}). Además, n es el número de electrones del tipo correspondiente, μ_0 la permeabilidad del vacío, μ_B el magnetón de Bohr, k_B la constante de Boltzmann, m_e y e la masa y la carga del electrón respectivamente, $\langle r^2 \rangle$ el promedio del cuadrado de la posición de los electrones y T_F la temperatura de Fermi. Ambas susceptibilidades son negativas y constantes en la temperatura, como se observa en la línea morada de la figura 2.3 [6].

- **Paramagnéticos:** Cuando un material que posee electrones desapareados en su capa de valencia es expuesto a un campo magnético externo (H), se favorecerá el alineamiento de los momentos magnéticos de cada electrón en la dirección del campo. El campo ordena los momentos magnéticos, provocando una magnetización diferente de 0, la cual puede modelarse a través de las funciones de Brillouin y Langevin [6].

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right) \quad (2.7)$$

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} \quad (2.8)$$

Donde J es el momento angular total de los átomos que conforman el material. Cabe mencionar que L es el límite clásico de las funciones B_J cuando $J \rightarrow \infty$, por lo que se puede utilizar cuando se tiene una gran cantidad de estados energéticos y se pueden aproximar como continuos. Por otro lado, se tiene

$$x = \frac{g\mu_B\mu_0 M_J H}{k_B T} \quad (B_J(x)) \quad (2.9)$$

Donde g es el factor de Landé y M_J es el número cuántico magnético asociado al momento angular total.

Para un campo H en el eje z se tiene que, en el caso del paramagnetismo:

$$\langle m_z \rangle = g\mu_B J B_J(x) \implies M = n g\mu_B J B_J(x) \quad (2.10)$$

$$\implies \chi = \frac{n g\mu_B J B_J(x)}{H} = \frac{n g^2 \mu_B^2 J^2 \mu_0}{k_B T} \left(\frac{B_J(x)}{x} \right) \quad (2.11)$$

Cuando $x \ll 1$, $B_J \approx (J+1)x/3J$, por lo que

$$\chi \approx \frac{n g^2 \mu_B^2 J (J+1) \mu_0}{3 k_B T} = \frac{C}{T} \quad (2.12)$$

Esto se conoce como la ley de Curie, la cual da el comportamiento que se muestra en la curva verde de la figura 2.3. Cabe mencionar que este desarrollo es válido también utilizando la función $L(x)$ en lugar de $B_J(x)$ [6].

B. Materiales con orden magnético intrínseco

Los materiales con orden magnético intrínseco poseen una magnetización interna, la cual se modela macroscópicamente con el campo medio de Weiss.

Este supone que el efecto de la magnetización al aplicar un campo H da como resultado un campo neto H^i de la forma:

$$H^i = n_w M + H \quad (2.13)$$

Esto permite extender el análisis realizado para el paramagnetismo a través de funciones de Brillouin a los materiales con orden magnético intrínseco.

Este campo interno es generado por la interacción de intercambio. Cuando se tiene un enlace metálico, en el cual los electrones pueden moverse libremente en el cristal a través de un orbital compartido, la energía de estos se degenera, producto del principio de exclusión de Pauli.

Los electrones en este estado de energía, debido a que son indistinguibles entre sí, pueden ocupar cualquier orbital en la red correspondiente a electrones desapareados. Este comportamiento puede modelarse mediante el siguiente hamiltoniano:

$$\mathcal{H}_H = -2\mathcal{J}\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.14)$$

Donde \mathcal{H}_H se conoce como el hamiltoniano de Heisenberg, \vec{S}_i y \vec{S}_j los espines totales de dos átomos vecinos y \mathcal{J} es la integral de intercambio:

$$\mathcal{J} = \int \psi_i^*(\vec{r}')\psi_j^*(\vec{r})\mathcal{H}(\vec{r}, \vec{r}')\psi_i(\vec{r}')\psi_j(\vec{r})d^3rd^3r' \quad (2.15)$$

Donde ψ_k es la función de onda de probabilidad del átomo k -ésimo ($k = i, j$).

El signo de esta integral determina qué orientación relativa de espines de átomos vecinos será favorecida por el cristal, si $\mathcal{J} > 0$, será más energéticamente favorable que haya espines paralelos, mientras que con $\mathcal{J} < 0$ lo mismo ocurrirá para espines antiparalelos, esto a su vez genera regiones del cristal con espines ordenados paralela o antiparalelamente, conocidas como dominios magnéticos [6].

Cabe mencionar que, además de la interacción descrita por el hamiltoniano de Heisenberg, existe otra componente que describe la interacción entre átomos con espines perpendiculares, descrita por el hamiltoniano de Dzyaloshinskii-Moriya:

$$\mathcal{H}_{DM} = -\vec{\mathcal{D}} \cdot (\vec{S}_1 \times \vec{S}_2) \quad (2.16)$$

Esta interacción tiende a alinear los espines de forma perpendicular, sin embargo, es de mucha menor magnitud al efecto del hamiltoniano de Heisenberg ($\mathcal{D}/\mathcal{J} \approx 10^{-2}$), lo cual produce una desviación de alrededor de 1° . Esto provoca que los materiales antiferromagnéticos presenten un momento ferromagnético pequeño [6].

- **Ferromagnéticos ($\mathcal{J} > 0$) :** El signo de \mathcal{J} provoca que los espines se alineen de forma paralela, lo cual produce que los dominios tengan una magnetización neta distinta de 0. Estos materiales presentan un cambio de fase en una temperatura determinada conocida como la temperatura de Curie, esto pues, al realizar el análisis hecho para el paramagnetismo con H^i en lugar de H , se encuentra lo siguiente:

$$\begin{aligned} M &= \frac{C}{T}H^i = \frac{C}{T}(n_wM + H) \\ \implies M &= \frac{C}{T-T_C}H, \quad n_wC = T_C \\ \implies \chi &= \frac{C}{T-T_C} \end{aligned} \quad (2.17)$$

Donde T_C se conoce como temperatura de Curie. Esta expresión se conoce como la ley de Curie-Weiss.

Por debajo de la temperatura de Curie, los materiales ferromagnéticos presentan orden magnético intrínseco, cuando rebasan esta temperatura tienen un comportamiento paramagnético, como se muestra en la curva azul de la figura 2.3 [6].

- **Antiferromagnéticos ($\mathcal{J} < 0$):** De manera similar a los materiales ferromagnéticos, existen dominios magnéticos producto de la interacción de intercambio en este tipo de

material, sin embargo, los espines se alinean de manera antiparalela, puesto que $\mathcal{J} < 0$. Esto genera dos subredes, cuyos espines apuntan en direcciones opuestas y son de igual magnitud. Al modelar estas dos subredes como campos medios independientes, se puede llegar a un análogo de la ley de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T + T_N} \quad \text{Cuando } T > T_N \quad (2.18)$$

Donde T_N es la temperatura de Néel. Esto representa un comportamiento paramagnético cuando $T > T_N$, cuando T es menor, χ se vuelve menor debido al alineamiento antiparalelo de los espines, por lo que se tiene un máximo en $T = T_N$. Este comportamiento se muestra en la curva amarilla de la figura 2.3 [6].

- **Ferrimagnéticos ($\mathcal{J} < 0$):** De manera similar a los materiales antiferromagnéticos, presentan dos subredes producto de la alineación antiparalela debido al signo de \mathcal{J} , tienen un comportamiento paramagnético sobre la temperatura de Néel, la cual se define como la que se muestra en la ecuación 2.18, sin embargo, las subredes no son de la misma magnitud, sino que una de ellas es mayor a la otra, provocando una magnetización neta distinta de 0 en los dominios cuando $T < T_N$, de forma similar a los materiales ferromagnéticos. Este comportamiento se observa en la curva roja de la figura 2.3 [6].

2.2.1.2. Curvas M contra H

El comportamiento de la magnetización contra el campo externo depende del tipo de material. Esta dependencia puede explicarse con la ecuación 2.4, donde se observa que la susceptibilidad define la relación entre ambos campos.

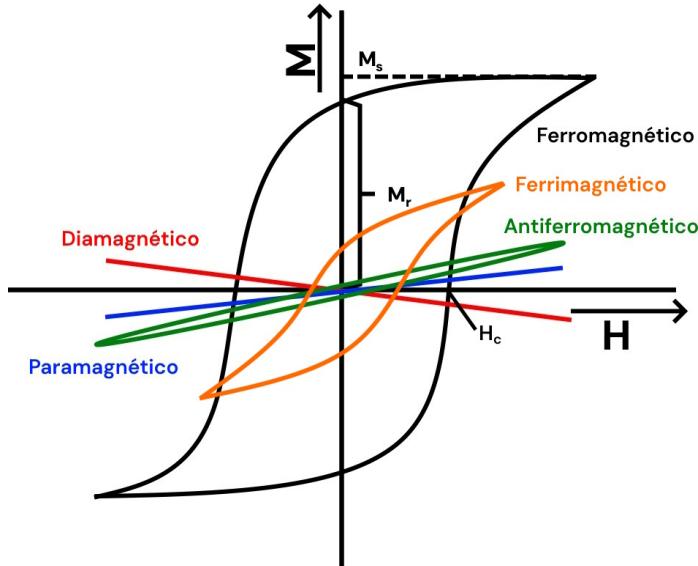


Figura 2.4: Comportamiento de la magnetización contra el campo para los distintos tipos de materiales magnéticos. Adaptado de [7].

Los materiales sin orden magnético intrínseco tienen un comportamiento simple, el diamagnetismo tiene un comportamiento lineal con una pendiente negativa, como se ve en las

ecuaciones 2.5 y 2.6, y el paramagnetismo puede aproximarse como lineal con una pendiente positiva en la región descrita para la ecuación 2.12. Ambos comportamientos pueden observarse en la figura 2.4, la línea roja ilustra el comportamiento de un diamagneto, y la azul la de un paramagneto.

Por otro lado, los materiales con orden magnético intrínseco presentan histéresis, es decir, su estado actual no depende sólo de las condiciones en las que se encuentran, sino también de las condiciones pasadas del sistema.

Esto tiene su origen en la interacción de intercambio, dado que esta hace energéticamente más favorable que los espines estén alineados, lo cual provoca que, al aplicar un campo externo H , los dominios cuya magnetización es paralela al campo aplicado comienzan a crecer a costa de aquellos con otra orientación.

Para estos materiales podemos definir:

- **Magnetización de saturación (M_s):** Esta se refiere al valor constante que toma la magnetización cuando todos los espines se han alineado con el campo externo, impiidiendo que esta crezca más.
- **Magnetización remanente (M_r):** Cuando un material con orden magnético intrínseco es expuesto a un campo externo y posteriormente este es retirado, la magnetización no regresa a 0, sino que el material mantiene una magnetización remanente.
- **Campo coercitivo (H_c):** Se refiere al campo necesario para que la magnetización de un material con orden magnético intrínseco regrese a 0 después de haberle aplicado un campo externo.

Aunque todos los materiales con momento magnético intrínseco exhiben histéresis, las características del ciclo en la curva de magnetización varían significativamente entre diferentes tipos de materiales, como se ilustra en la Figura 2.4. Los materiales ferromagnéticos (representados por la curva negra) presentan los valores más altos de M_r , M_s y H_c , superando notablemente a los observados en sistemas ferrimagnéticos (curva naranja) y antiferromagnéticos (curva verde). Este último grupo muestra un comportamiento distinto, los materiales antiferromagnéticos se caracterizan por ciclos estrechos con apariencia elíptica, mientras que los ferrimagnéticos presentan curvas intermedias entre ambos comportamientos.

2.2.2. Polarización en Sólidos

Podemos distinguir dos categorías de sólidos, conductores, donde las cargas eléctricas pueden desplazarse libremente, y dieléctricos, donde existen cargas ligadas. Son éstas últimas las que dan lugar a la polarización, por lo cual, esta sólo existe en dieléctricos.

En sólidos cristalinos dieléctricos anisótropos, podemos expresar las componentes vectoriales de la primer ecuación 2.1 como:

$$D_i = P_{0i} + \varepsilon_{ik} E_k \quad (2.19)$$

Con \vec{P}_0 la polarización espontánea del cristal y ε_{ik} un tensor de rango 2 que representa la permitividad eléctrica según la dirección.

Por simetría, esta polarización debe ser invariante ante las mismas transformaciones que la celda unitaria, esto sólo es posible para una polarización espontánea diferente de 0 si la

dirección \vec{P}_0 permanece constante ante estas transformaciones lo cual se conoce como simetría polar.

Si el sólido es centrosimétrico, es decir, tiene un punto de simetría, $P_0 = 0$, se considera un paraeléctrico, su polarización está dada completamente por el campo externo, es decir, tienen una respuesta lineal, análoga a los materiales paramagnéticos.

De manera análoga al magnetismo, es posible definir la polarización del material \vec{P} como:

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{P}_{0i} \quad (2.20)$$

Donde \vec{P}_{0i} es la polarización espontánea de la celda cristalina i -ésima.

La polarización espontánea de un sólido deforma a las cargas ligadas de la misma forma en la que lo haría el aplicar un campo externo, dando lugar a carga en la superficie del sólido, lo cual provoca un campo de depolarización E_{dep} en el sentido opuesto a \vec{P}_0 . Estas cargas ligadas provocan el movimiento de cargas libres en el sistema, por lo cual, al llegar al equilibrio, el campo externo es 0, esto se ilustra en la figura 2.5.

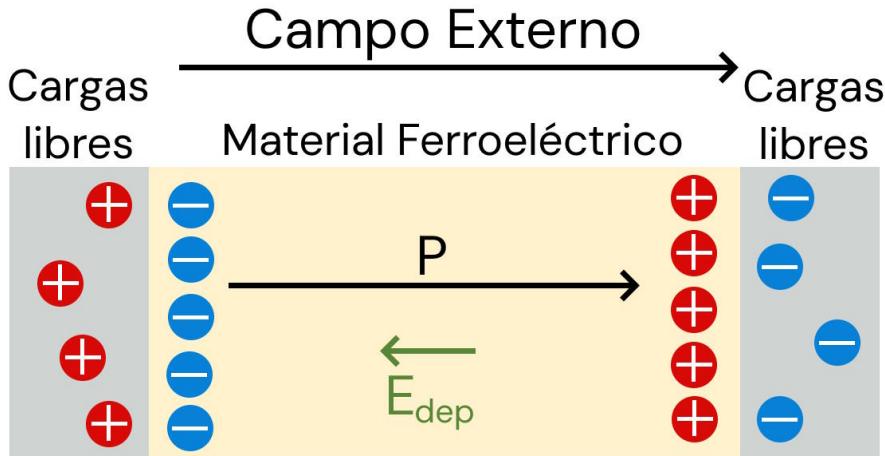


Figura 2.5: Diagrama de la configuración de cargas en un ferroeléctrico. Adaptado de [8].

Sin embargo, al variar la temperatura, las posiciones de los átomos en la celda cristalina cambian ligeramente, lo cual provoca un movimiento de las cargas superficiales, generando una corriente, este fenómeno se conoce como piroelectricidad.

Las modificaciones a una red cristalina pueden incluir fases piroeléctricas y fases paraeléctricas, si el cambio de una a otra se da a través de una transición de segundo orden, cerca del punto de transición, conocido como punto de Curie, se tienen propiedades distintas de las esperadas de un piroeléctrico.

En un cristal piroeléctrico, el cambio de dirección de la polarización espontánea requiere de un cambio muy grande en la estructura cristalina, lo cual requiere de una gran cantidad de energía, incluso si el resultado fuese energéticamente favorable.

Cerca de el punto Curie, la energía necesaria para cambiar la dirección de polarización no es tan grande debido a que \vec{P}_0 es más pequeño, además de que la estructura cristalina está cerca de una configuración paraeléctrica, lo cual produce un comportamiento conocido como ferroelectricidad.

El hecho de que esta deformación sea posible hace que E_{dep} pueda cambiar la dirección de polarización espontánea de las celdas cristalinas.

