

Índice

1. Resumen	1
2. Estado del Arte	3
2.1. Ortoferritas de Tierras Raras	3
2.2. Electromagnetismo en Sólidos	4
2.2.1. Magnetización en Sólidos	4
2.2.2. Polarización en Sólidos	10
2.2.3. Propiedades de las ortoferritas de tierras raras	13
3. Objetivos	15
4. Metodología	16
4.1. Síntesis	16
4.1.1. Sonicación	17
4.2. Análisis Termogravimétrico (TGA)	18
4.3. Difracción de Rayos X (DRX)	19
4.3.1. Estructura Cristalina	19
4.3.2. Refinamiento Rietveld	21
4.4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	23
4.4.1. Interacciones Electrón-Sólido	24
4.4.2. Análisis Estadístico del Tamaño de Partículas	25
4.5. Espectroscopía UV-Vis	27
4.5.1. Método Tauc	28
4.6. Magnetometría	29
4.6.1. Dispositivo Superconductor de Interferencia Cuántica (SQUID)	29
4.7. Mediciones Ferroeléctricas	31
4.7.1. Preparación de la Muestra	31
4.7.2. Molinado	31
4.7.3. Sinterización	31
4.7.4. Fracción Sólida	32
4.7.5. Mediciones de Polarización (Curvas <i>P-E</i>)	33
4.8. Clasificación metodológica y de muestras	34
4.9. Resumen de la metodología	34
5. Resultados	36
5.1. Muestras Sintetizadas	36
5.2. Caracterización estructural y morfológica	37

5.2.1. Análisis Termogravimétrico	37
5.2.2. Microscopía electrónica de barrido	38
5.2.3. Espectroscopía de dispersión de energía	41
5.2.4. Difracción de rayos X	43
5.3. Caracterización óptica, magnética y eléctrica	47
5.3.1. NdFeO ₃	48
5.3.2. SmFeO ₃	54
6. Conclusiones	60
6.1. Perspectivas a futuro	61
Bibliografía	62
A. Anexos	66
A.1. Refinamientos Rietveld	66
A.2. Curvas P-E a diferentes voltajes	66

1 Resumen

Las ortoferritas de tierras raras $RFeO_3$ (R = catión trivalente de tierra rara), han despertado interés científico gracias a sus propiedades magnéticas como las transiciones de reorientación de espines, *switching* ultrarrápido a campos bajos y la ferroelectricidad inducida magnéticamente. El interés en el estudio de las ortoferritas, especialmente $NdFeO_3$ y $SmFeO_3$, se debe a su temperatura de reorientación de espín relativamente alta además de que presentan propiedades dieléctricas [1] [2].

En este trabajo se estudian las propiedades morfológicas, estructurales, ópticas, magnéticas y eléctricas del $NdFeO_3$ y $SmFeO_3$, 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 $NdFeO_3$ y 700-1000°C para $SmFeO_3$) y se realizó un procesado posterior de las muestras mediante la sonicación (0, 2 y 4 h, 292 W).

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 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 $\leq 1 \mu m$ ($\sim 67\% \rightarrow 87\%$ para el $NdFeO_3$ y $\sim 55\% \rightarrow 92\%$ para el $SmFeO_3$).

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% ($NdFeO_3$ a $\geq 600^\circ C$) y 97% ($SmFeO_3$ a $\geq 700^\circ C$), con trazas de óxidos e hidróxidos.

A través de la espectroscopía UV-Vis se observa que el *band gap* disminuye con la temperatura de calcinación ($\sim 2.29 \rightarrow 1.84$ para el $NdFeO_3$ y $\sim 2.30 \rightarrow 2.03$ para el $SmFeO_3$), este vuelve a aumentar ligeramente con el tiempo de sonicación (~ 2.13 para el $NdFeO_3$ y ~ 2.22 para el $SmFeO_3$).

Las muestras de $NdFeO_3$ calcinadas a $600^\circ C$ mostraron un comportamiento ferromagnético suave con una transición de fase magnética a baja temperatura, a diferencia de la muestra calcinada a $900^\circ C$, la cual presenta un comportamiento ferromagnético débil sin transiciones de fase.

Por otro lado, las muestras de $SmFeO_3$ presentan una mejoría en sus propiedades ferromagnéticas al ser sometida a sonicación. Muestra un comportamiento complejo a baja temperatura, con múltiples transiciones de fase magnéticas.

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 [3].

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. [4].

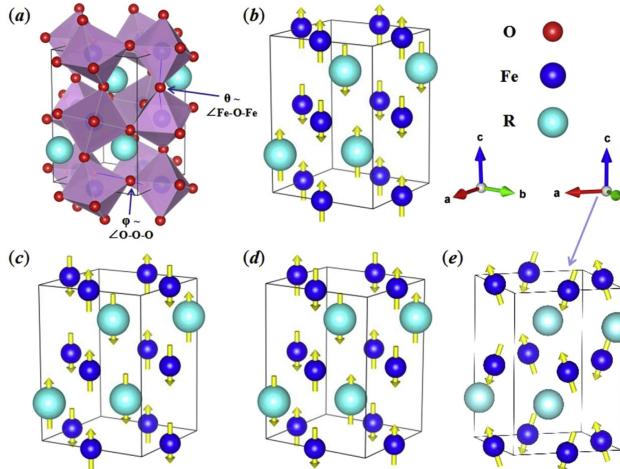


Figura 2.1: Estructura y posibles alineaciones de las subredes magnéticas de los compuestos RFeO_3 . Tomado de [3]

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.

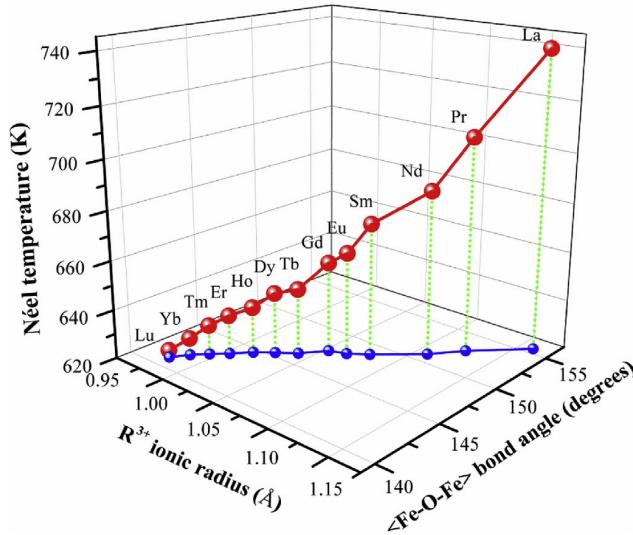


Figura 2.2: Temperatura de Néel en función del radio iónico y del ángulo Fe-O-Fe. Tomado de [3]

2.2. Electromagnetismo en Sólidos

La respuesta de un sólido al aplicar un campo externo, sea éste magnético (\vec{B}) o eléctrico (\vec{E}), 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 internas del material, considerando que las cargas y corrientes dentro de un éste pueden moverse libremente, o estar ligadas, cada una generando un campo distinto.

\vec{D} y \vec{H} son campos generados por cargas (o corrientes) libres, determinadas por la configuración del sistema, mientras que \vec{P} y \vec{M} son campos generados por cargas (o corrientes) ligadas, determinadas por las propiedades del material [5].

Así, se puede escribir:

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

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 [6].

2.2.1.1. Clasificación y Comportamiento de Materiales Magnéticos

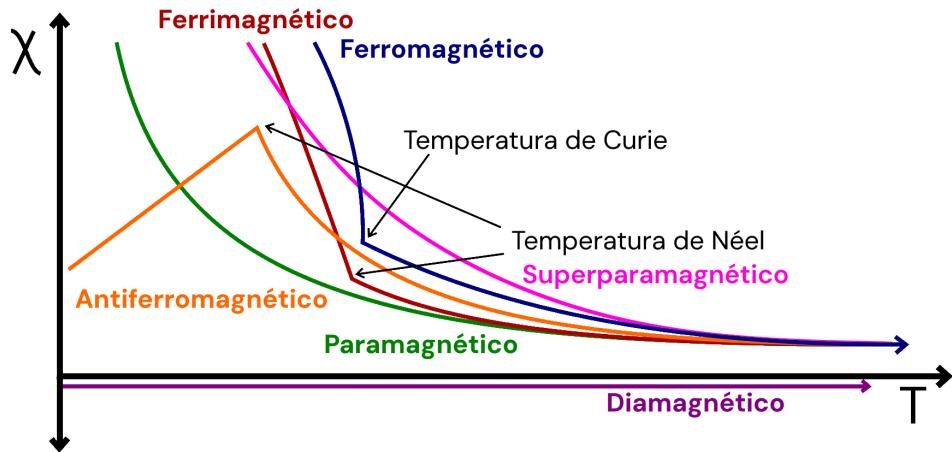


Figura 2.3: Comportamiento de la susceptibilidad respecto a la temperatura para cada tipo de material. Adaptado de [7].

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, como se muestra en la figura 2.4 a). 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 [8], como se observa en la línea morada de la figura 2.3.