La energía U_{dep} proveniente del campo de depolarización se puede escribir como:

$$U_{\text{dep}} = \frac{1}{2}\varepsilon_0\varepsilon_r \int |E_{\text{dep}}|^2 dV \propto \frac{P^2}{2\varepsilon_0\varepsilon_r} V \quad (2.21)$$

Con ε_r la permitividad relativa del material.

Se observa que esta depende del volumen, es decir, se ve minimizada con este, lo cual favorece energéticamente la aparición de dominios de polarización.

La energía libre F de un ferroeléctrico se expresa de la siguiente manera:

$$F = \underbrace{\alpha(T - T_c)P^2 + \beta P^4}_{\text{Potencial de Landau}} + \underbrace{\frac{1}{2\varepsilon_0\varepsilon}P^2}_{\text{Depolarización}} + \dots \quad (2.22)$$

Donde α y β son coeficientes que describen el comportamiento del sistema cerca de la temperatura de Curie.

F tiene un mínimo en $P = \pm P_0$, además, es estable en $P = 0$ (fase paraeléctrica) $P = \pm P_0$ (fase ferroeléctrica) [9].

2.2.2.1. Curvas P contra E

Al realizar mediciones de polarización contra campo, es importante considerar la corriente suministrada para generar el campo, debido a que la carga (Q) puede expresarse como:

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} I(t) dt \quad (2.23)$$

Donde I es la corriente que se hace pasar a través de la muestra en el tiempo t . Con esto, podemos expresar el desplazamiento dieléctrico (D) como:

$$D(t) = \frac{Q}{A} \quad (2.24)$$

Donde A es el área superficial de la muestra.

$$P(t) = D(t) - \epsilon_0 E(t) \quad (2.25)$$

A través de estas mediciones es posible determinar el tipo de material que se tiene [10].

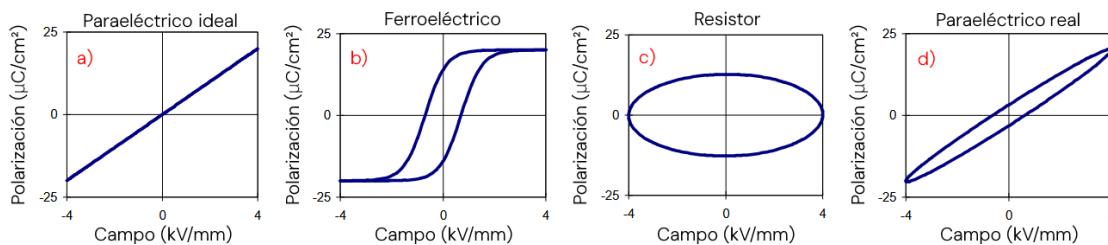


Figura 2.6: Curvas de Polarización para distintos tipos de Material. Adaptado de [10].

- **Paraelectricos:** Tienen una relación lineal entre P y E , independiente de la forma de $I(t)$, como se observa en la figura 2.6a.

- **Ferroeléctricos:** Presentan histéresis, dando como resultado curvas de polarización como la que se observa en la figura 2.6b.
- **Resistores:** No tienen una relación entre P y E independiente de la corriente aplicada, sino que su comportamiento depende de ésta. Dada la integral con la que se obtiene Q , si se aplica un campo senoidal, la polarización será cosenoidal, dando como resultado una curva como la que se observa en la figura 2.6c.

Finalmente, es necesario mencionar que la polarización de los paraeléctricos reales pueden tener cierta dependencia con la corriente, dando lugar a un comportamiento intermedio en la curva de polarización, como se observa en la figura 2.6d.

2.2.2.2. Multiferroicidad

Los materiales multiferroicos son aquellos que presentan orden en más de una de sus propiedades. En particular son relevantes para este trabajo aquellos que presentan orden magnético y orden eléctrico.

En estos materiales existe un efecto de acoplamiento entre las respuestas magnética y eléctrica, dando como resultado que el aplicar un campo magnético produzca cambios en la polarización, y el aplicar un campo eléctrico produzca cambios en la magnetización.

La fuerza de este acoplamiento puede describirse mediante las siguientes constantes:

$$\alpha_E = \left(\frac{\partial M}{\partial E} \right) \quad (2.26)$$

$$\alpha_H = \left(\frac{\partial P}{\partial H} \right) = \varepsilon_0 \varepsilon_r \left(\frac{\partial E}{\partial H} \right) \quad (2.27)$$

Donde ε_r es la permitividad relativa del sólido. Asumiendo una muestra cilíndrica delgada de grosor t , el voltaje puede escribirse como $V = E/t$, por lo que:

$$\alpha_H = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{t} \left(\frac{\partial V}{\partial H} \right) = \varepsilon_0 \varepsilon_r \alpha_H^V \quad (2.28)$$

Donde α_H^V se conoce como coeficiente magneto-eléctrico de voltaje inducido magnéticamente.

Este acoplamiento es lo que hace a estos materiales de interés particular, ya que permite un gran número de aplicaciones, como detectores de campo magnético de alta precisión (campos del orden de $\sim 10^{-12}$ T) a temperatura ambiente, aparatos de resonancia ferromagnética (FMR) sintonizables eléctricamente, además de aplicaciones en el manejo y procesamiento de señales, además de el almacenamiento de datos, entre otras [11].

2.2.3. Propiedades de las ortoferritas de tierras raras

2.2.3.1. Propiedades magnéticas

Las ortoferritas $RFeO_3$ presentan un comportamiento antiferromagnético (AFM) a temperatura ambiente, con un ferromagnetismo débil inducido por la interacción de Dzyaloshinskii-Moriya.

Se pueden distinguir tres tipos de orden antiferromagnético en las ortoferritas de tierras raras [12]:

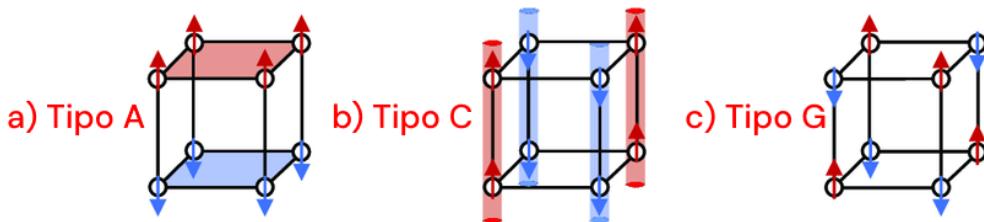


Figura 2.7: Tipos de material antiferromagnético. Adaptado de [13].

- **AFM tipo A:** (figura 2.7 a) los espines se alinean en planos paralelos dentro de una misma capa pero alternan su orientación entre capas adyacentes.
- **AFM tipo C:** (figura 2.7 b) los espines se alinean a lo largo de una línea, alternando su orientación entre líneas paralelas.
- **AFM tipo G:** (figura 2.7 c) los espines alternan su orientación respecto a sus primeros vecinos.

Esto tiene como consecuencia que estos materiales presenten transiciones de fase magnéticas al variar la temperatura, producto de un reacomodo de sus espines.

2.2.3.2. Propiedades eléctricas

Aunque la simetría de la estructura cristalina $Pbnm$ no permite la ferroelectricidad, se ha observado que el calentamiento de estas ferritas induce una transición de fase hacia una estructura $Pna2_1$, la cual corresponde a una celda primitiva con un plano de reflexión perpendicular al eje a , un plano de deslizamiento perpendicular a b y un eje helicoidal a lo largo de c , las cuales son simetrías compatibles con la ferroelectricidad [14], [15].

La coexistencia de orden magnético y eléctrico en estas fases las posiciona como candidatas ideales para aplicaciones multiferroicas, como las que se detallan en la sección 2.2.2.2.

3 Objetivo

Sintetizar mediante el método sol-gel y caracterizar las propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas de las ortoferritas $RFeO_3$, $R=Nd$, Sm y relacionarlas con sus propiedades morfológicas y estructurales, tomando como parámetro el tiempo de sonicación.

Investigar las posibles propiedades multiferroicas de estos materiales, analizando las curvas P contra E y M contra H , además de los cambios en la estructura magnética a bajas temperaturas.

4 Metodología

En este capítulo se describe el proceso de síntesis de ambas ortoferritas, así como las técnicas de caracterización utilizadas y las herramientas utilizadas para tratar los datos obtenidos a partir de éstas.

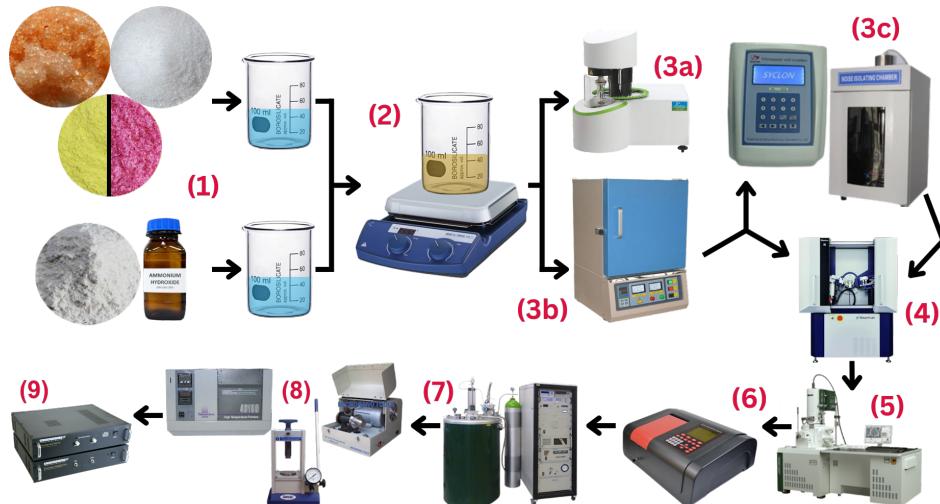
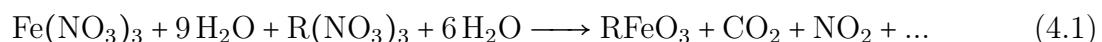


Figura 4.1: Diagrama de flujo del proceso de síntesis y caracterización seguido.

4.1. Síntesis

En el caso del NdFeO₃ se utilizaron los reactivos Fe(NO₃)₃·9H₂O (Nitrato de Hierro (III)) (Meyer, 98 %), Nd(NO₃)₃·6H₂O (Nitrato de Neodimio (III)) (Sigma-Aldrich, 99.9 %), C₆H₈O₇ (ácido cítrico) (Meyer, 99.5 %) y C₁₀H₁₆N₂O₈ (EDTA) (Meyer, 99.4 %), además de NH₄OH (Hidróxido de Amonio) (J. T. Baker 28.0-30.0 %), que se utiliza para disolver el EDTA en agua desionizada, además de neutralizar el pH de la mezcla. Por otro lado, para la síntesis del SmFeO₃ se utilizaron los mismos reactivos a excepción del Nd(NO₃)₃·6H₂O, el cuál fue sustituido por Sm(NO₃)₃·6H₂O (Nitrato de Samario (III)) (Sigma-Aldrich, 99.999 %). Esto con el fin de obtener la siguiente reacción:



Donde R=Nd, Sm.

Mediante una relación estequiométrica, se obtuvieron las cantidades que se muestran en la Tabla 4.1 por cada gramo de NdFeO₃ sintetizado:

Compuesto	Masa
Fe(NO ₃) ₃	1.628g
Nd(NO ₃) ₃	1.7665g
C ₆ H ₈ O ₇	0.774g
C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	1.1775g

Tabla 4.1: Cantidad de cada compuesto necesaria para sintetizar 1 g de NdFeO₃.

Por su parte, la relación estequiométrica por cada gramo de SmFeO₃ es la que se muestra en la Tabla 4.2:

Compuesto	Masa
Fe(NO ₃) ₃	1.5875g
Sm(NO ₃) ₃	1.7465g
C ₆ H ₈ O ₇	0.755g
C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	1.1485g

Tabla 4.2: Cantidad de cada compuesto necesaria para sintetizar 1 g de SmFeO₃.

En cada caso, los reactivos se mezclaron en dos vasos de precipitados con 20 ml de agua desionizada cada uno, el EDTA y el hidróxido de amonio en un vaso y el resto de los compuestos en otro, como se observa en la figura 4.1 (1), se calentó el vaso que contenía EDTA a alrededor de 60°C mientras éste se disolvía y posteriormente se añadió el contenido del otro vaso de precipitados. Una vez hecho ésto, se comprobó que se tuviera un pH neutro, en caso contrario se agregó más EDTA o hidróxido de amonio según fuera necesario. Una vez hecho esto, se subió la temperatura gradualmente hasta que la mezcla alcanzó alrededor de 80°C, lo cual se ilustra en la figura 4.1 (2), ésto con el fin de que se combustionara. Finalmente, el producto de esta combustión se molvió haciendo uso de un mortero.

Se separó una muestra por cada tierra rara para realizar un análisis termogravimétrico, mostrado en la figura 4.1 (3a), del cual se hablará en una sección posterior.

El resto de muestras se calcinó por 12 horas, indicado en la figura 4.1 (3b) haciendo uso de un horno BR-12N-3 de la marca Brother Furnace, con una rampa de calentamiento de 10°C/min al subir la temperatura y 720 minutos constante en la temperatura objetivo. En cada muestra se utilizó una temperatura de calcinación distinta, ésta fue variada con intervalos de 100°C entre cada muestra, empezando en 500°C (600°C en el caso del SmFeO₃) y terminando en 1000°C.

4.1.1. Sonicación

Se sintetizaron dos muestras adicionales de NdFeO₃ calcinadas a 600°C y SmFeO₃ calcinadas a 700°C, a éstas se les sometió a un proceso de sonicación a 292 W con una punta ultrasónica modelo UH-650W de la marca HNZXIB Lab, una por 2 h y otra por 4 h, lo cual se muestra en la figura 4.1 (3c).

Esta técnica funciona a través de un generador electrónico que transforma una entrada de corriente alterna a una señal de 20 kHz, la cual controla un convertidor piezoelectrónico para generar vibraciones mecánicas de alta frecuencia, las cuales son transmitidas a una punta ultrasónica la cual se sumerge en una solución que consiste en la muestra a sonicar y

agua destilada. Las vibraciones de la punta generan burbujas microscópicas, en un fenómeno conocido como cavitación. Éstas, al colapsar, liberan una gran cantidad de energía, la cual es suficiente para romper las partículas en suspensión [16].

La potencia de sonicación está limitada por la punta utilizada, en este caso el fabricante indica que el máximo para la punta utilizada es el 45 % de la potencia máxima del equipo, lo que equivale a 292 W [17].

4.2. Caracterización

4.2.1. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Esta técnica de caracterización, cuyo equipo se observa en la figura 4.1 (3a), y un diagrama de su estructura en la figura 4.2, consiste en pesar continuamente una muestra mientras se calienta, la cuál se encuentra en una atmósfera de gas inerte. Muchos sólidos experimentan reacciones que producen subproductos gaseosos, estos subproductos gaseosos se eliminan y se registran los cambios en la masa restante de la muestra. Mediante éste es posible encontrar la temperatura a la que ocurren distintas transformaciones en la sustancia, sean estas reacciones químicas, o cambios físicos, como la cristalización.

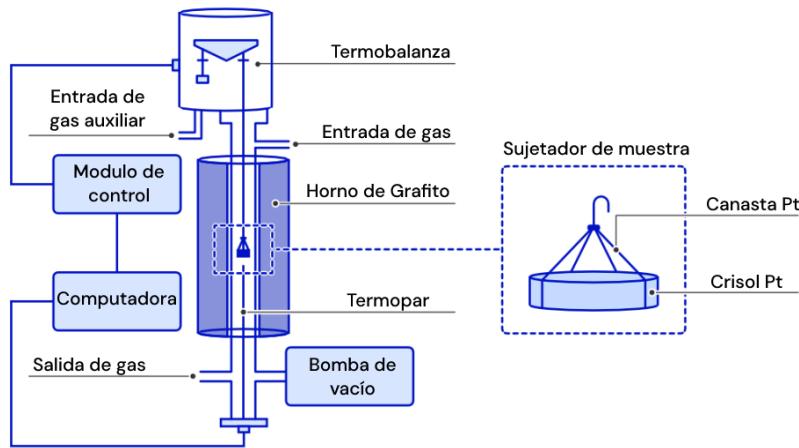


Figura 4.2: Diagrama de las partes que componen al equipo necesario para realizar un TGA. Adaptado de [18].

Los procesos que se observan mediante esta técnica pueden ser endo o exotérmicos, debido a que tienen un efecto en el cambio de temperatura del material, sin embargo, dado que esta técnica no mide directamente la energía térmica de la muestra, no es posible diferenciar entre estos procesos sólo con los datos obtenidos mediante esta técnica [19].

Sin embargo, es posible inferir información sobre la posible temperatura a la que ocurre la cristalización al comparar los datos obtenidos con la temperatura de los cambios que se espera ocurran en la muestra. En este caso, se espera que haya una combustión de la fase orgánica y la evaporación del agua contenida en la muestra entre los 100 y 200°C, mientras que la fase metálica es estable hasta temperaturas mucho más altas que las máximas alcanzadas por el

equipo ($\approx 1000^{\circ}\text{C}$), por lo que es posible asociar un proceso que ocurra a una temperatura mayor a 200°C a la cristalización.

Se utilizó un *TGA 550* de la marca *TA Instruments*, el cual se configuró con una rampa de calor de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en un rango de $30^{\circ}\text{C}-845^{\circ}\text{C}$.

4.2.2. Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica, cuyo equipo se puede observar en la figura 4.1 (4) se basa en la interferencia constructiva que ocurre al irradiar una muestra cristalina con un haz de rayos X monocromados en ángulos que dependen de las fases que contenga la muestra. Funciona a través de un tubo de rayos catódicos que bombardea con electrones a un objetivo, los cuales, al tener la energía suficiente, desplazarán los electrones más internos de los átomos del objetivo a niveles energéticos más altos, los cuales a su vez, al regresar al estado de menor energía liberan rayos X de una longitud de onda característica que depende el material objetivo utilizado, los cuales irradian la muestra que se quiere medir en un arreglo como el que se ilustra en la figura 4.3, lo cual brinda información sobre las fases contenidas en la muestra, como se explicará en las siguientes secciones [20].

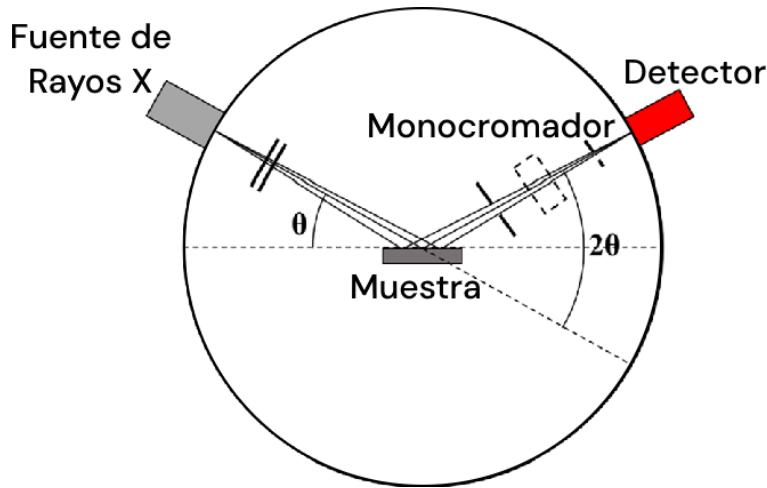


Figura 4.3: Arreglo experimental utilizado para la obtención de espectros de difracción de rayos X. Adaptado de [21]

Se utilizó un *Bruker D8 Advance* para las muestras en polvo, y un difractómetro *Rigaku Ultima IV* para las muestras sinterizadas, ambos con fuentes de Cobre ($K_{\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$), la medición se realizó con $2\theta \in (20^{\circ}, 80^{\circ})$.

4.2.2.1. Estructura Cristalina

Los átomos y moléculas que conforman la mayoría de sólidos, como el cuarzo, la sal, los metales o los óxidos, se encuentran en un arreglo periódico regular, ésto se conoce como cristalinidad, y a la estructura periódica como estructura cristalina.

Pensando en cada átomo pertenecientes a un cristal como un punto, podemos expresar un cristal en 3 dimensiones como el conjunto de puntos que cumplen:

$$\vec{R} = \sum_{i=1}^3 n_i \vec{a}_i \quad (4.2)$$

Donde \vec{a}_i son vectores no colineales que representan cada dirección del cristal, cuyo tamaño es la separación entre átomos en esa dirección, además, $0 \leq n_i < N_i$ es un número entero, donde N_i es el tamaño máximo del cristal en esa dirección.

La estructura que forma esta construcción, incluyendo los ángulos entre cada vector \vec{a}_i , se conoce como red de Bravais. Existen sólo 14 posibles redes, como se puede ver en la figura 4.4 las cuales pueden definirse a través de su celda unitaria, que representa la unidad mínima del cristal que, al repetirse periódicamente en todas direcciones, genera el cristal entero [22].

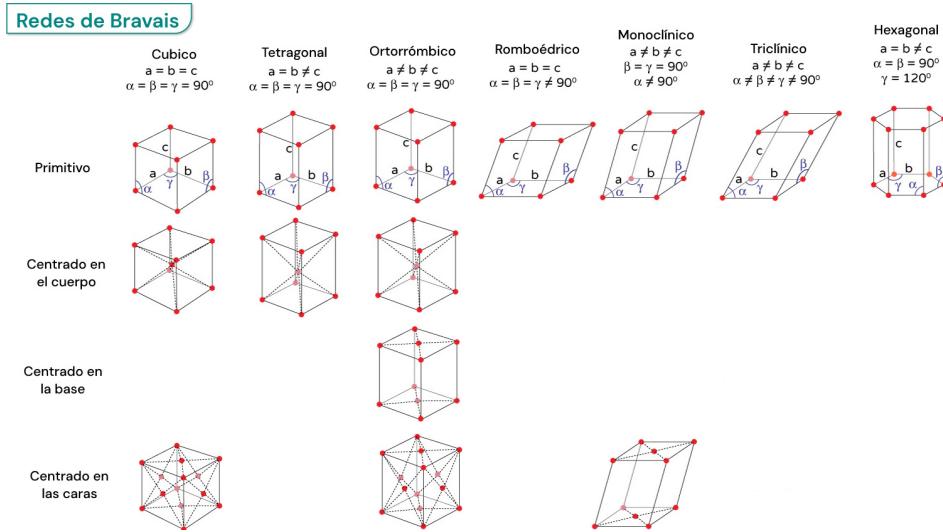


Figura 4.4: Redes de Bravais. Adaptado de [23].

Es posible expresar la orientación de cualquier plano que corte la estructura cristalina a través de los índices de Miller, éstos se obtienen a partir de las distancias entre el origen y los puntos en los que el plano intersecta a los ejes, expresado como fracciones de la distancia entre átomos en ese eje. Si se tomaran directamente estas distancias, no se podría tratar directamente con planos perpendiculares a los generados por los ejes, debido a que la intersección entre estos ocurre en el ∞ , por esta razón, los índices de Miller se definen a través del recíproco de estas distancias, tomando 0 como recíproco de ∞ , dando como resultado 3 números h, k, l , que se expresan como (hkl) , si alguno fuese negativo se escribe con una barra encima, $(\bar{h}kl)$. Finalmente, los 3 números obtenidos se multiplican por una constante para obtener el conjunto de enteros más pequeños generable con la menor cantidad de números negativos para ese trío de números [24].

4.2.2.1.1 Ley de Bragg

Si se tienen dos ondas que inicialmente están en fase, y se hace que una de éstas tome un camino más largo que la otra, para posteriormente reunirlas, éstas tendrán ahora una diferencia de fase igual a la diferencia en longitud de ambos caminos. Ésto es relevante para la derivación de la ley de Bragg debido a la estructura periódica del cristal, debido a la forma en la que éstos difractan rayos X.

La figura 4.5 muestra la sección de un cristal, cuyos átomos se encuentran ordenados en los planos paralelos A, B, \dots , los cuales están separados por una distancia d' . A éste cristal se le irradia con una fuente de rayos X monocromática de longitud de onda λ en un ángulo θ . Considerando dos rayos cualesquiera que golpeen al cristal, éstos al ser dispersados estarán

en fase, y por lo tanto interferirán sólo de manera constructiva, si y sólo si la diferencia entre la longitud de sus caminos es de $n\lambda$, lo cuál se conoce como difracción.

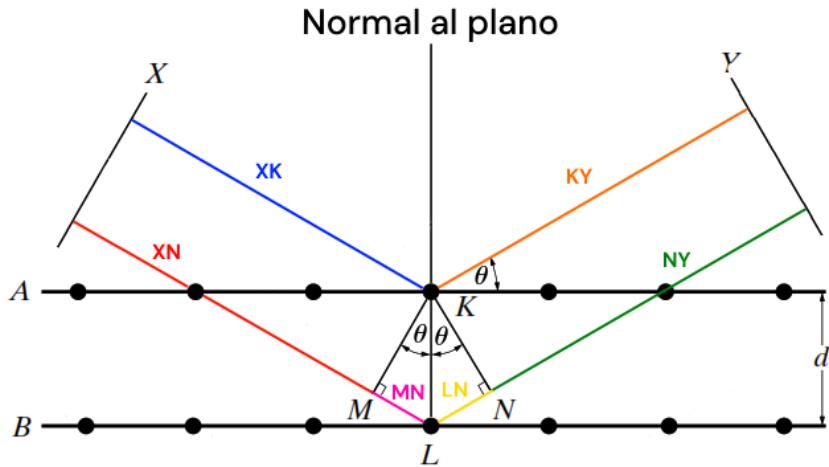


Figura 4.5: Difracción de rayos X por un cristal. Adaptado de [24].

En la figura 4.5, la recta X representa el emisor de fotones, mientras que la recta Y el detector de éstos.

Se tienen en esta figura dos rayos, uno compuesto por los segmentos \overline{XK} (azul) y \overline{KY} (naranja), y otro compuesto por los segmentos \overline{XN} (rojo), \overline{MN} (rosa), \overline{LN} (amarillo) y \overline{NY} (verde), como se muestra en la figura 4.5.

Tomando en cuenta que los segmentos \overline{XK} y \overline{XN} son iguales, lo cual también ocurre para los segmentos \overline{NY} y \overline{KY} , la diferencia en la distancia recorrida por ambos rayos se puede expresar como:

$$\begin{aligned} (\overline{XM} + \overline{ML} + \overline{LN} + \overline{NY}) - (\overline{XK} + \overline{KY}) &= (\overline{XK} + \overline{ML} + \overline{LN} + \overline{KY}) + (\overline{XK} + \overline{KY}) \\ &= \overline{ML} + \overline{LN} = 2d' \sin \theta \end{aligned} \quad (4.3)$$

Es decir, éstos forman un rayo difractado si y sólo si:

$$n\lambda = 2d' \sin \theta \quad (4.4)$$

Esta ecuación se denomina ley de Bragg, esta proporciona información sobre la estructura cristalina de una estructura dada a través de sus ángulos de difracción [24].

4.2.2.2. Refinamiento Rietveld

El método de Rietveld es una técnica de refinamiento que permite estudiar los patrones de difracción generados por rayos X de manera cuantitativa. Esta técnica permite encontrar información sobre la composición de la muestra, las fases cristalinas existentes en ésta y la posible presencia de contaminantes que posean una fase cristalina.

Consiste en utilizar el método de mínimos cuadrados para ajustar un modelo teórico a un patrón experimental de rayos X. Para este modelo se deben tomar en cuenta factores tales como aspectos estructurales (geometría de la celda unitaria, posiciones atómicas, vibraciones térmicas), microestructurales (mezcla de fases, concentración, deformaciones) e instrumentales (anchura de las rejillas utilizadas, tamaño de la muestra irradiada) [25]. La función a

minimizar se define entonces como

$$S_y = \sum_i W_i (y_i - y_{i,c})^2 \quad (4.5)$$

Donde y_i , $y_{i,c}$ son las intensidades observadas y calculadas respectivamente y W_i es el peso dado a cada una de éstas, usualmente $1/y_i$ [26].

Por su parte, es posible expresar $y_{i,c}$ de la siguiente forma [25]:

$$y_{i,c} = \sum_j y_{i,j} = \sum_j S_j \sum_k L_{k,j} F_{k,j}^2 \phi_{k,j} (2\theta_i - 2\theta_{k,j}) P_{k,j} A + y_{b,i} \quad (4.6)$$

Donde:

- $y_{i,c}$ es la intensidad calculada en el punto i del patrón de difracción.
- $y_{i,j}$ es la intensidad en el punto i del patrón de difracción debido a la fase j .
- S_j es el factor de escala correspondiente a la fase j .
- k representa al pico de difracción k -ésimo del patrón de difracción.
- $L_{k,j}$ representa los factores de Lorentz, polarización y factor de multiplicidad.
- $F_{k,j}^2$ es el factor de estructura de la fase j .
- $\phi_{k,j}(2\theta_i - 2\theta_{k,j})$ es la función que describe el pico de difracción centrado en el ángulo $2\theta_{k,j}$ de la fase j . Ésta puede ser gaussiana, lorentziana o una combinación lineal de ambas.
- $P_{k,j}$ es la función que describe la orientación preferencial cuando los cristales de la fase j no se encuentran en forma aleatoria.
- A es un factor de absorción que depende del espesor de la muestra y la geometría del equipo de difracción.
- $y_{b,i}$ es la intensidad del fondo en el punto $2\theta_i$ del patrón de difracción.

Para realizar éste análisis, se utilizó el programa *MAUD - Materials Analysis Using Diffraction* [27], el cual permite importar datos teóricos de cada una de las fases cristalinas, obtenidos de [28], para calcular las intensidades teóricas utilizadas en el método Rietveld y utilizar éstas en conjunto con los datos experimentales en el refinamiento para minimizar S_y (ecuación 4.6) a través de los parámetros descritos anteriormente. Ésto dando como resultado gráficas como la que se muestra en la figura 4.6, además del porcentaje que representa cada fase en la muestra y la calidad del ajuste a través de los criterios que se discutirán en la sección 4.2.2.2.1.

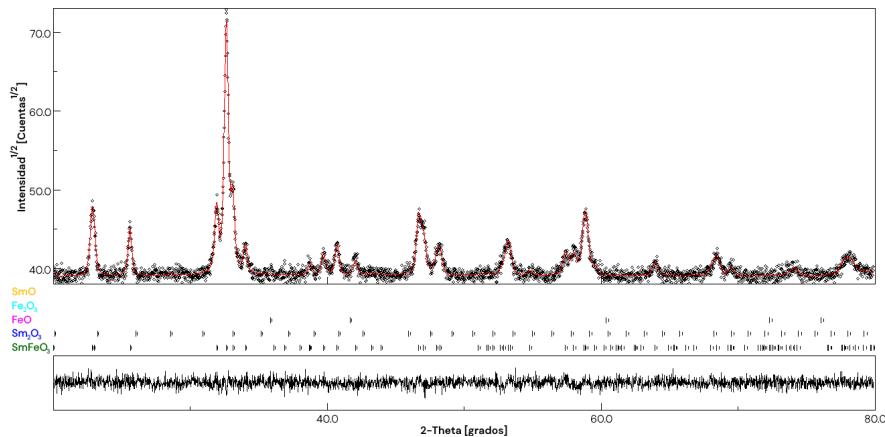


Figura 4.6: Modelado de picos de difracción utilizando *MAUD*.