- **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, como se ilustra en la figura 2.4 b). El campo ordena los momentos magnéticos, provocando una magnetización diferente de 0, la cual puede modelarse a través de las funciones de Brillouin (ecuación 2.7) y Langevin (ecuación 2.8) [8].

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

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

Donde $J = L + S$ es la suma del momento angular y el espín total del átomo, y representa el momento angular total de los átomos que conforman el material. Cabe mencionar que $L(x)$ 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,

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

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 $B_J(x)$ [8].

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.

Éste supone que el efecto de la magnetización produce un campo adicional al campo aplicado H da como resultado un campo neto H^i de la forma [8]:

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

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 principalmente por la interacción de intercambio, además de otras interacciones dentro del material. Para átomos en una red cristalina se degenera la energía de los electrones que existen en los orbitales enlazados, 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 ($k = i, j$) y \mathcal{H} es un hamiltoniano que incluye únicamente la repulsión de Coulomb entre los electrones, la atracción electrón-núcleo y la energía cinética de cada electrón.

El signo de esta integral determina la orientación relativa de los momentos magnéticos de los átomos vecinos en 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 [8], como se muestra en la figura 2.4 c)-f).

Cabe mencionar que existe otra interacción que favorece que los átomos vecinos tengan espines perpendiculares, dicha interacción está descrita por el hamiltoniano de Dzyaloshinskii-Moriya:

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

Esta interacción es de mucha menor magnitud al efecto del hamiltoniano de Heisenberg ($D/\mathcal{J} \approx 10^{-2}$), lo cual produce una desviación de alrededor de 1° , conocida como *spin canting*. Esto provoca que algunos materiales antiferromagnéticos presenten un momento ferromagnético pequeño [8] [9].

- **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. 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 [8], como se muestra en la curva azul de la figura 2.3, este comportamiento se ilustra en la figura 2.4 c.

- **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 $T = T_N$ [8]. Este comportamiento se muestra en la curva amarilla de la figura 2.3. El ordenamiento de los espines se ilustra en la figura 2.4 d.

- **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, la magnetización de las subredes no es 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 [8]. Este comportamiento se observa en la curva roja de la figura 2.3, mientras que la configuración de sus espines se ilustra en la figura 2.4 e.
- **Superparamagnéticos ($\mathcal{J} > 0$):** Se trata de materiales ferromagnéticos compuestos de partículas cuyo tamaño es menor o igual que el de un dominio magnético, lo cual provoca que se comporten como una sola partícula paramagnética grande con un solo espín, conocido como *macroespín*, lo cual se ilustra en la figura 2.4 f. La susceptibilidad de estas partículas sigue la ley de Curie, con un valor de C muy grande, como se observa en la curva rosa de la figura 2.3. Sin embargo, a baja temperatura, la energía térmica no es suficiente para evitar el ordenamiento magnético entre partículas, por lo cual se comportan como ferromagnéticos a baja temperatura [8].

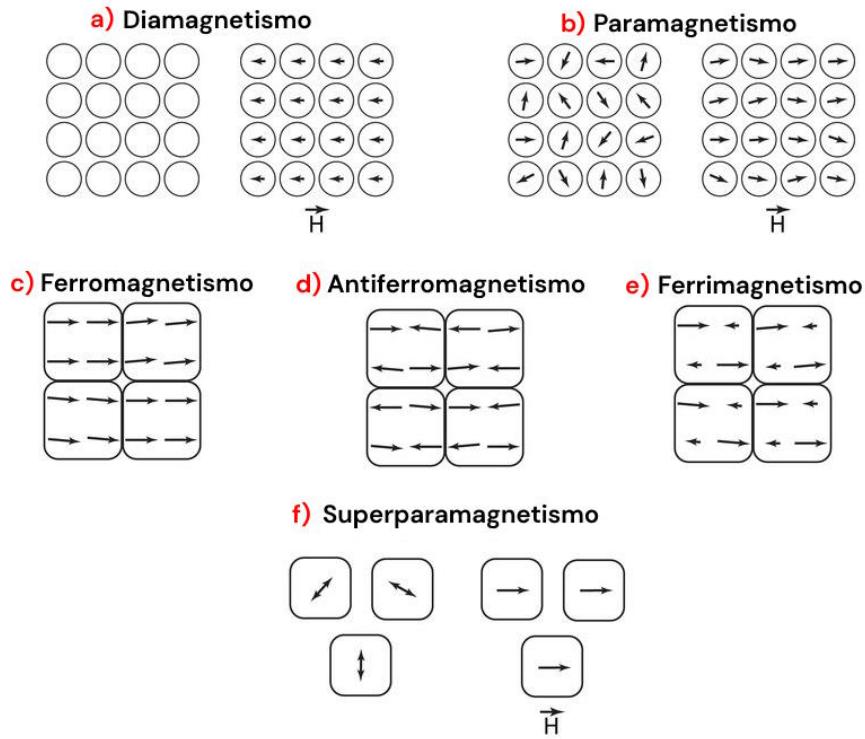


Figura 2.4: Diagrama de la configuración de los espines de cada tipo de material. Adaptado de [10].

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.

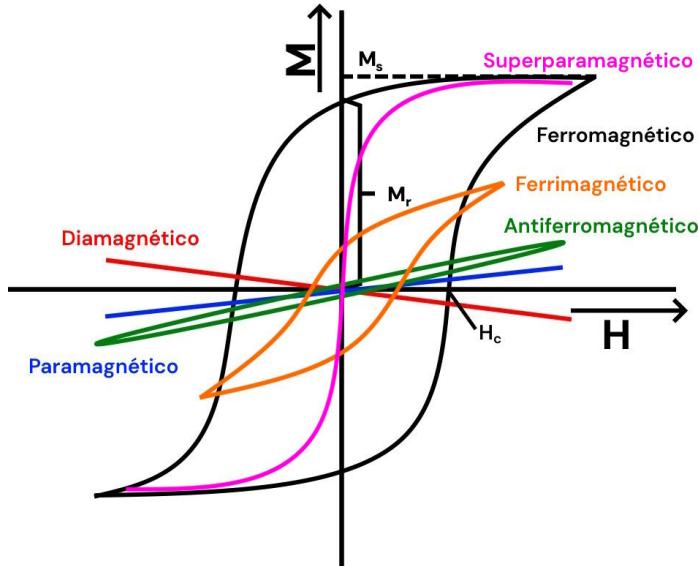


Figura 2.5: Comportamiento de la magnetización contra el campo para los distintos tipos de materiales magnéticos. Adaptado de [11].

Los materiales sin orden magnético intrínseco tienen un comportamiento simple, el dia-

magnetismo 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 2.5, 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.

El fenómeno de histéresis tiene su origen en las interacciones magnéticas en el cristal, en particular la de intercambio y la anisotropía. Éstas hacen energéticamente más favorable que los espines estén alineados en dominios magnéticos, 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):** Se refiere al valor constante que toma la magnetización cuando todos los espines se han alineado con el campo externo, siendo el valor máximo que puede alcanzar el material.
- **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, excepto los superparamagnéticos, exhiben histéresis, las características de ésta varían significativamente entre diferentes tipos de materiales, como se ilustra en la Figura 2.5. 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.

En el caso de los superparamagnéticos $H_c, M_r = 0$, es decir, su magnetización regresa al estado inicial en ausencia de un campo externo, de la misma forma en la que lo haría un paramagnético, este comportamiento se observa en la curva rosa de la figura 2.5.

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, las cuales dan lugar a la polarización.

En sólidos cristalinos dieléctricos anisótropos, podemos expresar las componentes vectoriales de la primer ecuación 2.1 como [12]:

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

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 celda cristalina no presenta simetría de inversión.

En caso contrario, cuando existe un centro de inversión, el material se considera un paraelectrónico, es decir, su polarización está dada completamente por el campo externo y presenta una respuesta lineal.

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 (E_{ext}), dando lugar a carga en la superficie del sólido, lo cual provoca un campo de depolarización \vec{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 neto en el material es 0, esto se ilustra en la figura 2.6.

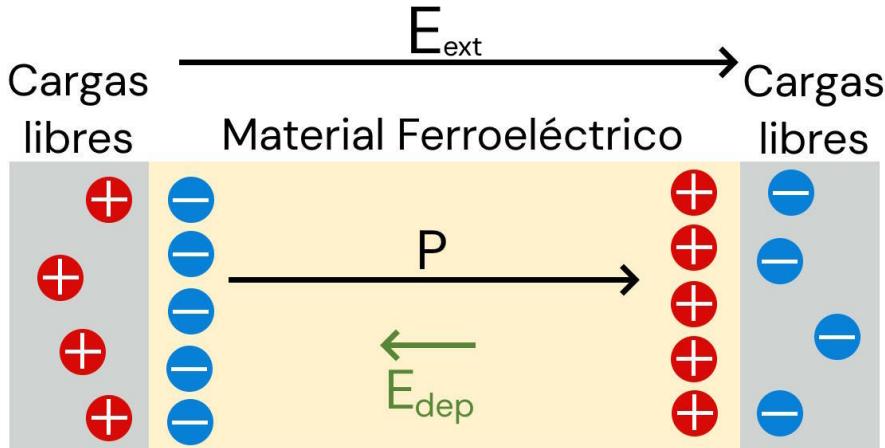


Figura 2.6: Diagrama de la configuración de cargas en un ferroeléctrico. Adaptado de [13].

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 producto de la temperatura en una red cristalina pueden incluir fases piroeléctricas y fases paraelectráticas, 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.

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 paraelectrática, 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 dicha energía depende del volumen, es decir, hay un volumen óptimo en el cual la energía de depolarización es mínima. Dicho de otra forma, es favorable energéticamente la aparición de dominios de polarización. [12].

Es necesario mencionar que dado que es necesario que no exista simetría de inversión para la aparición de ferroelectricidad, si un parámetro de orden distinto, como puede ser la magnetización, rompe esa simetría, el material puede presentar una respuesta ferroeléctrica acoplada a este parámetro. Esto se conoce como ferroelectricidad impropia [14].

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:

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} I(t) dt \quad (2.22)$$

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:

$$D(t) = \frac{Q}{A} \quad (2.23)$$

Donde A es el área superficial de la muestra.

$$P(t) = D(t) - \epsilon_0 E(t) \quad (2.24)$$

A través de estas mediciones es posible determinar el tipo de material que se tiene [15].

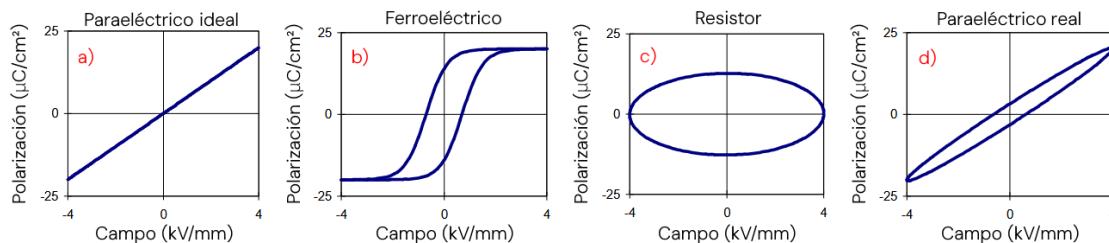


Figura 2.7: Curvas de Polarización para distintos tipos de Material. Adaptado de [15].

- **Paraeléctricos:** Tienen una relación lineal entre P y E , independiente de la forma de $I(t)$, como se observa en la figura 2.7 a.
- **Ferroeléctricos:** Presentan histéresis, dando como resultado curvas de polarización como la que se observa en la figura 2.7 b.
- **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 2.7 c.
- **Paraeléctrico real:** Una recta lineal que no pasa por el origen, similar a la curva (d).

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 2.7d.

2.2.2.2. Multiferroicidad

Los materiales multiferróicos son aquellos que presentan orden intrínseco 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.

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 [16].

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, presentando una estructura tipo G con *spin canting* como se muestra en la figura 2.8 d).

Se pueden distinguir tres tipos de orden antiferromagnético en las ortoferritas de tierras raras [17]:

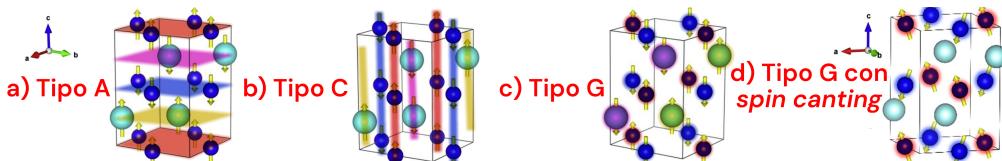


Figura 2.8: Tipos de orden antiferromagnético en las ortoferritas $RFeO_3$. Adaptado de [3]. Observe que existen dos pares de subredes superpuestas, un par compuesto por los átomos de R (marcados en amarillo y rosa), y otro compuesto por los átomos de Fe (marcados en rojo y azul). En el caso de la figura d) se marca únicamente la subred de átomos de Fe.

- **AFM tipo A (figura 2.8 a):** Los espines se alinean en planos ferromagnéticos paralelos al plano ab con acoplamiento antiferromagnético entre ellos.
- **AFM tipo C (figura 2.8 b):** Esta estructura presenta antiferromagnetismo en dos direcciones y ferromagnetismo en la tercera, la cual en este caso corresponde al eje c .
- **AFM tipo G (figura 2.8 c):** Los espines presentan un acoplamiento antiferromagnético en las tres direcciones [18].

- **AFM tipo G (figura 2.8 d):** Los espines presentan un acoplamiento antiferromagnético en las tres direcciones como se ilustra en la figura 2.8 (c). Cuando la interacción Dzyaloshinskii- Moriya es relevante, los espines, acoplados antiferromagnéticamente en las tres direcciones, se desvían del eje c produciendo ferromagnetismo débil como se muestra en la figura 2.8 (c) [3].

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

Como se reportó anteriormente, estas estructuras poseen una celda cristalina $Pbnm$, la cual es centrosimétrica. Sin embargo, se ha observado la presencia de orden eléctrico en SmFeO_3 y NdFeO_3 a temperatura ambiente [19], [20].

Esto puede ser explicado a través de la ruptura de la simetría de inversión producto del *spin canting* en una configuración AFM tipo G [21].

En estos materiales, el orden magnético puede descomponerse en una componente ferromagnética \mathbf{F} y una antiferromagnética \mathbf{A} . La componente \mathbf{F} presenta simetría de inversión ($\mathcal{I}\mathbf{F} = \mathbf{F}$, donde \mathcal{I} es la transformación de inversión), como se ilustra en la figura 2.9 a). Por otro lado, para preservar el centro de simetría, la componente \mathbf{A} , mostrada en 2.9 b), requiere además de una inversión temporal ($\mathcal{IT}\mathbf{A} = \mathbf{A}$, con \mathcal{T} como la transformación de inversión temporal). Cuando los espines adoptan una configuración no colineal, como en la figura 2.9 c), el sistema pierde su centrosimetría, ya que no puede satisfacer simultáneamente las condiciones de ambas componentes [22].

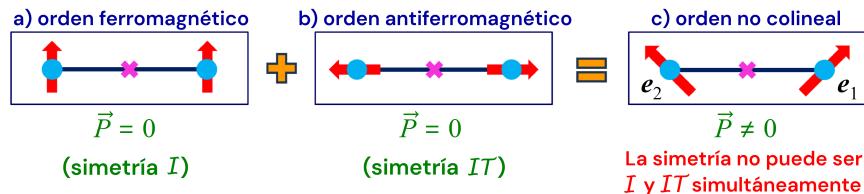


Figura 2.9: Simetría del orden magnético: a) ferromagnético, b) antiferromagnético y c) no colineal. Adaptado de [22].

Esta ruptura de simetría de inversión provoca una polarización que puede expresarse mediante la regla de Katsura-Nagaosa-Balatsky, también conocida como interacción de Dzyaloshinskii-Moriya reversa [23]:

$$\vec{P} \propto \hat{e}_{ij} \times (\vec{S}_i \times \vec{S}_j) \quad (2.25)$$

Donde \hat{e}_{ij} es la dirección del enlace entre los átomos i y j .

Como se observa, esta polarización es dependiente de la existencia de un orden magnético intrínseco que presenta una interacción de Dzyaloshinskii-Moriya, es decir, si estos materiales presentan orden ferroeléctrico, este será impropio y se perderá si el orden magnético intrínseco deja de presentar las condiciones necesarias, como ocurriría sobre la temperatura de Néel.

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 Objetivos

Objetivo general:

Determinar cómo la temperatura de calcinación y el tamaño de partícula en la síntesis sol-gel de las ortoferritas NdFeO_3 y SmFeO_3 influye en sus propiedades magnéticas, eléctricas, ópticas, morfológicas y estructurales, así como evaluar la presencia de multiferroicidad en estos materiales.

Objetivos específicos:

- Relacionar las condiciones de síntesis (temperatura de calcinación y tiempo de sonicación) con las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas, magnéticas y eléctricas de las ortoferritas.
- Caracterizar las propiedades magnéticas (curvas M vs. H , transiciones de espín a bajas temperaturas) y eléctricas (histéresis P vs. E), para identificar correlaciones con la temperatura de síntesis y la posible coexistencia de orden en ambos parámetros.
- Modificar el tamaño de partícula mediante sonicación y relacionar éste con las propiedades caracterizadas.
- Determinar si las muestras presentan multiferroicidad, analizando la simultaneidad de ordenamiento ferroeléctrico y magnético, así como su sensibilidad a las condiciones de síntesis.

Preguntas centrales de investigación:

¿Cómo varían las propiedades magnéticas, eléctricas, ópticas y estructurales de NdFeO_3 y SmFeO_3 en función de la temperatura de calcinación durante su síntesis por sol-gel y su tiempo de sonicación? ¿Presentan estos materiales multiferroicidad?

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.