4.2.2.2.1 Criterios de Refinamiento

Existen diversos criterios de refinamiento cuyo valor permite conocer la calidad de éste. Los que se utilizaron para evaluar los resultados obtenidos son [25]:

- a) Residuo del patrón pesado (R_{wp}): Éste muestra el progreso del refinamiento, debido a que en el numerador contiene la función que se está minimizando (ecuación 4.6). Se expresa de la siguiente manera:

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i W_i (y_i - y_{i,c})^2}{\sum_i W_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (4.7)$$

- b) Valor esperado (R_{exp}): Refleja la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón de difracción. Se expresa de la siguiente manera:

$$R_{exp} = \left[\frac{N - P}{\sum_i W_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (4.8)$$

Donde N es el número de datos observados y P es el número de parámetros a refinar.

- c) Ajuste de bondad (χ^2): Éste permite comparar el tamaño de los errores estadísticos (R_{exp}) con los errores producto del proceso de refinamiento (R_{wp}). Para que se considere que este método produjo un ajuste correcto, se busca que este criterio tenga un valor entre 1 y 1.3. Se expresa de la siguiente manera:

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (4.9)$$

4.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Los microscopios electrónicos de barrido, de los cuales se muestra un diagrama en la figura 4.7 y se ilustran en la figura 4.1 (5), permiten lograr amplificaciones mucho mayores que las de un microscopio óptico a través del uso de electrones para generar la imagen.

Estos funcionan haciendo uso de una fuente de electrones, los cuales son acelerados con un potencial de 30 kV y posteriormente son focalizados haciendo uso de lentes magnéticos. Se utilizan comúnmente tres de éstos, dos condensadores y un objetivo, siendo éste un determinante en la calidad de la imagen. Ésto produce un haz de electrones con un diámetro de entre 1 y 10 nm.

Se generan campos magnéticos utilizando bobinas conectadas a generadores de ondas de escalera de n y m pasos, éstos cambian la dirección del haz, permitiendo escanear con éste una superficie rectangular dividida en $n \cdot m$ pixeles [29].

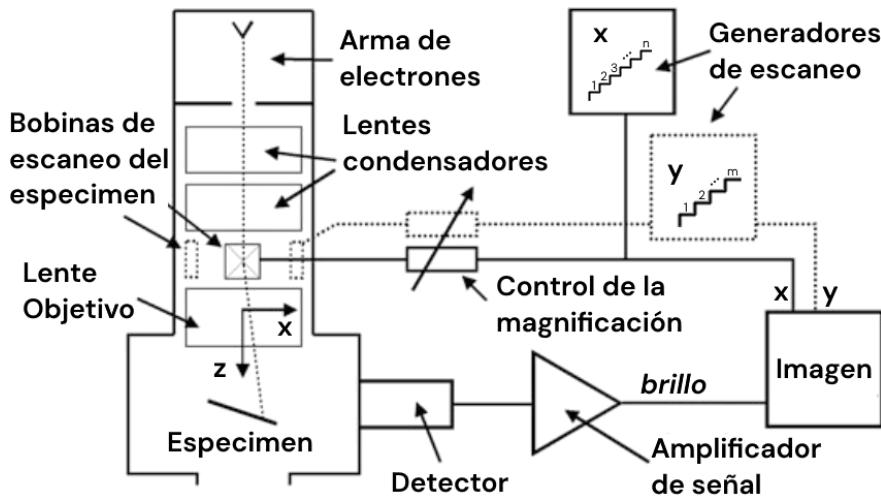


Figura 4.7: Diagrama de un microscopio electrónico de barrido. Adaptado de [29].

Se utilizó un microscopio *JEOL JSM-7800F Schottky Field Emission Scanning Electron Microscope*, haciendo uso de un voltaje de 15 kV, una corriente de 8 unidades arbitrarias y un vacío de $9.6 \cdot 10^{-5}$ Pa.

Las muestras fueron preparadas colocando cada una en un portamuestras de aluminio cubierto con cinta de carbono, éstos materiales se utilizan debido a que no son magnéticos pero sí conducen la electricidad.

Estos portamuestras fueron colocados en una platina, la cual fue ingresada a la cámara de vacío del microscopio, donde se realizó la medición.

4.2.3.1. Interacciones Electrón-Sólido

Los electrones utilizados en un microscopio electrónico de barrido se conocen como electrones primarios cuando forman parte del haz generado. Una vez que éste entra a un sólido, cada electrón puede interactuar con los átomos presentes de diversas formas. Sin embargo, solamente tres son de interés, debido a que el resto no es medible por el microscopio electrónico. Éstas interacciones son las siguientes [29]:

- **Electrones Retrodispersados:** Al darse una colisión elástica, producto de la interacción electrostática electrón primario-núcleo, los electrones del haz se ven dispersados. La mayoría de estas deflexiones tienen un ángulo menor a 90°, lo cual implica que el haz permanece en el sólido, sin embargo, también pueden darse con un ángulo mayor, conservando la mayor parte de su energía inicial, esto haciendo muy probable que los electrones salgan del sólido, como se puede ver en la figura 4.8a.

- **Electrones Secundarios:** En el caso de las colisiones inelásticas, producto de la interacción entre los electrones primarios y los electrones de valencia y conducción del sólido, cuando éstos colisionan, una pequeña parte de la energía se usa como energía potencial permitiendo al electrón salir de su orbital, conservando el resto de la energía perdida por el electrón primario como energía cinética. Aún así, la energía de los electrones producidos por este tipo de interacción es mucho menor a la anterior, permitiendo que escapen del sólido sólo aquellos más cercanos a la superficie. Ésto se ilustra en la figura 4.8b.
- **Rayos X Característicos:** En éste caso, la colisión inelástica ocurre entre el electrón primario y un electrón de una capa interna del átomo, lo cual hace que éste pase brevemente a un estado de energía más alto y rápidamente decaiga de nuevo, liberando un fotón en el proceso. Este fotón estará en el rango de frecuencias de los rayos X, dependiendo el valor exacto de ésta solamente del número atómico Z del átomo, permitiendo conocer la composición química de la muestra. A ésta técnica se le conoce como Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS por sus siglas en inglés). Un ejemplo de esta interacción se muestra en la figura 4.8c.

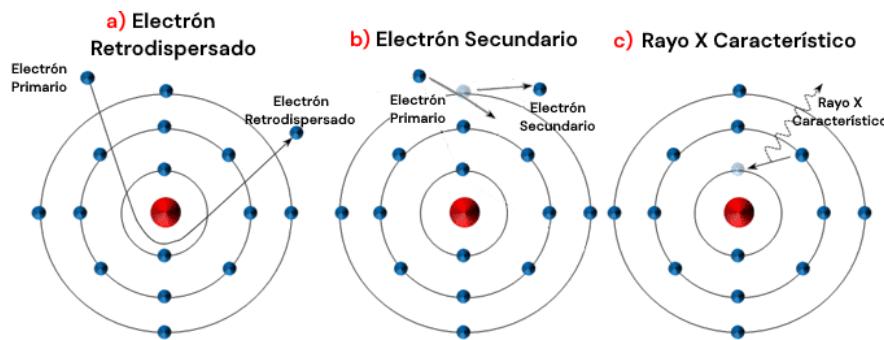


Figura 4.8: Tipos de interacciones electrón-sólido en un microscopio electrónico de barrido. Adaptado de [30].

En el caso de los EDS realizados, se utilizaron las mismas condiciones que en la obtención de imágenes, es decir, voltaje de 15 kV, corriente en 8 unidades arbitrarias, presión de $9.6 \cdot 10^{-5}$ Pa. Se registraron los rayos X emitidos por la muestra durante un minuto en cada medición.

4.2.3.2. Análisis Estadístico del Tamaño de Partículas

Las imágenes obtenidas a través de SEM fueron analizadas a través de ImageJ [31]. Se utilizó una amplificación de $\times 500$ debido a que este valor permite observar de manera completa las partículas grandes mientras siguen siendo visibles las más pequeñas, como se puede ver en la figura 4.9a.

Se buscó determinar el diámetro promedio de partícula y el porcentaje de partículas con diámetro $\leq 1 \mu\text{m}$. En conjunto, ambas mediciones permiten distinguir si el tamaño mínimo de partículas cambia o si se rompen las partículas más grandes. Para esto se realizaron dos métodos de medición complementarios:

1. Para obtener el diámetro promedio, se realizaron mediciones manuales de 200 partículas. Aunque este método proporciona datos precisos para partículas individuales,

las partículas pequeñas son difíciles de identificar y medir manualmente en cantidades suficientes para reflejar la proporción real de tamaños de partícula. Este método dió histogramas como el que se observa en la figura 4.10a.

2. Para encontrar el porcentaje de partículas con diámetro $\leq 1 \mu\text{m}$ se utilizó la función *Threshold* para definir la posición de las partículas en la imagen, como se observa en la figura 4.9b, seguido de la función *Analyze Particles* para medir su diámetro, esto se puede ver en la figura 4.9c. Al tratarse de un método automático basado en el contraste de las partículas con el fondo, puede tener dificultades para delimitar correctamente partículas cercanas entre sí, sin embargo, al medir un gran número de partículas, permite una estimación confiable de la distribución de tamaños. Este método dió histogramas como el que se observa en la figura 4.10b.

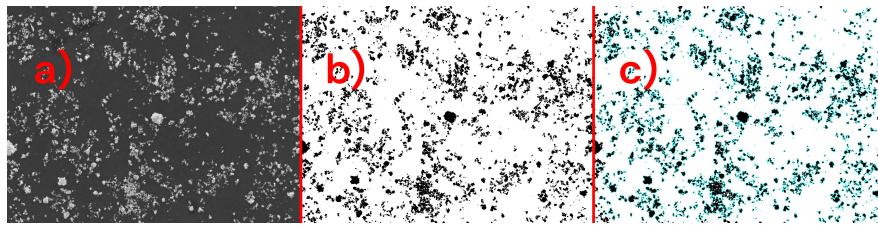


Figura 4.9: Procesado de Imágenes con ImageJ.

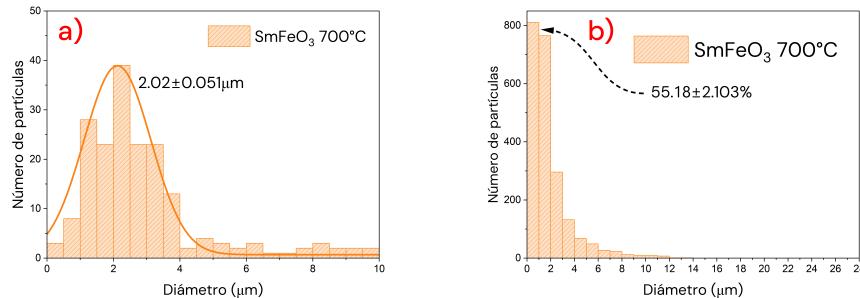


Figura 4.10: Histogramas de los datos obtenidos con ImageJ mediante ambos métodos.

Para analizar los porcentajes de partículas de diámetro $\leq 1 \mu\text{m}$ obtenidos (P) se partió de la siguiente expresión:

$$P = \frac{n}{N} \cdot 100 = p \cdot 100 \quad (4.10)$$

Donde n es el número de partículas con diámetro $\leq 1 \mu\text{m}$, N es el número total de partículas y $p = n/N$ es la proporción entre n y N .

Suponiendo que cada medición tiene una probabilidad constante a de estar en una determinada barra y que cada tamaño es independiente de los demás, la probabilidad A de observar exactamente n partículas de diámetro $\leq 1 \mu\text{m}$ es de:

$$A(n) = \binom{N}{n} a^n (1-a)^{N-n} \quad (4.11)$$

Es decir, las barras siguen una distribución binomial, por lo que es posible utilizar la siguiente forma de la varianza [32]:

$$\text{Var}(n) = N \cdot p \cdot (1 - p) \quad (4.12)$$

Cuyas variables son las mismas que las descritas en la ecuación 4.10. Finalmente, la raíz cuadrada de esta cantidad es la desviación estándar, la cual se expresa de la siguiente manera:

$$\sigma_n = \sqrt{\text{Var}(n)} = \sqrt{N \cdot p \cdot (1 - p)} \quad (4.13)$$

Debido a que se busca encontrar la desviación estándar del porcentaje y no del número de partículas, se tiene lo siguiente:

$$\begin{aligned} P &= \frac{100}{N} \cdot n \implies \sigma_P = \frac{100}{N} \cdot \sigma_n \\ \iff \sigma_P &= \frac{100}{N} \sqrt{N \cdot p \cdot (1 - p)} = \frac{100}{\sqrt{N}} \sqrt{p \cdot (1 - p)} \end{aligned} \quad (4.14)$$

Se puede utilizar el doble de la desviación estándar para asignar un valor de incertidumbre a ésta medición, debido a que ésta especifica cuantitativamente la precisión de una medida, ésto debido a que, para distribuciones binomiales, se tiene cerca del 95.45 % de los valores en el intervalo $(\bar{X} - 2\sigma, \bar{X} + 2\sigma)$, teniendo éste porcentaje en el límite en el que la distribución es normal [33].

4.2.4. Espectroscopía UV-Vis

Esta técnica, cuyo equipo se puede observar en la figura 4.1 (6), mide la cantidad de luz UV o visible que es absorbida o transmitida a través de una muestra en comparación con una referencia o una muestra en blanco.

Cuando un fotón interactúa con la materia éste puede ser absorbido, lo cuál sólo ocurre si éste tiene la energía correcta para llevar un electrón de un estado a otro. Es por ésto que la absorción depende de la longitud de onda de la luz.

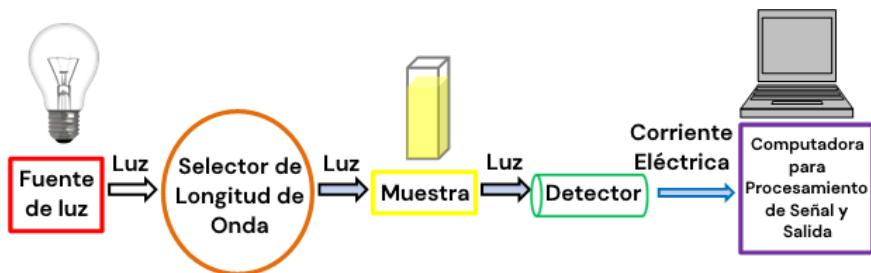


Figura 4.11: Diagrama de un especlómetro UV-Vis. Adaptado de [34].

En la figura 4.11 se observa un diagrama simplificado del funcionamiento del equipo necesario para esta técnica. Comienza con una fuente de luz, comúnmente utilizándose dos lámparas, una de deuterio para la luz UV y una halógena para la luz visible. Ésto causa que el equipo cambie de lámpara alrededor de los 300-350 nm, lo cual es necesario tomar en cuenta al analizar los datos.

Posteriormente, se hace pasar el haz de luz a través de monocromadores, además de filtros de absorción, de interferencia y de corte, ésto permite seleccionar un rango de frecuencias, el cual puede variarse y así analizar por separado las frecuencias que las lámparas emiten.

Después, el haz resultante se incide primero en una muestra en blanco para medir el fondo y restar éste de los datos que se obtengan, para luego incidir el haz sobre la muestra y registrar ya sea la absorbancia o reflectancia a través de detectores, los cuales funcionan haciendo uso de semiconductores o una capa fotoeléctrica, debido a que ambos generan una corriente proporcional a la intensidad de la luz incidente [34].

En el caso de las mediciones realizadas, se utilizó un espeístrómetro modelo *Macylab UV-1800CPC* en modo de absorción en precisión normal.

Se colocó un portamuestras recubierto con BaSO₄ como fondo, con el cual se calibró el fondo utilizado para las mediciones. Posteriormente se realizó la medición con aproximadamente 0.05 g de la muestra, utilizando luz de 200 a 800 nm, con un paso de 0.2 nm entre cada punto.

4.2.4.1. Método Tauc

Una de las propiedades ópticas más importantes en los semiconductores se conoce como brecha de energía prohibida o *band gap*. Esta nos habla de la separación entre el estado más energético ocupado por los electrones del material (banda de valencia) y el estado siguiente (banda de conducción), este concepto se ilustra en la figura 4.12. El *band gap* es la energía requerida para que un electrón pase de una banda a la otra [22].

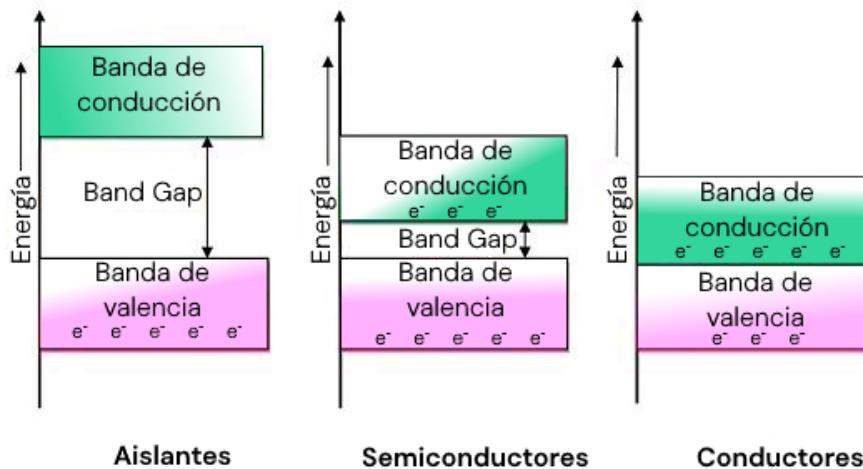


Figura 4.12: Diagrama del *band gap* de distintos tipos de materiales. Adaptado de [35].

Sin embargo, los datos obtenidos a través de la espectroscopía UV-Vis no proporcionan esta propiedad directamente, sino que es necesario analizar los resultados a través del método Tauc.

Éste permite obtener el *band gap* del material estudiado partiendo de suponer que la absorbancia (α) puede expresarse como:

$$\begin{aligned} (\alpha \cdot h\nu)^{1/\gamma} &= B h\nu - E_g \\ \Leftrightarrow (\alpha \cdot E_\nu)^{1/\gamma} &= B E_\nu - E_g \end{aligned} \quad (4.15)$$

Donde h es la constante de Plank, ν es la frecuencia del fotón, B es una constante, $\gamma = 1/2, 2$ según se tenga un *band gap* directo o indirecto respectivamente, E_ν es la energía de un fotón de frecuencia ν y E_g es la energía del *band gap* [36].

El espectrómetro, al medir absorbancia, permite conocer α respecto a ν , por lo tanto basta con encontrar una zona de la gráfica de $(\alpha \cdot h\nu)^{1/\gamma}$ respecto a $h\nu$ que tenga un comportamiento lineal para así ajustar una recta por mínimos cuadrados y encontrar los valores que este ajuste arroje para E_g , como se puede observar en la figura 4.13.

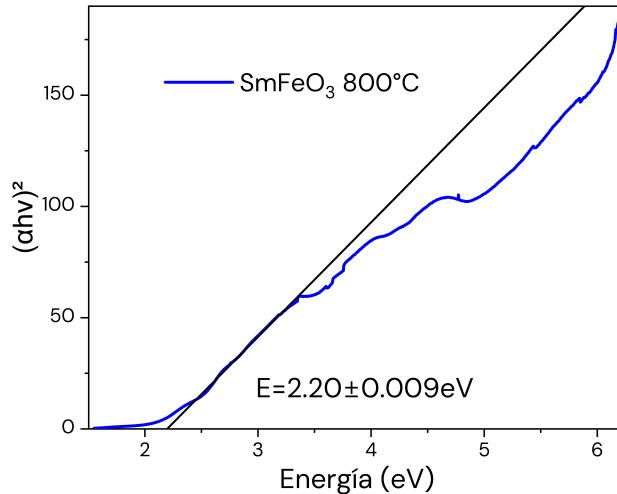


Figura 4.13: Aplicación del método Tauc para la muestra de SmFeO_3 calcinada a 800°C .

4.2.5. Magnetometría

4.2.5.1. Dispositivo Superconductor de Interferencia Cuántica (SQUID)

Estos instrumentos son capaces de medir flujos magnéticos del orden del cuanto de flujo ($\Phi_0 = h/2e \approx 2.07 \cdot 10^{-15} \text{ Wb}$) ya que funcionan a través del efecto Josephson.

Éste es un efecto cuántico que ocurre cuando dos superconductores están unidos por una capa aislante delgada (de aproximadamente 1 nm), la cual representa una barrera de potencial. Debido al tunelaje, al hacer pasar una corriente por el superconductor, ésta atravesará la barrera, sin embargo, la función de onda de los electrones tendrá una fase distinta del otro lado.

En ausencia de voltaje ($V = 0$), la corriente que fluye por los superconductores está dada por:

$$I = I_c \sin(\delta) \quad (4.16)$$

Donde I_c se conoce como la corriente crítica de la unión y δ es la diferencia de fase [37].

Un dispositivo SQUID, como el de la figura 4.14, consiste en un bucle superconductor interrumpido por uniones Josephson, lo que permite una interferencia cuántica altamente sensible a los cambios en el campo magnético.

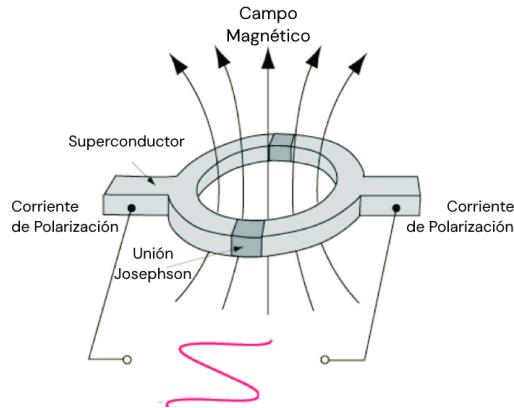


Figura 4.14: Diagrama del funcionamiento de un SQUID. Tomado de [38].

En esta configuración, el flujo magnético total a través del anillo (Φ_{total}) modifica las diferencias de fase (δ_1, δ_2) en cada unión, siguiendo la relación:

$$\delta_2 - \delta_1 = \frac{2\pi}{\Phi_0} \Phi_{\text{total}} \quad (4.17)$$

Por lo tanto, la corriente total que fluye a través de los superconductores es

$$I_{\text{total}} = I_c \left| \sin \left(\frac{\pi \Phi_{\text{total}}}{\Phi_0} \right) \right| \quad (4.18)$$

Lo cual explica la precisión del SQUID, cada oscilación de I_{total} es provocada por un cambio de Φ_{total} de un solo cuanto de flujo Φ_0 .

4.2.5.1.1 Mediciones M vs H

Estas mediciones fueron realizadas con un equipo *PPMS DYNACOOL* de *QUANTUM DESIGN* con la opción de VSM, a $T = 5$ K y 300 K, de -2 a 2 T. Las mediciones que varían en temperatura se realizaron entre 5 y 350K para el caso del SmFeO_3 y entre 5 y 300K para el NdFeO_3 .

4.2.5.1.2 Mediciones dependientes de la temperatura

Las mediciones en SQUID que dependen de la temperatura pueden ser realizadas de dos maneras, puede enfriarse la muestra en ausencia de campo magnético (Zero Field Cooling, ZFC), o bien, en presencia de éste (Field Cooling, FC), dando como resultado curvas distintas debido a que la presencia del campo alinea los momentos magnéticos de manera que se reducen los efectos por anisotropía [39].

Se midió la magnetización contra la temperatura (M vs. T) y la susceptibilidad contra la temperatura (χ vs. T) utilizando el mismo equipo que en las mediciones M vs. H , las curvas FC se obtuvieron con un campo externo de 50 mT, realizándose en un rango de temperatura de 5 a 300 K.

4.2.6. Mediciones Ferroeléctricas

4.2.6.1. Preparación de la Muestra

Para medir la polarización contra la carga aplicada es necesario que la muestra sea un sólido. Por lo tanto, a partir de los polvos sintetizados cada muestra fue molida a través del proceso que se explica en la sección 4.2.6.2 y moldeada a través de un proceso conocido como sinterización, que consiste en la aplicación de presión y calor con el fin de obtener una pastilla sólida, como se detalla en la sección 4.2.6.3. Ésto se realizó con las ortoferritas calcinadas a temperatura más baja (600°C para el NdFeO_3 y 700°C para el SmFeO_3), tanto a las muestras sin procesar como a las sonicadas por 4 horas a 292 W.

4.2.6.2. Molienda

La molienda se realizó haciendo uso de un molino de bolas vibratorio de alta velocidad modelo *HVBM-1200* de la marca *MicroNano Tools*, que tiene una velocidad de 1200 rpm [40].

Los molinos de bolas, en su forma más simple, consisten de un cilindro hueco, el cual se llena con la muestra a moler, las bolas a utilizar y opcionalmente un solvente o lubricante para limitar el calor generado.

Éste se monta en un motor que lo hace rotar, lo cual genera colisiones entre las bolas, el material y las paredes debido a la fuerza centrífuga, lo cual tiene como resultado el molido del material, lo que se ilustra en la figura 4.15 [41].

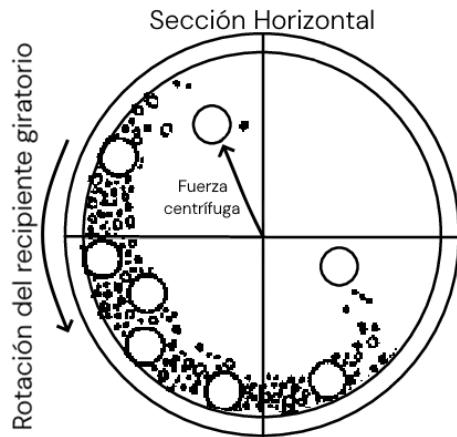


Figura 4.15: Diagrama de un molino de bolas. Adaptado de [41].

Se colocaron 0.6 g de la muestra a moler dentro de un reactor de circonio con bolas del mismo material, con un diámetro de alrededor de 1 cm, además de 30 ml de isopropanol. Posteriormente se montó el reactor en un soporte de acero inoxidable y finalmente se aseguró en el molino, el cual se hizo funcionar por 20 minutos para cada muestra.

4.2.6.3. Sinterización

La sinterización es un tratamiento térmico de polvos metálicos o cerámicos en objetos sólidos a través de procesos de transporte de masa a nivel atómico, haciendo uso de presión y temperatura, sin que esta última llegue a la temperatura de fusión del material [42].

Un sólido debe tener una energía mayor en su superficie que en el resto del material pues la fuerza que la mantiene unida es menor. Esta energía libre de superficie (G_s) se describe a través de la energía libre de Gibbs G y la tensión superficial γ en una superficie A de la siguiente manera:

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P,n} \quad G_s = \sum_{i=1}^m n_i \mu_i + \gamma A \quad (4.19)$$

Donde n_i es la cantidad de moles de la sustancia i -ésima y μ_i es su potencial químico. Debido a que, al aumentar la superficie, n_i es creciente para cualquier i , y debe ser estrictamente creciente para al menos una i , para alguna función $N(A)$ estrictamente creciente podemos escribir

$$\sum_{i=1}^m n_i \mu_i = N(A) G_s(A) = N(A) + \gamma A \quad (4.20)$$

Donde $G_s(A)$ es estrictamente creciente. Debido a que ambos términos que componen a G_s dependen de

Este proceso funciona a través de la difusión de los átomos en las fronteras entre granos, uniéndolos en el proceso, esto debido a la energía aplicada en forma de presión y calor, la cual provoca un reordenamiento de los cristales a una configuración de menor energía libre en su superficie, es decir, se eliminan las fronteras y las porosidades, como se muestra en la figura 4.16 [43].

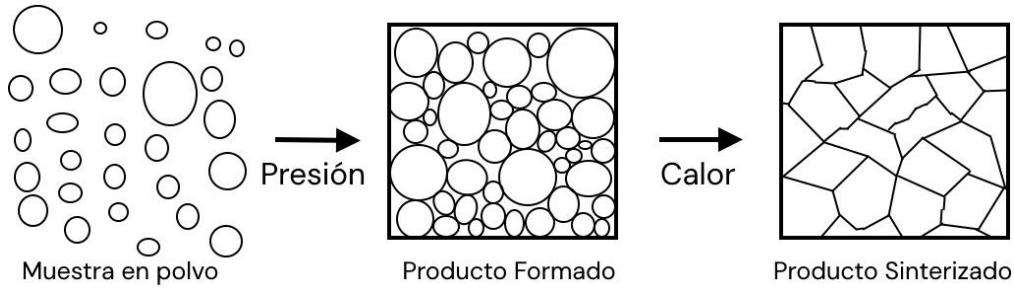


Figura 4.16: Diagrama del proceso de sinterización. Adaptado de [43].

Los resultados de este proceso dependen de la temperatura, presión aplicada, tiempo de sinterización e incluso de la presión atmosférica. En este trabajo se tomaron como condiciones de sinterización una presión de 5 t aplicada por 15 minutos, realizado con una prensa hidráulica manual de 15 t de marca *SPECAC*, y una temperatura de 1000°C aplicada por 2 horas, haciendo uso de un horno *Thermolyne 46100* [44].

4.2.6.4. Fracción Sólida

Es posible dividir un sólido en dos partes, la fracción sólida, que consiste en el material que compone al sólido, y la porosidad, formada de los espacios vacíos en el sólido, como se ilustra en la figura 4.17.

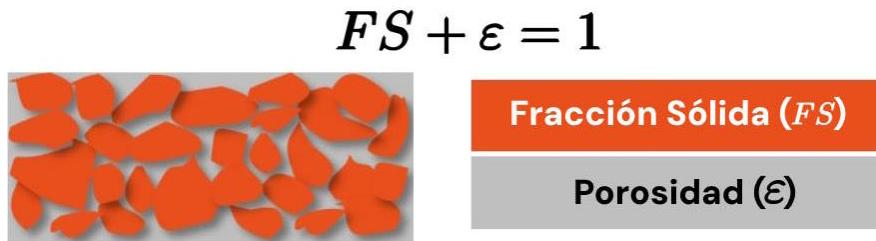


Figura 4.17: Fracción sólida y porosidad de un sólido. Adaptado de [45].

La fracción sólida se define como:

$$FS = \frac{V_{\text{sólido}}}{V_{\text{total}}} \quad (4.21)$$

Donde $V_{\text{sólido}}$ es el volumen que ocupan los átomos que componen al material y V_{total} es el volumen que ocupa el sólido macroscópicamente.

Para obtener el valor de FS, es necesario pesar la muestra normalmente (es decir, rodeada de aire) y además sumergida en agua.

Considerando la masa de fluido desplazada por la pastilla en ambos medios:

$$\begin{aligned} m_{\text{aire}} &= \rho V_{\text{sólido}} - \rho_{\text{aire}} V_{\text{total}} \\ m_{\text{agua}} &= \rho V_{\text{sólido}} - \rho_{\text{agua}} V_{\text{total}} \end{aligned} \quad (4.22)$$

Donde m_{aire} , ρ_{aire} y m_{agua} , ρ_{agua} son las masas medidas en aire y agua y sus densidades, respectivamente y ρ es la densidad del material.

A partir de estas ecuaciones, es posible encontrar una expresión para la ecuación 4.21:

$$FS = \frac{V_{\text{sólido}}}{V_{\text{total}}} = \frac{\rho_{\text{agua}} m_{\text{aire}} - \rho_{\text{aire}} m_{\text{agua}}}{\rho(m_{\text{aire}} - m_{\text{agua}})} \quad (4.23)$$

Esta será la expresión utilizada para encontrar la fracción sólida de las pastillas.

Las densidades utilizadas fueron $\rho = 5.74 \text{ g/cm}^3$ para el NdFeO₃ [46] y $\rho = 7.19 \text{ g/cm}^3$ para el SmFeO₃ [47].

4.2.6.5. Mediciones de Polarización (Curvas P-E)

Para medir la polarización de una muestra cilíndrica delgada, se comienza recubriendo sus caras planas con un conductor. Esto genera un capacitor de placas paralelas, donde el campo eléctrico estará dado por:

$$E = \frac{V}{h} \quad (4.24)$$

Donde h es el espesor de la muestra y V es el voltaje aplicado, el cual se varía entre $\pm V_{\text{max}}$.