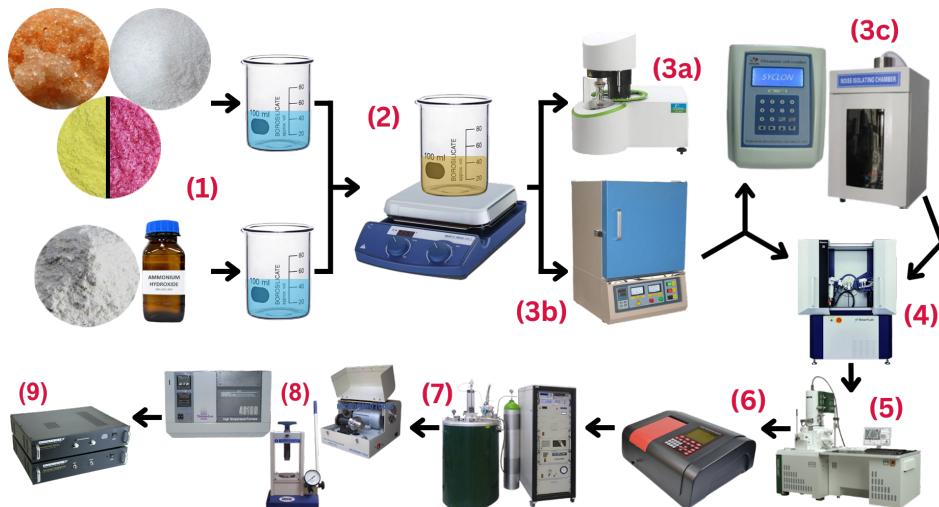


Figura 4.1: Diagrama de flujo del proceso de síntesis y caracterización seguido.

4.1. Síntesis

En el caso del NdFeO₃ se utilizaron los reactivos Fe(NO₃)₃ 9 H₂O (Nitrato de Hierro (III)) (Meyer, 98 %), Nd(NO₃)₃ 6 H₂O (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 6 H₂O, el cuál fue sustituido por Sm(NO₃)₃ 6 H₂O (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. Posteriormente 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 calcinaron por 12 horas, como se muestra 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, de 600 a 900°C para el NdFeO₃ y de 700 a 1000°C para el SmFeO₃.

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 [24].

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 [25].

4.2. 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 cual 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.

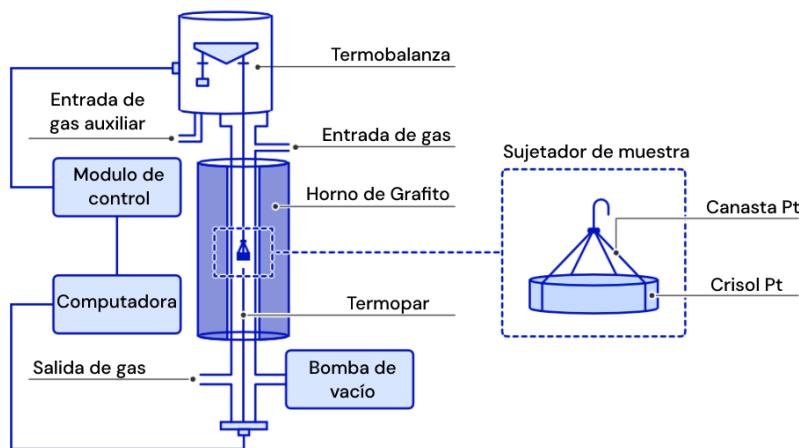


Figura 4.2: Diagrama de las partes que componen al equipo necesario para realizar un TGA. Adaptado de [26].

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 [27].

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°C/min en un rango de 30°C-845°C.

4.3. 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 del 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 [28].

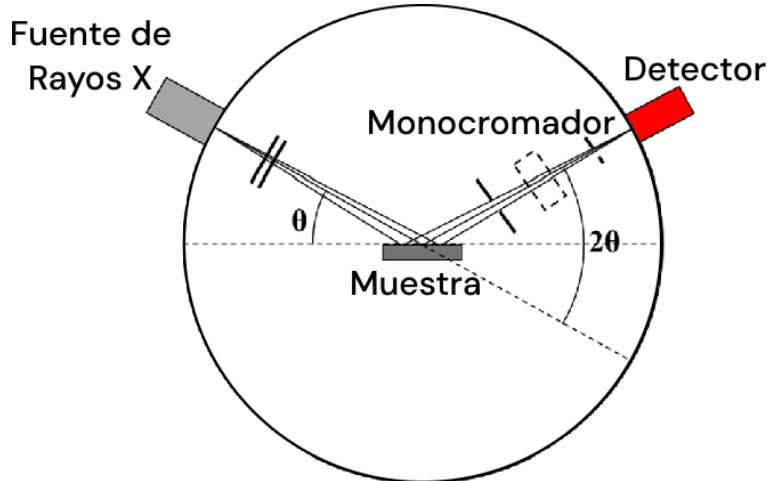


Figura 4.3: Arreglo experimental utilizado para la obtención de espectros de difracción de rayos X. Adaptado de [29]

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 $2\theta \in (20^\circ, 80^\circ)$.

4.3.1. 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 [30].

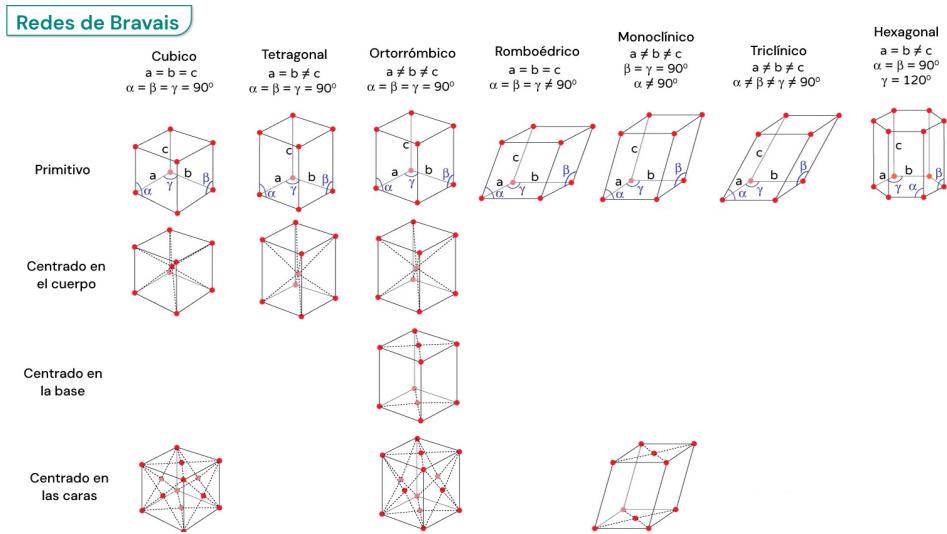


Figura 4.4: Redes de Bravais. Adaptado de [31].

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 [32].

4.3.1.1. 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.

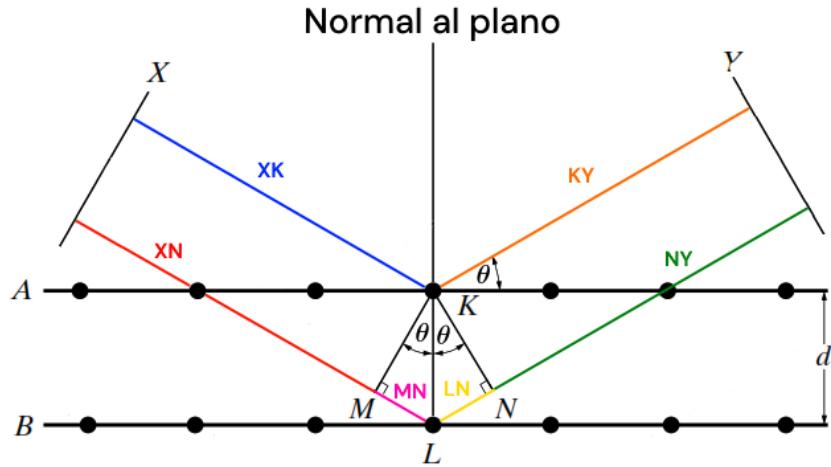


Figura 4.5: Difracción de rayos X por un cristal. Adaptado de [32].

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 [32].

Para obtener los ángulos de difracción de cada ortoferrita se utilizó el programa *VESTA* [33], en conjunto con datos sobre las estructuras cristalinas encontrados en *Crystallography Open Database* [34].

4.3.2. 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) [35]. 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 $1/y_i$ [36].

Por su parte, es posible expresar $y_{i,c}$ de la siguiente forma [35]:

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

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 . Esta 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* [37], el cual permite importar datos teóricos de cada una de las fases cristalinas, obtenidos de [34], 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. Esto 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 4.3.2.1.

Este programa permite calcular el diámetro promedio de cristal a través del refinamiento realizado, esto mediante un ajuste por cada una de las fases cristalinas presentes, tomando en cuenta factores como las microdeformaciones presentes en el cristal, la fuente de rayos X utilizada, entre otros [38].

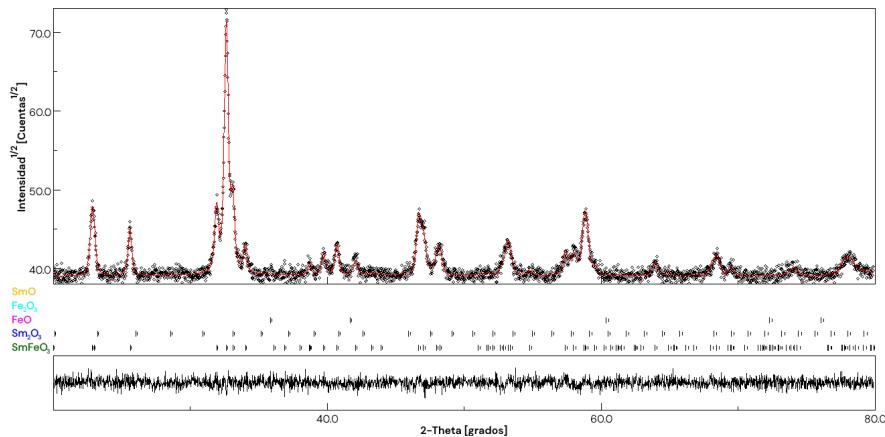


Figura 4.6: Modelado de picos de difracción utilizando *MAUD*. El rectángulo superior muestra las mediciones de intensidad respecto al ángulo en negro, con la curva ajustada en rojo, debajo de éste se encuentran las estructuras cristalinas y los picos que se observan de éstas en el difractograma y en el rectángulo inferior se tiene el residuo del ajuste.

4.3.2.1. 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 [35]:

- 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:

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

4.4. 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 [39].

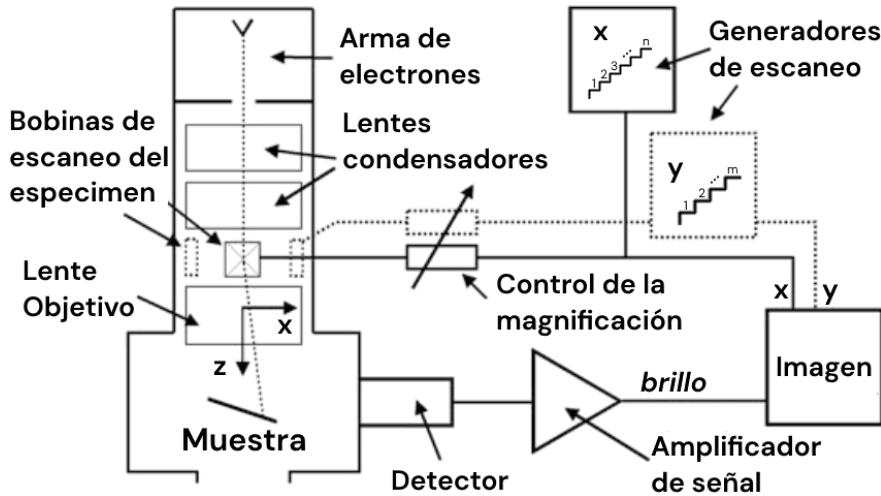


Figura 4.7: Diagrama de un microscopio electrónico de barrido. Adaptado de [39].

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, un vacío de $9.6 \cdot 10^{-5}$ Pa y amplificaciones de $\times 500$, $\times 1000$, $\times 2000$, $\times 5000$, $\times 10000$ y $\times 15000$.

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.

4.4.1. 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 [39]:

- **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 estos 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 (en el rango de los rayos X) tendrá una frecuencia que depende únicamente del número Z del átomo del que proviene, permitiendo conocer la composición química de la muestra. A esta 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.

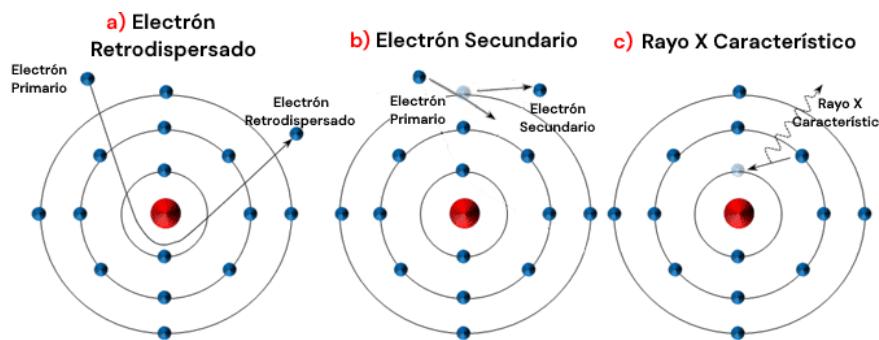


Figura 4.8: Tipos de interacciones electrón-sólido en un microscopio electrónico de barrido. Adaptado de [40].

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.

4.4.2. Análisis Estadístico del Tamaño de Partículas

Las imágenes obtenidas a través de SEM fueron analizadas a través de ImageJ [41]. Se utilizaron las imágenes con 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 4.9 a).

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 4.10 a).

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 4.9 b), seguido de la función *Analyze Particles* para medir su diámetro, esto se puede ver en la figura 4.9 c). 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 4.10 b).

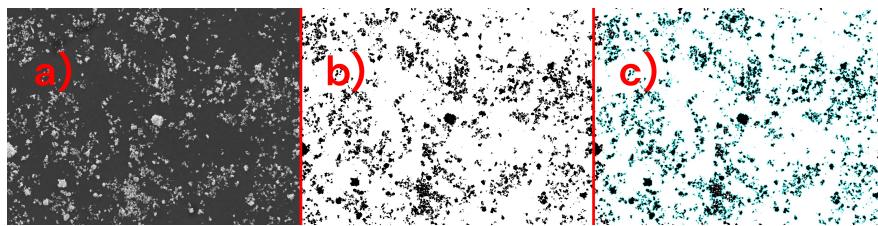


Figura 4.9: Procesado de Imágenes con ImageJ.

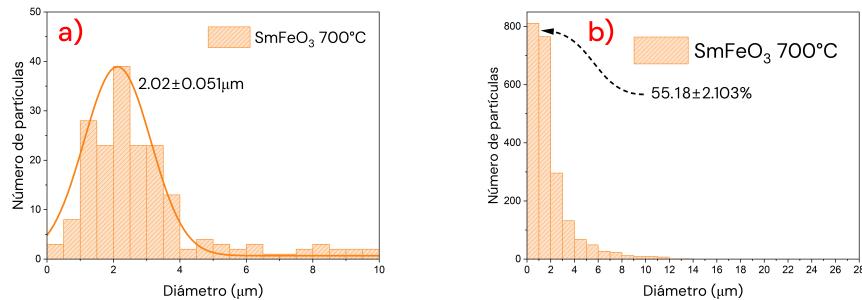


Figura 4.10: Histogramas de los datos obtenidos con ImageJ mediante ambos métodos.

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 un determinado rango de tamaños 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 [42]:

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

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 esta medición, debido a que ésta especifica cuantitativamente la precisión de una medida. Esto 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 [43].

4.5. 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.

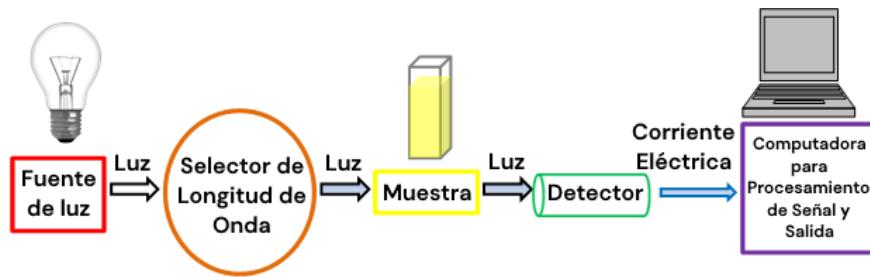


Figura 4.11: Diagrama de un especlómetro UV-Vis. Adaptado de [44].

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 [44].

En el caso de las mediciones realizadas, se utilizó un espectrómetro 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.

4.5.1. 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 [30].

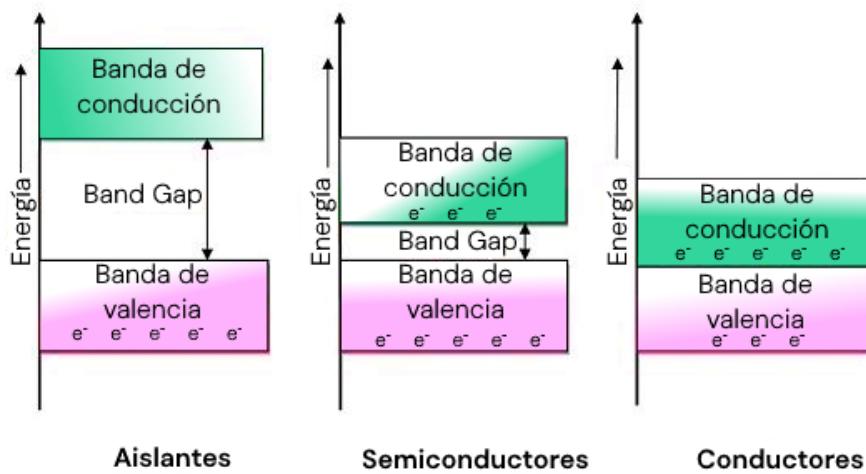


Figura 4.12: Diagrama del *band gap* de distintos tipos de materiales. Adaptado de [45].