Finalmente, se obtiene la polarización del material mediante el método descrito en 2.2.2.1 y se grafica contra el campo eléctrico.

Las mediciones de polarización fueron realizadas utilizando un *Radiant Precision RT66B 4KV-HVi*, con el voltaje provisto por una fuente de la marca *TReK* modelo *609E-6*. Las caras de las pastillas sinterizadas fueron recubiertas con una pintura de plata y posteriormente colocadas en el portamuestras, donde se realizaron mediciones comenzando en 100 V, seguidas de 200 V, y posteriormente en intervalos de 200 V (400 V, 600 V,...) hasta llegar a 2000 V.

4.2.7. Clasificación metodológica y de muestras

Las técnicas descritas en esta sección pueden dividirse en tres apartados.

1. Análisis térmico (sección 5.2.1): Permite optimizar las condiciones de síntesis a través de TGA.
2. Análisis estructural, morfológico y de composición (sección 5.2.2): Permite comprobar la presencia de la fase que se busca y estudiar la forma física de las muestras sintetizadas, esto a través de SEM, EDS y DRX.
3. Análisis óptico, magnético y eléctrico (sección 5.2.3): Permite relacionar estas propiedades con las estudiadas en la sección anterior, esto se obtiene a través de espectroscopía UV-Vis, mediciones con SQUID y obteniendo las curvas P-E.

En conjunto, estos análisis permiten una caracterización apropiada de las muestras obtenidas en función del tamaño de partícula.

Las muestras sintetizadas se detallan en la siguiente tabla:

Ortoferrita	NdFeO ₃				SmFeO ₃			
Temperatura de Calcinación	600°C	700°C	800°C	900°C	700°C	800°C	900°C	1000°C
Sin Sonicar	x	x	x	x	x	x	x	x
Sonicada 2 h	x				x			
Sonicada 4 h	x				x			

Tabla 4.3: Muestras sintetizadas. Las muestras marcadas en naranja fueron sinterizadas.

5 Resultados

Para conseguir resultados significativos, no sólo debieron seguirse los métodos descritos en el capítulo anterior, sino que también estos se realizaron en un orden particular, que permitió determinar las condiciones de las técnicas subsecuentes además de prevenir mediciones innecesarias. En la figura 5.1 se puede observar un diagrama del orden seguido.

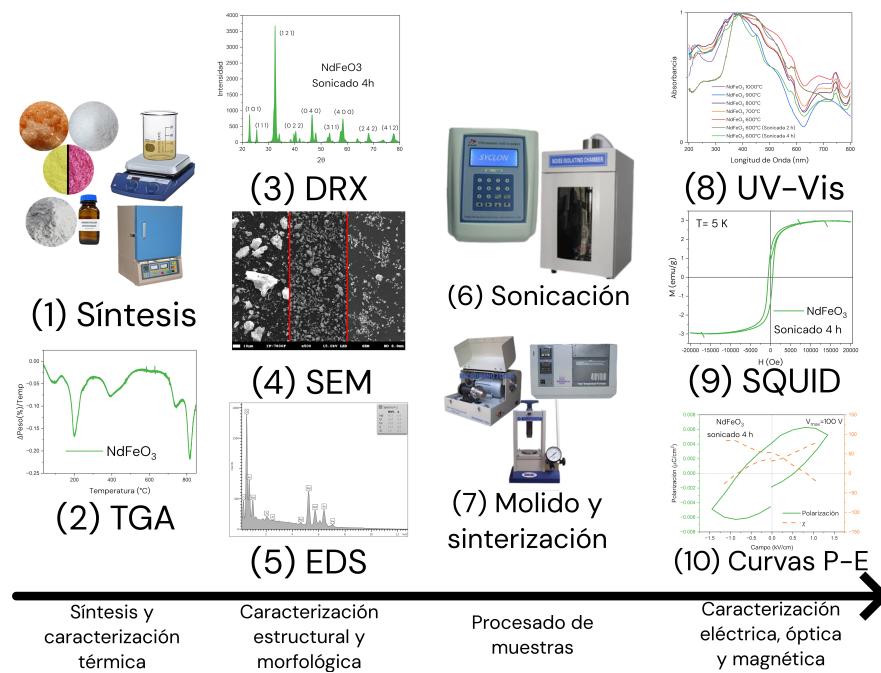


Figura 5.1: Resultados obtenidos mediante las técnicas de síntesis y caracterización descritas en el capítulo 4.

5.1. Muestras Sintetizadas

Se sintetizaron un total de 8 muestras de 1g de cada ortoferrita. Una muestra de cada una fue reservada para realizar un análisis termogravimétrico. A través de éste, se determinó la temperatura mínima de calcinación para ambas ortoferritas, como se reporta en la sección 5.2.1.1.

Con estas temperaturas en mente, 600°C para el NdFeO₃ y 700°C para el SmFeO₃, se calcinaron el resto de muestras, 4 muestras de NdFeO₃ se calcinaron a 600°C, para las otras 3 se aumentó la temperatura 100°C por cada una, es decir, se calcinaron a 700, 800 y 900°C respectivamente.

Por otro lado, para el SmFeO_3 se calcinaron 4 muestras a 700°C , aumentando la temperatura de la misma forma que en el caso del NdFeO_3 para las otras 3, es decir, se calcinaron a 800 , 900 y 1000°C respectivamente.

5.2. Caracterización

5.2.1. Análisis Térmico

Se realizó un análisis termogravimétrico a ambas ortoferritas, lo cual dió como resultado las siguientes curvas de masa contra temperatura:

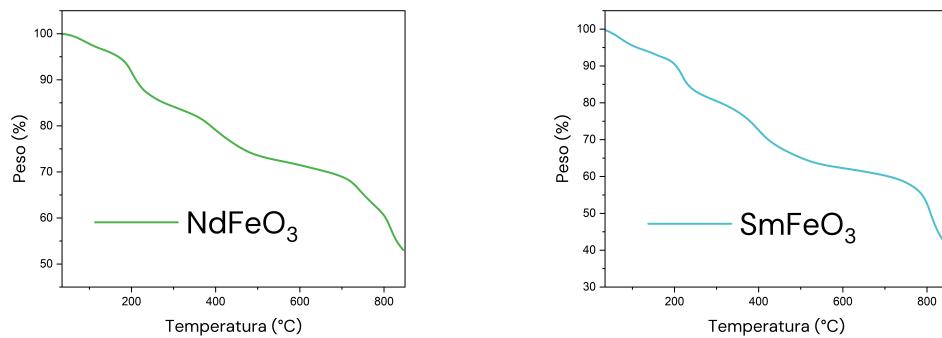


Figura 5.2: Análisis termogravimétrico de las ortoferritas.

Se obtuvo la derivada de la masa respecto a la temperatura:

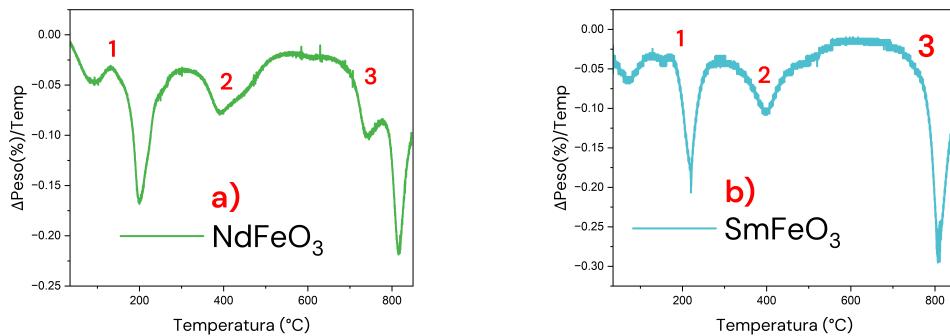


Figura 5.3: Derivada de la masa respecto a la temperatura para ambas ferritas.

Se pueden observar 3 regiones distintas donde ocurren cambios térmicos en la muestra:

Zona	Temperatura aproximada
1	100-200°C
2	300-500°C
3	>700°C

Tabla 5.1: Regiones donde cambia el comportamiento de la masa respecto a la temperatura para ambas muestras.

La región 1 coincide con las temperaturas a la que el agua se evapora y se combusiona la fase orgánica en la muestra. Se piensa que la formación de la fase cristalina ocurre en las regiones 2 y 3.

5.2.2. Análisis Estructural, Morfológico y de Composición

5.2.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido

Se estudió la morfología de las partículas sintetizadas a través de esta técnica, dando como resultado imágenes como las que se muestran en las figuras 5.4, 5.5 y 5.6.

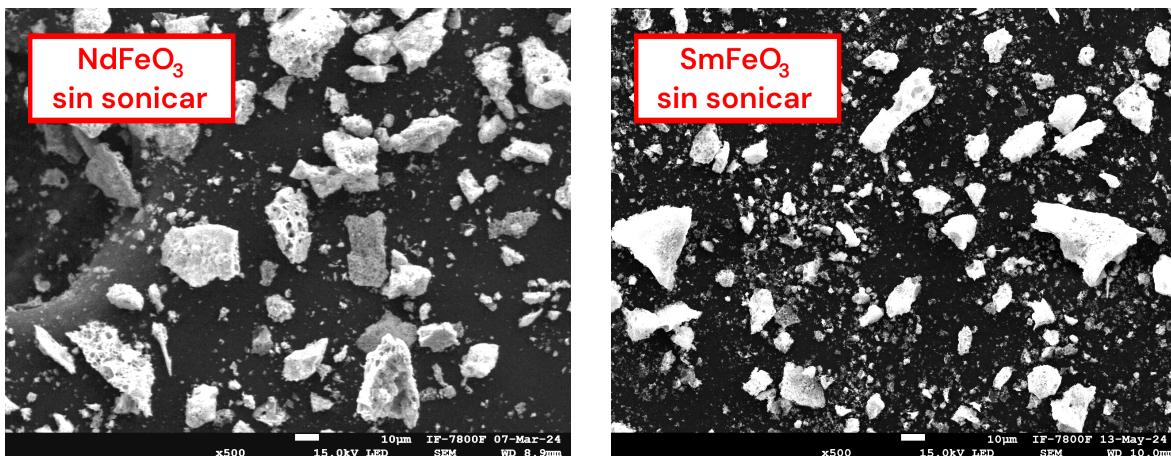


Figura 5.4: Imágenes obtenidas a través de SEM para las muestras sin sonicar. Amplificación ×500

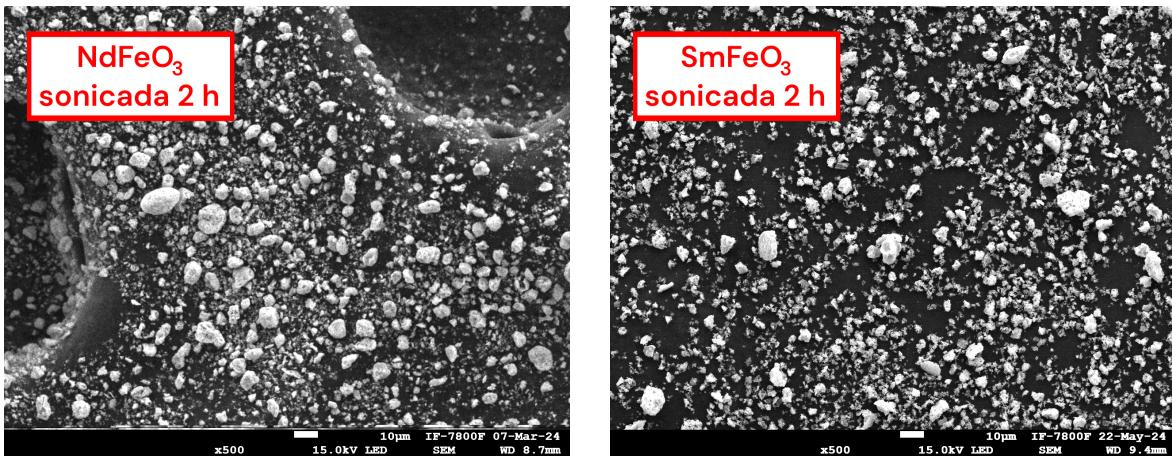


Figura 5.5: Imágenes obtenidas a través de SEM para las muestras sonicadas 2 horas. Amplificación $\times 500$

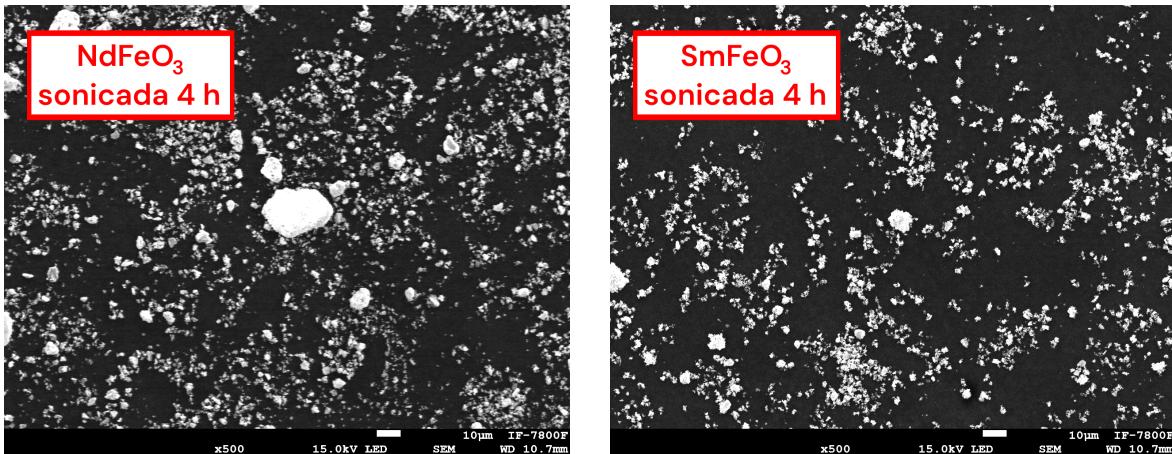


Figura 5.6: Imágenes obtenidas a través de SEM para las muestras sonicadas 4 horas. Amplificación $\times 500$

Se observa que estas partículas presentan una estructura porosa, la cual se rompe después de ser sometida a un proceso de sonicación, siendo esto evidente al comparar las imágenes de la figura 5.4, las cuales muestran a las ortoferritas de NdFeO_3 calcinada a 600°C y SmFeO_3 calcinada a 700°C respectivamente, con las que se encuentran en la figura 5.5, en donde se muestran éstas mismas muestras después de ser sonicadas por 2 horas a 292W, además de las de la figura figura 5.6, donde éstas muestras fueron sonicadas por 4 horas a la misma potencia. Como ya se describió en la sección 4.2.3.2, los tamaños de partícula fueron obtenidos haciendo uso de *ImageJ*.

El primer método descrito en esa sección dió como resultado los siguientes diámetros de partícula promedio:

Muestra	Temperatura de calcinación	Diámetro promedio
NdFeO_3	600°C	1.49 ± 0.028
	600°C, sonicada 2 h	1.00 ± 0.035
	600°C, sonicada 4 h	0.98 ± 0.023
	700°C	1.76 ± 0.047
	800°C	2.5 ± 0.087
	900°C	2.66 ± 0.065
SmFeO_3	700°C	2.01 ± 0.051
	700°C, sonicada 2 h	1.81 ± 0.037
	700°C, sonicada 4 h	1.66 ± 0.045
	800°C	1.91 ± 0.034
	900°C	1.97 ± 0.029
	1000°C	2.02 ± 0.055

Tabla 5.2: Tamaño promedio de partícula según la temperatura de calcinación para ambas ferritas.