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* [46].

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.

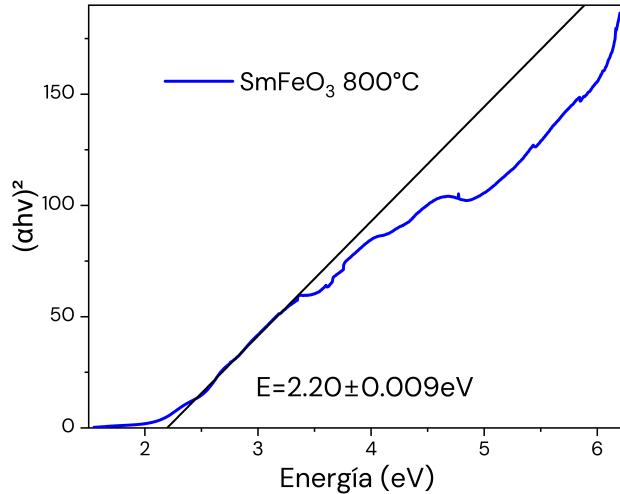


Figura 4.13: Aplicación del método Tauc para la muestra de SmFeO_3 calcinada a 800°C .

4.6. Magnetometría

4.6.1. 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 [47]. 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 [48].

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.

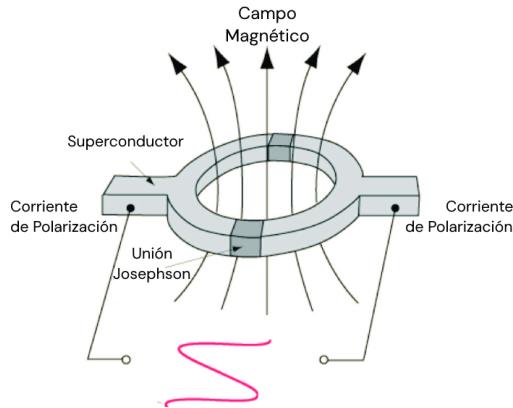


Figura 4.14: Diagrama del funcionamiento de un SQUID. Tomado de [49].

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 .

4.6.1.1. 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 300 K para ambas ortoferritas.

4.6.1.2. Mediciones dependientes de la temperatura

Las mediciones M vs T 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 [50].

Se midió la magnetización contra la temperatura (M vs. T), a partir de ésta se obtuvo 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 ambas en un rango de temperatura de 5 a 300 K.

4.7. Mediciones Ferroeléctricas

4.7.1. 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 4.7.2 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 4.7.3. 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.

4.7.2. Molienda

La molienda se realizó haciendo uso de un molino de bolas vibratorio de alta velocidad modelo *HVBM-1200* de la marca *MicroNanoTools*, que tiene una velocidad de 1200 rpm [51].

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 [52].

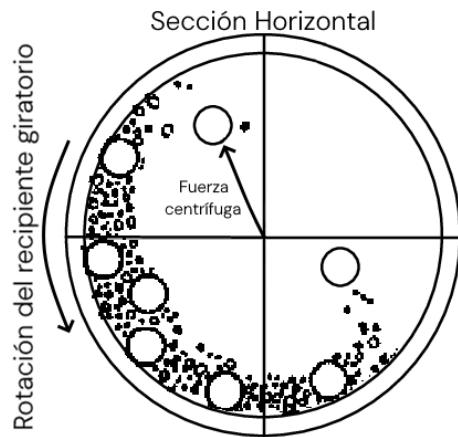


Figura 4.15: Diagrama de un molino de bolas. Adaptado de [52].

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.

4.7.3. 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 [53].

Este proceso funciona a través de la difusión de los átomos en las fronteras entre granos. La energía aplicada en forma de presión y calor provoca un reordenamiento de los cristales, obteniendo una configuración de menor energía libre en su superficie. Mediante este proceso se eliminan las fronteras y las porosidades, como se muestra en la figura 4.16 [54].

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 de área 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.

Cuando uno de los granos que componen a un sólido crece, como es el caso en la sinterización, debe de aumentar n_i para al menos una sustancia, de forma que $n_i(A)$ debe ser creciente.

Con esto, debido a que ambos términos de G_s dependen de A y son crecientes, esta función también debe tener estas características, por lo que el sistema buscará minimizar su superficie.

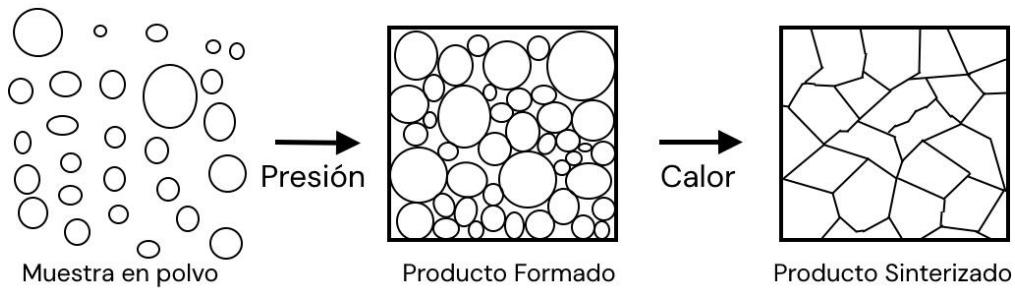


Figura 4.16: Diagrama del proceso de sinterización. Adaptado de [54].

Los resultados de este proceso dependen principalmente de la temperatura y presión aplicadas, además del tiempo de sinterización. 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* [55].

4.7.4. 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.

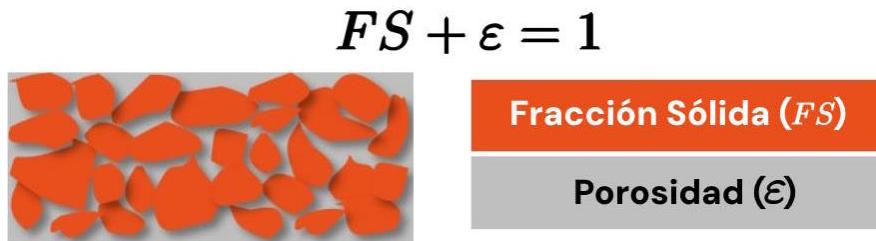


Figura 4.17: Fracción sólida y porosidad de un sólido. Adaptado de [56].

La fracción sólida se define como:

$$FS = \frac{V_{\text{sólido}}}{V_{\text{total}}} \quad (4.20)$$

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:

$$\begin{aligned} m_{\text{aire}} &= \rho V_{\text{sólido}} - \rho_{\text{aire}} V_{\text{total}} \\ m_{\text{agua}} &= \rho V_{\text{sólido}} - \rho_{\text{agua}} V_{\text{total}} \end{aligned} \quad (4.21)$$

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 4.20:

$$FS = \frac{V_{\text{sólido}}}{V_{\text{total}}} = \frac{\rho_{\text{agua}} m_{\text{aire}} - \rho_{\text{aire}} m_{\text{agua}}}{\rho(m_{\text{aire}} - m_{\text{agua}})} \quad (4.22)$$

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 [57] y $\rho = 7.19 \text{ g/cm}^3$ para el SmFeO₃ [58].

4.7.5. 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:

$$E = \frac{V}{h} \quad (4.23)$$

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 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.

4.8. Clasificación metodológica y de muestras

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

1. Análisis térmico (sección 4.2): Permite optimizar las condiciones de síntesis a través de TGA.
2. Análisis estructural, morfológico y de composición (secciones 4.3-4.4): 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 (secciones 4.5-4.7): 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.

4.9. Resumen de la metodología

Los métodos descritos anteriormente se siguieron en el orden mostrado en la figura 4.18, esto permitió determinar las condiciones de las técnicas subsecuentes además de prevenir mediciones innecesarias.