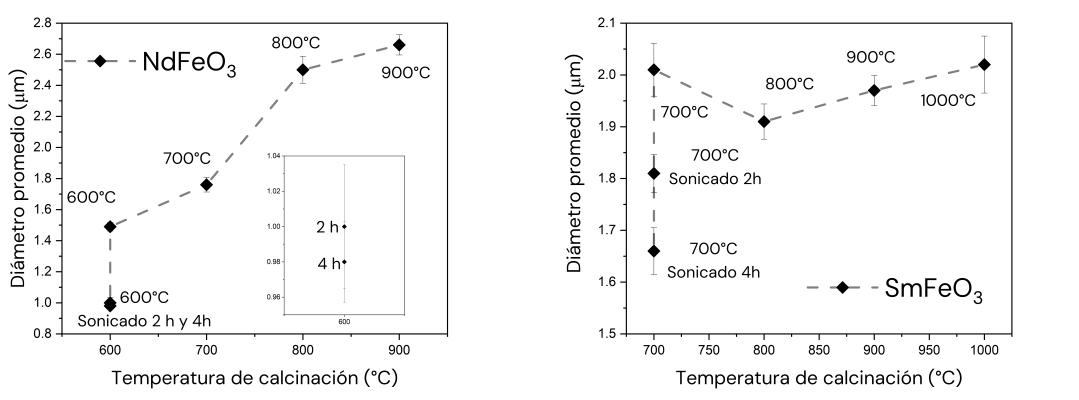


Figura 5.7: Gráfica del tamaño promedio de partícula según la temperatura de calcinación.

Por otro lado, el segundo método descrito en la sección 4.2.3.2 dió como resultado los siguientes porcentajes:

Muestra	Temperatura de calcinación	Porcentaje $\leq 1 \mu\text{m}$
NdFeO_3	600°C	67.29 ± 4.0796
	600°C, sonicada 2 h	80.87 ± 0.79942
	600°C, sonicada 4 h	87.1 ± 1.29258
	700°C	58.8 ± 1.84167
	800°C	61.27 ± 1.80513
	900°C	53.85 ± 2.55817
SmFeO_3	700°C	55.18 ± 2.1034
	700°C, sonicada 2 h	88.13 ± 1.08097
	700°C, sonicada 4 h	92.62 ± 0.91496
	800°C	44.4 ± 2.5047
	900°C	62.28 ± 2.49791
	1000°C	44.46 ± 2.64018

Tabla 5.3: Porcentaje de partículas con diámetro $\leq 1 \mu\text{m}$ según la temperatura de calcinación para ambas ferritas.

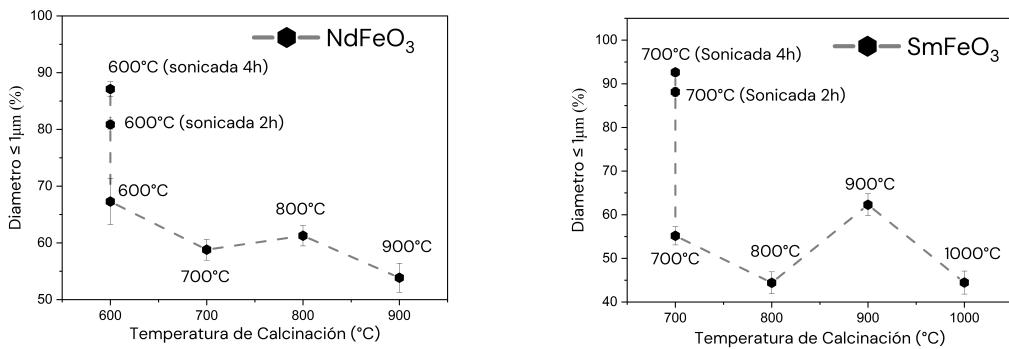


Figura 5.8: Gráfica del porcentaje de partículas con diámetro $\leq 1 \mu\text{m}$ según la temperatura de calcinación.

Estos datos sugieren una correlación entre la temperatura de calcinación y el diámetro promedio, en particular para el NdFeO_3 .

Se observa que el tamaño de partícula decrece, al mismo tiempo que aumenta considerablemente el porcentaje de partículas de diámetro $\leq 1 \mu\text{m}$.

Sin embargo, duplicar el tiempo de sonicación no cambia los resultados de manera significativa, por lo cual se piensa que este proceso sólo rompe las partículas más grandes, pero no es lo suficientemente potente para fragmentar las más pequeñas.

5.2.2.2. Espectroscopía de Dispersión de Energía

Esta técnica reveló los elementos presentes en las muestras introducidas al microscopio electrónico de barrido, lo cual permite hallar posibles contaminantes, además de delimitar las posibles estructuras cristalinas a tomar en cuenta en el análisis de la difracción de rayos X de la sección 5.2.2.3.

En ninguna de las mediciones se encontraron contaminantes externos, a excepción de carbono, el cuál puede explicarse debido a que la cinta utilizada para la preparación de muestras está hecha de este material, esto se reporta en las tablas 5.4 y 5.5.

Elem.	600°C Son. 2h wt %	600°C Son. 4h wt %	600°C wt %	700°C wt %	800°C wt %	900°C wt %	1000°C wt %
Fe	20.33±0.78	21.00 ± 0.77	19.94±0.68	22.23±1.01	20.31±0.67	21.0±1.04	18.37±2.06
Nd	47.88±0.92	58.44 ± 0.87	50.45±0.85	58.93±1.21	56.47±0.83	44.7±1.18	78.72±2.12
O	31.79±0.70	20.56 ± 0.56	21.71±0.54	11.04±0.57	15.06±0.45	20.4±0.57	2.92±0.60
C	0	0	7.91±0.64	7.8±0.82	8.16±0.56	13.4±0.67	0

Tabla 5.4: EDS de las muestras de NdFeO₃.

Elem.	700°C Son. 2h wt %	700°C Son. 4h wt %	700°C wt %	800°C wt %	900°C wt %	1000°C wt %
Fe	13.78 ± 0.52	19.48 ± 1.48	7.51±0.42	22.31±0.93	22.51±3.03	17.44±0.83
Sm	38.42 ± 0.74	48.22 ± 1.95	21.84±0.69	61.28±1.03	63.03±3.57	57.71±1.82
O	18.74 ± 0.45	15.64 ± 1.00	15.95±0.47	16.41±0.58	14.46±1.78	20.81±0.78
C	29.16 ± 0.62	16.66 ± 1.53	0	54.68±0.77	0	4.13±2.17

Tabla 5.5: EDS de las muestras de SmFeO₃.

5.2.2.3. Difracción de Rayos X

A continuación se reportan los espectros obtenidos mediante la metodología descrita en 4.2.2 para cada temperatura de calcinación.

(Figura que no he hecho)

Se puede observar que los picos obtenidos coinciden con el espectro de la estructura reportada en [ndfeo3] para el NdFeO₃ y en [smfeo3] para el SmFeO₃.

Se observa el desdoblamiento del pico principal al aumentar la temperatura de calcinación, esto sugiere un cambio de fase cristalina al realizar la síntesis a mayor temperatura.

A continuación se reportan los espectros obtenidos para las muestras sonicadas

(Figura que ya hice)

No se observan cambios notorios entre los espectros al variar el tiempo de sonicación.

5.2.2.3.1 Refinamiento Rietveld

Mediante esta técnica se obtuvieron espectros como los siguientes:

(Figura rietveld ndfeo3)

(Figura rietveld smfeo3)

El resto de refinamientos pueden encontrarse en A.1.

Mediante estos refinamientos se encontraron las siguientes estructuras cristalinas:

(Tabla Rietveld ndfeo3)

(Tabla Rietveld smfeo3)

Se observa que el método de síntesis utilizado produce muestras de pureza alta, $\geq(\min \text{ndfeo3})$ para el NdFeO₃ y $\geq(\min \text{smfeo3})$ para el SmFeO₃.

5.2.3. Análisis Óptico, Magnético y Eléctrico

5.2.3.1. Espectroscopía UV-Vis

Mediante la metodología descrita en la sección 4.2.4 se obtuvieron las siguientes gráficas de absorbancia contra longitud de onda:

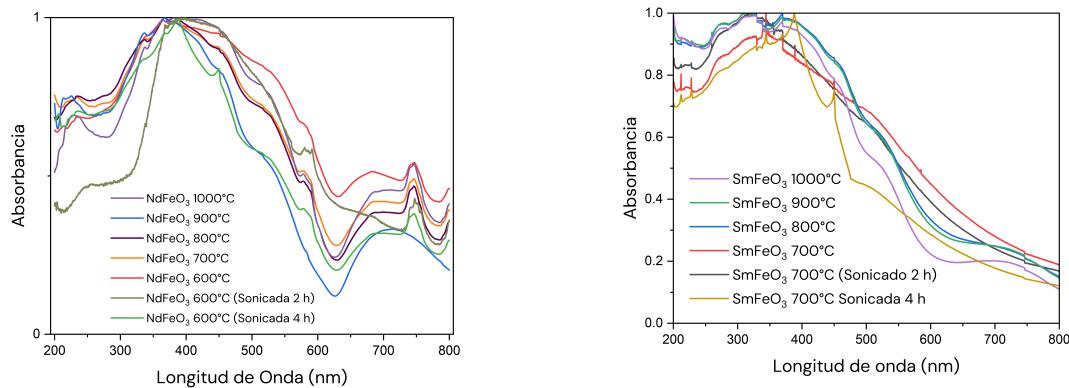


Figura 5.9: Gráficas de la absorbancia contra la longitud de onda para ambas ferritas.

Mediante los resultados anteriores se llegó a los siguientes *band gaps* para cada muestra:

Muestra	Temperatura de calcinación	<i>Band Gap</i>
NdFeO_3	600°C	1.84 ± 0.003
	600°C, sonicada 2 h	2.01 ± 0.001
	600°C, sonicada 4 h	2.13 ± 0.009
	700°C	2.05 ± 0.004
	800°C	2.08 ± 0.005
	900°C	2.29 ± 0.004
SmFeO_3	700°C	2.03 ± 0.002
	700°C, sonicada 2 h	2.14 ± 0.015
	700°C, sonicada 4 h	2.22 ± 0.002
	800°C	2.20 ± 0.001
	900°C	2.21 ± 0.001
	1000°C	2.30 ± 0.001

Tabla 5.6: *Band gaps* de las distintas muestras según su temperatura de calcinación.

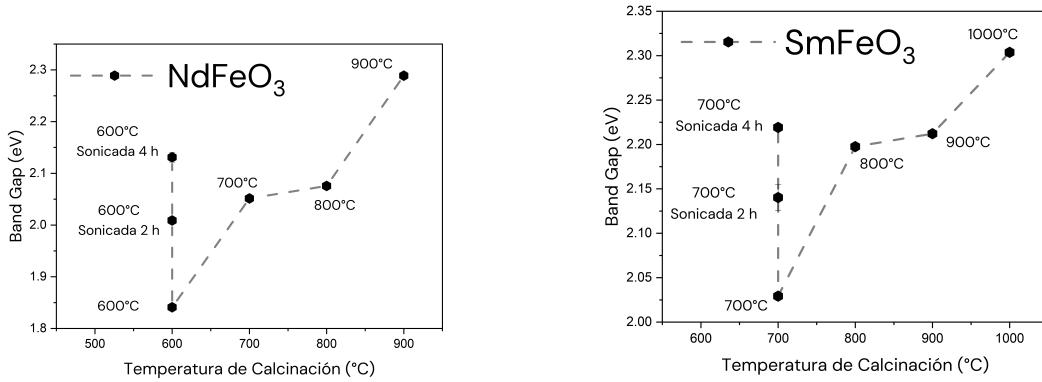


Figura 5.10: Gráfica del *band gap* de cada muestra según su temperatura de calcinación.

En ambas ortoferritas se observa que el *band gap* aumenta con la temperatura y el tiempo de sonicación, teniendo en ambos casos un mínimo en la muestra calcinada a menor temperatura y sin sonicar.

5.2.3.2. Magnetometría SQUID

5.2.3.2.1 M v H

Se obtuvieron las siguientes mediciones:

En ninguno de los casos se observa una diferencia significativa en el comportamiento de las muestras sonicadas y sin sonicar.

Las muestras de NdFeO_3 exhiben un comportamiento ferromagnético débil a $T = 5 \text{ K}$, el cual tiende a un paramagnético al aumentar la temperatura.

Por otro lado, las muestras de SmFeO_3 exhiben un comportamiento ferromagnético más fuerte a $T = 5 \text{ K}$, el cual tiende a un paramagnético al aumentar la temperatura. Sin embargo, la muestra de SmFeO_3 sonicada aún muestra un ciclo de histéresis débil a $T = 300 \text{ K}$.

A continuación se reportan los valores obtenidos para M_r , M_s y H_c .

(Tabla)

5.2.3.2.2 Curvas ZFC y FC

Se obtuvieron las siguientes curvas:

En el caso de las muestras de NdFeO_3 no se observa un cambio significativo entre las muestras sonicada y sin sonicar. Se observa un reordenamiento magnético alrededor de los 10 K, donde ocurre un mínimo local de M y χ .

Se observa una separación considerable de las curvas ZFC y FC, la cual se reduce a medida que aumenta la temperatura. Esto sugiere un efecto considerable de la anisotropía para estas muestras.

Por otro lado, para las muestras de SmFeO_3 se observa un cambio considerable en el comportamiento de la muestra sonicada y sin sonicar. Ambas presentan reordenamientos magnéticos a baja temperatura, teniendo un máximo local de M y χ a alrededor de los 10 K, sin embargo este comportamiento es mucho menos pronunciado para la muestra sonicada.

En este caso, se observa una separación considerable de las curvas ZFC y FC sólo en el caso de la muestra sonicada, lo cual indica que este proceso aumentó el efecto de la anisotropía para esta muestra.

5.2.3.3. Curvas P-E

Se obtuvieron las siguientes gráficas:

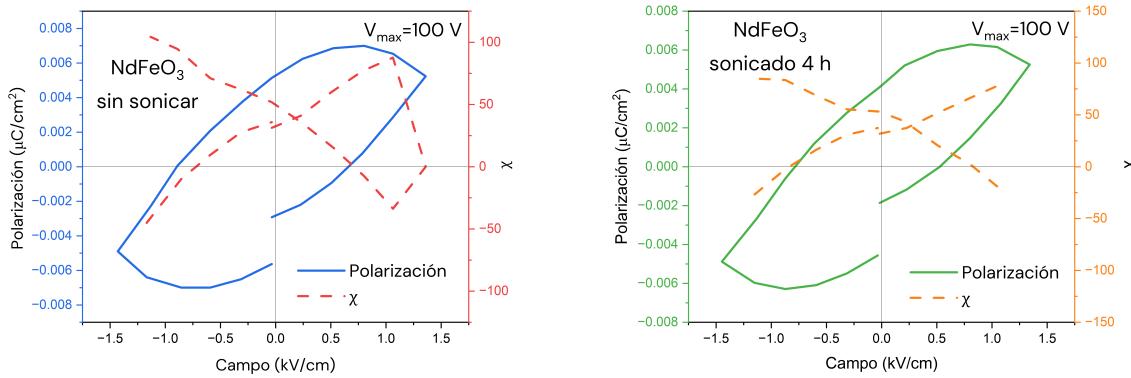


Figura 5.11: Curvas P contra E con $V_{\max} = 100$ V de las muestras de NdFeO₃.