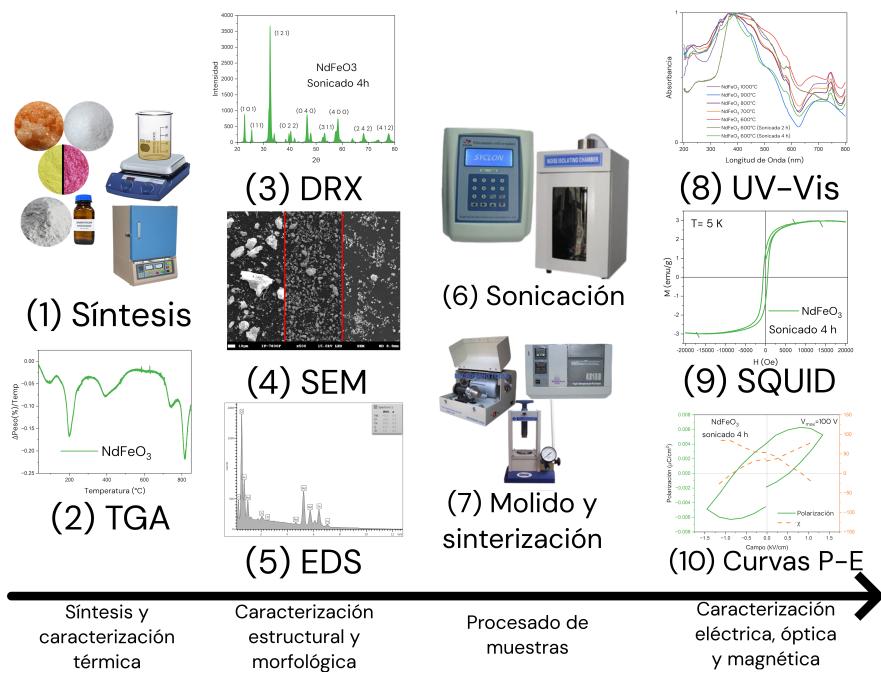


Figura 4.18: Técnicas de síntesis y caracterización utilizadas.

5 Resultados

A continuación se reportan los resultados obtenidos con la metodología descrita en el capítulo anterior.

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.

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 SmFeO₃ se calcinaron 4 muestras a 700°C, aumentando la temperatura de la misma forma que en el caso del NdFeO₃ para las otras 3, es decir, se calcinaron a 800, 900 y 1000°C respectivamente.

Se obtuvieron polvos de color café rojizo con apariencia porosa, como se muestra en la figura 5.1.



Figura 5.1: Muestra de SmFeO_3 calcinada a 900°C .

5.2. Caracterización estructural y morfológica

En esta sección se reportan los resultados obtenidos a través de las técnicas descritas en el capítulo 4.

5.2.1. Análisis Termogravimétrico

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

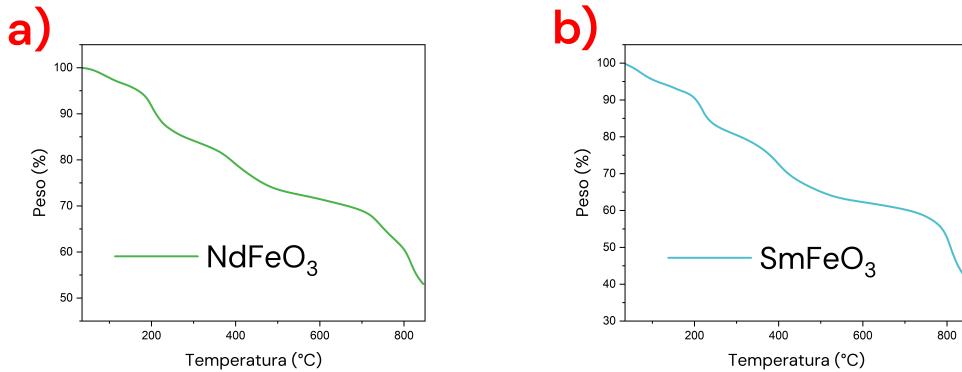


Figura 5.2: Análisis termogravimétrico de las ortoferritas. a) NdFeO_3 , b) SmFeO_3

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

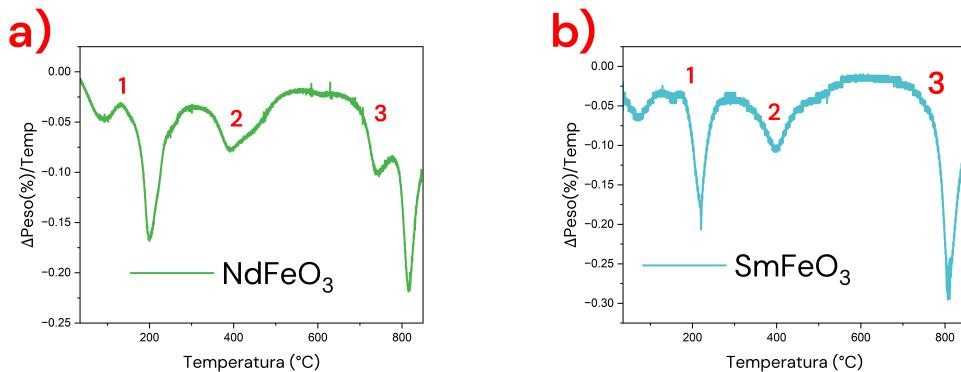


Figura 5.3: Derivada de la masa respecto a la temperatura para ambas ferritas. a) NdFeO₃, b) SmFeO₃

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 combustiona la fase orgánica en la muestra.

Por otra parte, se piensa que en la región 2 comienza la cristalización de las ortoferritas, mientras que en la región 3 ocurre un crecimiento de los cristales, de acuerdo con las observaciones que se discutirán en la sección 5.2.4.1.

5.2.2. 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 5.5-5.7.

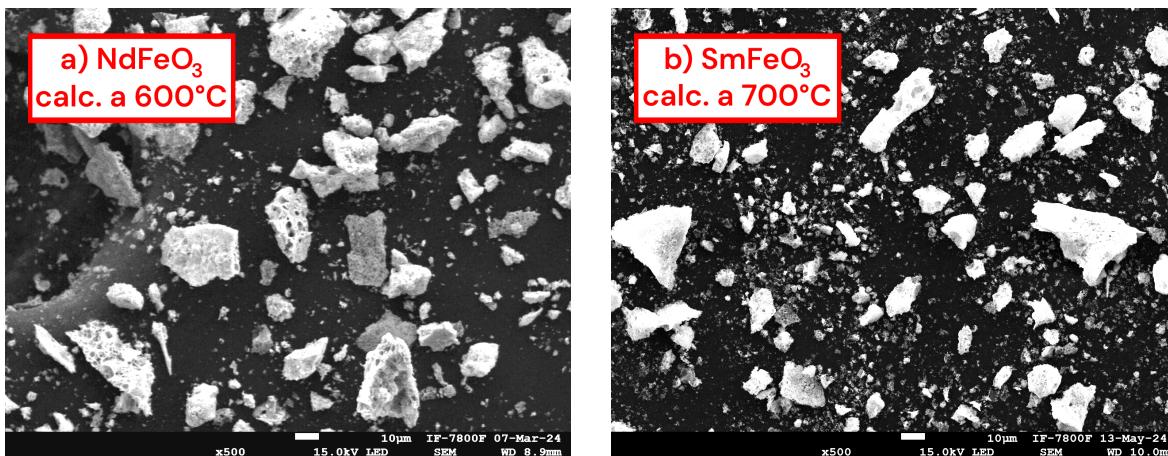


Figura 5.4: Imágenes obtenidas a través de SEM para las muestras sin sonicar. Muestra de a) NdFeO_3 calcinada a 600°C , b) SmFeO_3 calcinada a 700°C . Amplificación $\times 500$

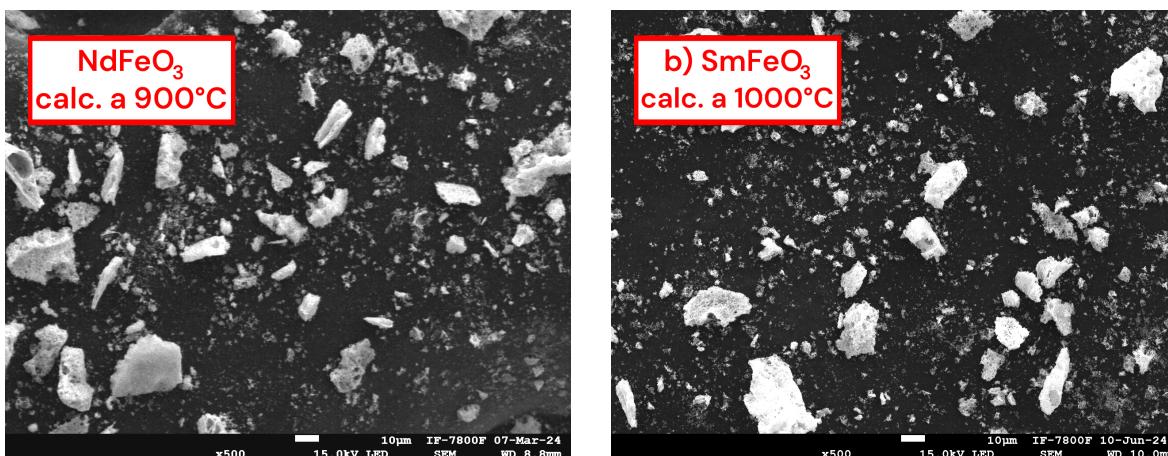


Figura 5.5: Imágenes obtenidas a través de SEM para las muestras sin sonicar. Muestra de a) NdFeO_3 calcinada a 900°C , b) SmFeO_3 calcinada a 1000°C . Amplificación $\times 500$