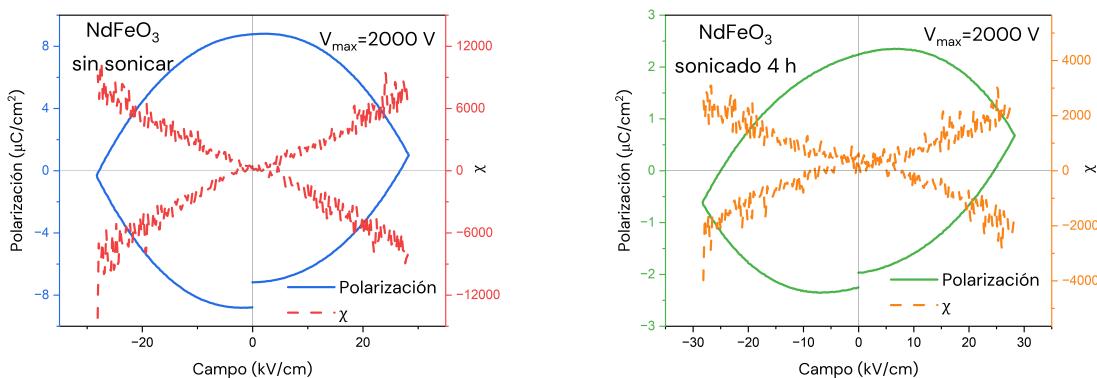


Figura 5.12: Curvas P contra E con $V_{\max} = 2000$ V de las muestras de NdFeO₃.

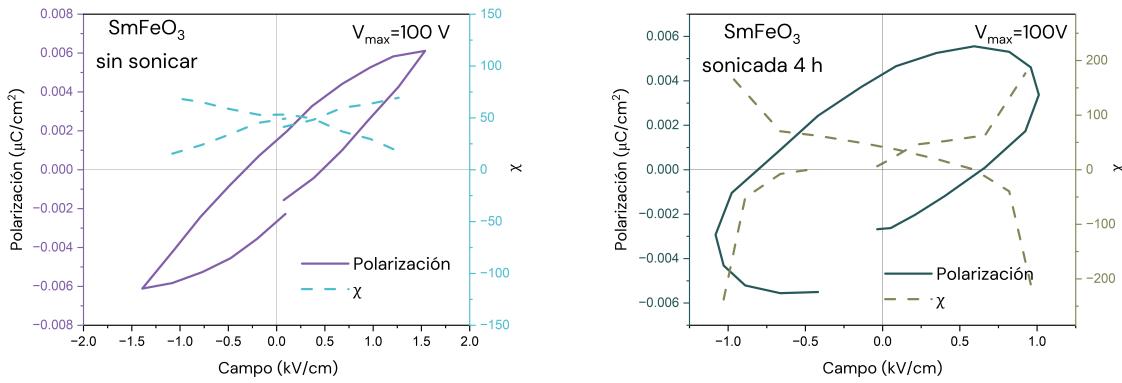


Figura 5.13: Curvas P contra E con $V_{\max} = 100 \text{ V}$ de las muestras de SmFeO₃.

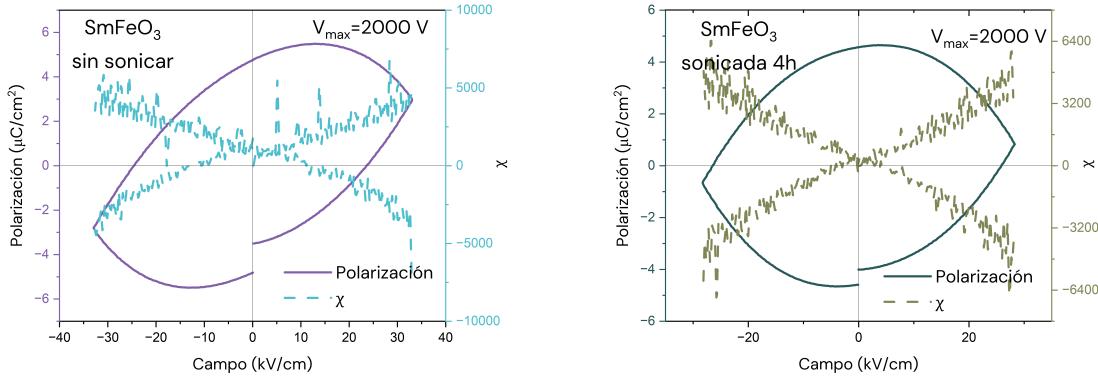


Figura 5.14: Curvas P contra E con $V_{\max} = 2000 \text{ V}$ de las muestras de SmFeO₃.

Se puede observar un comportamiento de histéresis sólo en las mediciones realizadas a $V_{\max} = 100 \text{ V}$, el cual se pierde al aumentar el V_{\max} . Se reportan los valores obtenidos para P_r , P_s y E_c para estas mediciones.

Muestra	P_s ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)
NdFeO ₃ sin sonicar	0.0067 ± 0.00036	0.0054 ± 0.00012	0.7448 ± 0.01392
NdFeO ₃ sonicada	0.0062 ± 0.00018	0.0044 ± 0.00017	0.6651 ± 0.08038
SmFeO ₃ sin sonicar	0.0072 ± 0.00032	0.0022 ± 0.00062	0.3794 ± 0.04913
SmFeO ₃ sonicada	0.0054 ± 0.00018	0.0037 ± 0.00011	0.7354 ± 0.05652

Se observan valores pequeños en los valores de P_s , P_r y E_c para todas las muestras. La sonicación no tuvo un efecto notorio en las propiedades eléctricas.

6 Conclusiones

La metodología descrita en el capítulo 4 permite sintetizar ortoferritas NdFeO_3 y SmFeO_3 de alta pureza y caracterizar el acoplamiento entre sus propiedades estructurales, morfológicas, ópticas, eléctricas y magnéticas.

El análisis termogravimétrico revela un comportamiento complejo de las muestras al alcanzar temperaturas altas. Esto, junto con el desdoblamiento del pico principal que se observa a través de difracción de rayos X sugiere un cambio en la estructura cristalina a alta temperatura.

Se observa que la sonicación tuvo un efecto considerable en el porcentaje de partículas con diámetro $\leq 1 \mu\text{m}$ y el diámetro promedio de partícula, sin embargo este efecto no escala linealmente con el tiempo de sonicación, al duplicarlo se obtienen resultados similares. Se concluye que el proceso de sonicación rompe las partículas más grandes hasta un tamaño mínimo. Para continuar reduciendo el tamaño se requiere de un proceso que imparta una mayor cantidad de energía a las partículas.

Por otra parte, la espectroscopía UV-Vis reveló una dependencia del *band gap* con la temperatura y el tiempo de sonicación.

Se observaron transiciones de fase magnéticas a baja temperatura, además de una separación de las curvas ZFC y FC, en particular en las muestras sonicadas, lo cual sugiere que esta técnica aumenta la anisotropía de las muestras. Esto puede deberse a la reducción del tamaño promedio de partícula.

Ambas muestras presentan comportamiento ferromagnético débil a bajas temperaturas, teniendo el SmFeO_3 una respuesta mayor. Sin embargo, la única muestra que mantuvo este comportamiento a temperatura ambiente fue el SmFeO_3 .

Finalmente, las mediciones de polarización revelaron un comportamiento ferroeléctrico a bajo voltaje para ambas muestras, el cual se perdió al aumentar el voltaje máximo aplicado.

Considerando las mediciones magnéticas y eléctricas, se puede concluir que la muestra de SmFeO_3 sonicada 4 h presenta multiferroicidad débil a temperatura ambiente. Sin embargo, es importante notar que el proceso de sinterización aumenta la temperatura de la muestra hasta 1000°C , y debido al desdoblamiento del pico principal observado, el comportamiento de la muestra podría verse afectado por el proceso de sinterización.

7 Perspectivas a futuro

- Medir las constantes de acoplamiento magnetoeléctrico de las muestras.
- Caracterizar magnéticamente y eléctricamente las muestras calcinadas a temperaturas distintas.
- Buscar métodos de sinterización que no impliquen subir la temperatura de las muestras más allá de su temperatura de calcinación.

Bibliografía

- [1] Wang, Z. Q.; Lan, Y. S.; Zeng, Z. Y.; Chen, X. R. y Chen, Q. F. Magnetic structures and optical properties of rare-earth orthoferrites RFeO₃ (R = Ho, Er, Tm and Lu). *Solid State Communications* **2019**, *288*, 10-17.
- [2] Sharma, S. y Khan, S. Tailoring the structural, optical, electrical and multiferroic properties of Sm_{1-x}R_xFeO₃ (x = 0.0 and 0.5; R = Pr, Nd, and Gd) and their synergistic photocatalytic activity. *Ceramics International* **2024**, *50*, 9185-9205.
- [3] Griffiths, D. J., *Introduction to electrodynamics*; Cambridge University Press: 2023, págs. 255-258.
- [4] Mugiraneza, S. y Hallas, A. M. Tutorial: a beginners guide to interpreting magnetic susceptibility data with the Curie-Weiss law. *Communications Physics* **2022**, *5*, 95.
- [5] Ohl, B. Magnetic Susceptibility vs Temperature for Different Types of Magnets, <https://msestudent.com/wp-content/uploads/2021/01/types-of-magnetism-susceptibility.svg>, 2021.
- [6] Coey, J. M., *Magnetism and magnetic materials*; Cambridge University Press: 2010.
- [7] Buschow, K. H. J., *Handbook of Magnetic Materials*, 1st; Elsevier: 2003; vol. 15.
- [8] Qiao, H.; Wang, C.; Choi, W. S.; Park, M. H. y Kim, Y. Ultra-thin ferroelectrics. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2021**, *145*, 100622.
- [9] Landau, L. D. y Lifshitz, E. M. Electrodynamics of Continuous Media (Second Edition Revised and Enlarged). *Course of Theoretical Physics* **1984**, *8*, 460.
- [10] Stewart, M. y Cain, M. G. Ferroelectric Hysteresis Measurement and Analysis. *NPL Report* **1999**.
- [11] Vopson, M. M. Fundamentals of Multiferroic Materials and Their Possible Applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **2015**, *40*, 223-250.
- [12] Warshi, M. K.; Mishra, V.; Sagdeo, A.; Mishra, V.; Kumar, R. y Sagdeo, P. Synthesis and characterization of RFeO₃ : experimental results and theoretical prediction. *Advances in Materials and Processing Technologies* **2018**, *4*, 558-572.
- [13] Burema, A. Angle-dependent magnetoresistance in epitaxially strain-engineered thin films. **2021**, DOI: 10.33612/DISS.190723184.
- [14] Zhang, C.; Shang, M.; Liu, M.; Zhang, T.; Ge, L.; Yuan, H. y Feng, S. Multiferroicity in SmFeO₃ synthesized by hydrothermal method. *Journal of Alloys and Compounds* **2016**, *665*, 152-157.

- [15] Rajaitha, P. M.; Hajra, S.; Padhan, A. M.; Panda, S.; Sahu, M. y Kim, H. J. An electrochemical sensor based on multiferroic NdFeO₃ particles modified electrode for the detection of H₂O₂. *Journal of Alloys and Compounds* **2022**, *915*, 165402.
- [16] Qsonica, L., *Sonicator ULTRASONIC PROCESSOR Part No. Q500 OPERATION MANUAL*, Rev. 4-16, págs. 7-8.
- [17] UH-650W Ultrasonic cell crusher (Instructions).
- [18] Measurlabs Thermogravimetric analysis <https://measurlabs.com/methods/thermogravimetric-analysis-tga/>.
- [19] Garcia-Herrera, L. F. Thermogravimetric analysis (TGA) [https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin_and_Marshall_College/Introduction_to_Materials_Characterization__CHM_412_Collaborative_Text/Thermal_Analysis/Thermogravimetric_analysis_\(TGA\)](https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin_and_Marshall_College/Introduction_to_Materials_Characterization__CHM_412_Collaborative_Text/Thermal_Analysis/Thermogravimetric_analysis_(TGA)).
- [20] Dutrow, B. y Clark, C. X-ray Powder Diffraction (XRD), https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html.
- [21] Jung, H.; Jeong, S.; Park, Y.; Shin, Y. y Jeong, H. X-ray Diffraction Analysis of Damaged Layer During Polishing of Silicon Carbide. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing* **2023**, *24*, 25-32.
- [22] Ashcroft, N. W. y Mermin, N. D., *Solid State Physics*; Harcourt College Publishers: 1976, págs. 64-68.
- [23] ScienceFacts Bravais Lattice: Definition, Types, and Structure, <https://www.sciencefacts.net/bravais-lattice.html>, 2024.
- [24] Cullity, B. D. y Stock, S. R., *Elements of X-Ray Diffraction*, 3.^a ed.; Pearson: 2014.
- [25] García, L. R., *Introducción al Método Rietveld*; Centro de Investigación en Energía: 2007.
- [26] Fuentes, L., *Introducción al Método de Rietveld*, 3.^a ed.; Sociedad Mexicana de Cristalográfia, A. C.: 2004, págs. 97-104.
- [27] Lutterotti, L. MAUD - Material Analysis Using Diffraction, 2024.
- [28] Day, N. Crystallography Open Database, <http://www.crystallography.net/cod/>.
- [29] Egerton, R. F., *Physical principles of electron microscopy: An introduction to TEM, SEM, and AEM*; Springer US: 2005.
- [30] Jensen, W. Interpreting Images from Scanning Electron Microscopy - Deringer Ney, <https://deringerney.com/interpreting-images-from-scanning-electron-microscopy/>, 2022.
- [31] Rasband, W. S. ImageJ, 2018.
- [32] Stephenson, D. Example 2: Binomial distribution, <https://empslocal.ex.ac.uk/people/staff/dbs202/cat/courses/MT37C/course/node43.html>, 2005.
- [33] Oda, B., *Introducción al Análisis Gráfico de Datos Experimentales*, 3.^a ed.; UNAM, Facultad de Ciencias: 2017.

- [34] Tom, J. UV-Vis Spectroscopy: Principle, Strengths and Limitations and Applications. *Analysis & Separations* **2023**, <https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/uv-vis-spectroscopy-principle-strengths-and-limitations-and-applications-349865>.
- [35] Biyikli, O. Manufacturing and characterization of perovskite thin films using novel methods. **2020**.
- [36] Makuła, P.; Pacia, M. y Macyk, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2018**, *9*, 6814-6817.
- [37] Kirtley, J. R. y Wikswo, J. P. SCANNING SQUID MICROSCOPY. *Annual Review of Materials Science* **1999**, *29*, 117-148.
- [38] Marcon, P. y Ostanina, K. Overview of Methods for Magnetic Susceptibility Measurement. *Progress In Electromagnetics Research Symposium Proceedings* **2012**, 420-424.
- [39] Ali, I. What is basic difference between ZFC and FC curves? and what type of information we can be obtained from these curves? | ResearchGate, <https://www.researchgate.net/post/What-is-basic-difference-between-ZFC-and-FC-curves-and-what-type-of-information-we-can-be-obtained-from-these-curves>, 2014.
- [40] MicroNanoTools Bench-top High Speed Vibrating Ball Mill with Speed Control (HVBM-1200V) Incl. one 80ml SS Jar - 2-year Warranty, <https://www.micronanotools.com/products/copy-of-bench-top-high-speed-vibrating-ball-mill-hvbm-1200v-with-one-80ml-ss-jar-2-year-warranty>.
- [41] Baheti, V.; Abbasi, R. y Militky, J. Ball milling of jute fibre wastes to prepare nanocellulose. *World Journal of Engineering* **2012**, *9*, https://www.researchgate.net/publication/244483920_Ball_milling_of_jute_fibre_wastes_to_prepare_nanocellulose, 45-50.
- [42] Banerjee, S. y Joens, C. J. Debinding and sintering of metal injection molding (MIM) components. *Handbook of Metal Injection Molding* **2019**, 129-171.
- [43] Ou, H.; Sahli, M.; Gelin, J. C. y Barrière, T. Experimental analysis and finite element simulation of the co-sintering of bi-material components. *Powder Technology* **2014**, *268*, 269-278.
- [44] Room temperature dual ferroic behaviour of ball mill synthesized NdFeO₃ orthoferrite. *Journal of Applied Physics* **2016**, *120*, 34101.
- [45] Erklaert, R. Feststofffraktion // Porosität // Porosity // Solid fraction - Solids Development, <https://www.solids-development.com/en/feststofffraktion-porositaet-porosity-solid-fraction/>, 2024.
- [46] NdFeO₃ mp-1180433, <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-1180433>.
- [47] SmFeO₃ mp-20243, <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-20243>.

A Anexos

A.1. Refinamientos Rietveld