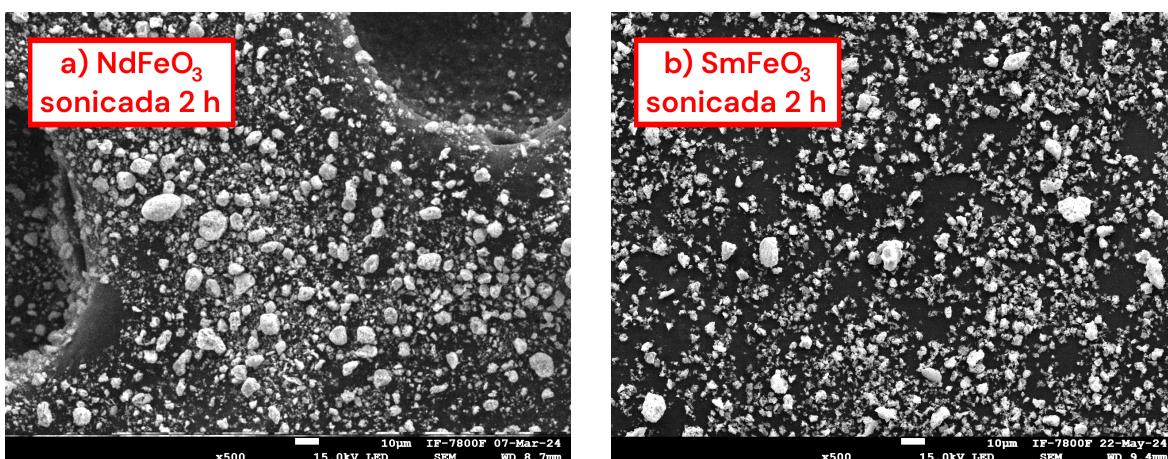


Figura 5.6: Imágenes obtenidas a través de SEM para las muestras sonicadas 2 horas. Muestra de a) NdFeO_3 calcinada a 600°C , b) SmFeO_3 calcinada a 700°C . Amplificación $\times 500$

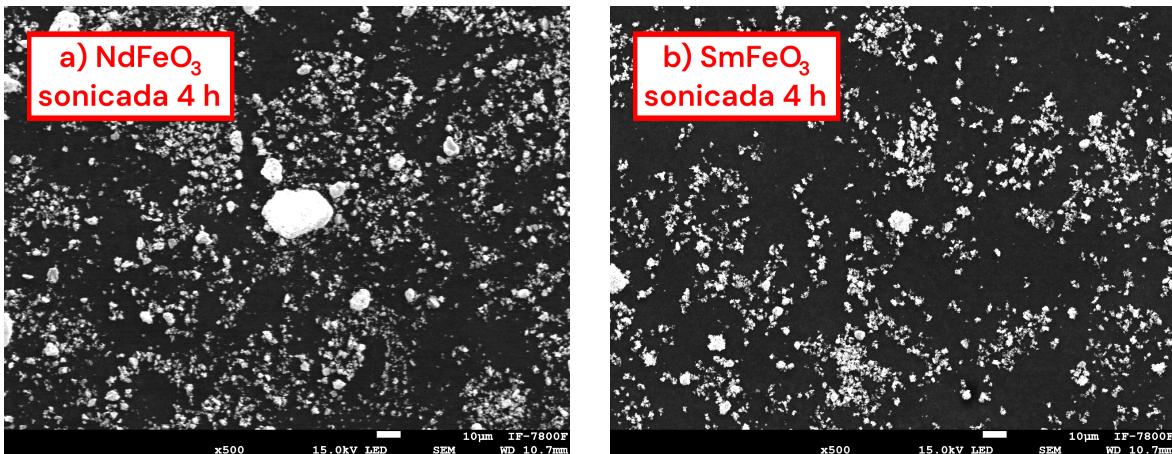


Figura 5.7: Imágenes obtenidas a través de SEM para las muestras sonicadas 4 horas. a) NdFeO₃ calcinada a 600°C, b) SmFeO₃ calcinada a 700°C. Amplificación ×500

Se observa que estas partículas presentan una estructura porosa independientemente de la temperatura, la cual se rompe después de ser sometida a un proceso de sonicación, siendo esto visible a simple vista al comparar las imágenes de las figuras 5.4 y 5.5, las cuales muestran a las ortoferritas de NdFeO₃ calcinada a 600°C y SmFeO₃ calcinada a 700°C respectivamente, con las que se encuentran en la figura 5.6, en donde se muestran éstas mismas muestras después de ser sonicadas por 2 horas a 292W, además de las de la figura figura 5.7, donde éstas muestras fueron sonicadas por 4 horas a la misma potencia. Como ya se describió en la sección 4.4.2, los tamaños de partícula fueron obtenidos haciendo uso de *ImageJ*.

Los métodos descritos en esa sección dieron como resultado los siguientes resultados:

Muestra	Temperatura de calcinación	Diámetro promedio (μm)	Porcentaje $\leq 1 \mu\text{m} (\%)$
NdFeO ₃	600°C	1.49±0.028	67.29±4.079
	600°C, sonicada 2 h	1.00±0.035	80.87±0.799
	600°C, sonicada 4 h	0.98±0.023	87.10±1.292
	700°C	1.76±0.047	58.80±1.841
	800°C	2.5±0.087	61.27±1.805
	900°C	2.66±0.065	53.85±2.558
SmFeO ₃	700°C	2.01±0.051	55.18±2.103
	700°C, sonicada 2 h	1.81±0.037	88.13±1.080
	700°C, sonicada 4 h	1.66±0.045	92.62±0.915
	800°C	1.91±0.034	44.4±2.504
	900°C	1.97±0.029	62.28±2.498
	1000°C	2.02±0.055	44.46±2.640

Tabla 5.2: Tamaño promedio de partícula y porcentaje de partículas con diámetro $\leq 1 \mu\text{m}$ según la temperatura de calcinación para ambas ferritas.

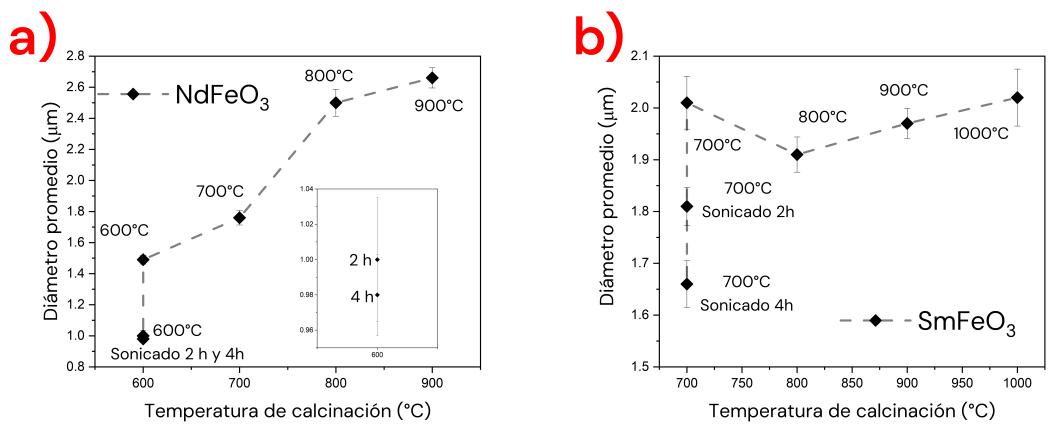


Figura 5.8: Gráfica del tamaño promedio de partícula según la temperatura de calcinación. a) Muestras de NdFeO₃, b) muestras de SmFeO₃

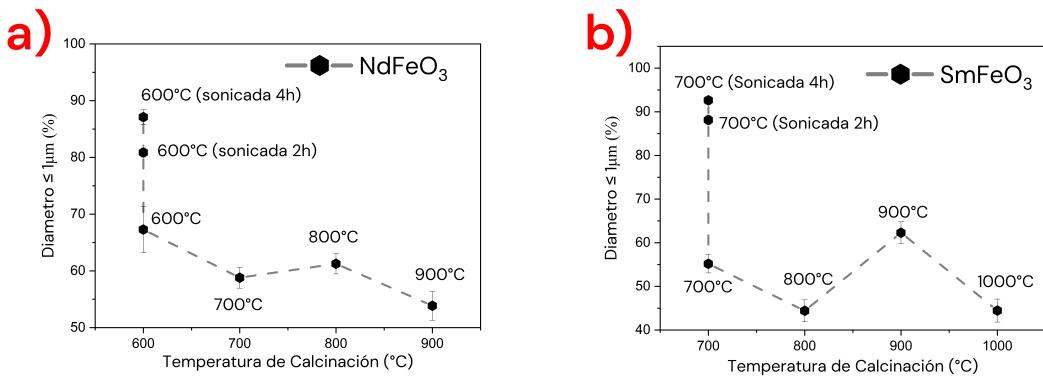


Figura 5.9: Gráfica del porcentaje de partículas con diámetro $\leq 1 \mu\text{m}$ según la temperatura de calcinación. a) Muestras de NdFeO₃, b) muestras de SmFeO₃

Estos datos sugieren que el tamaño de partícula aumenta con la temperatura de calcinación, en particular para el NdFeO₃.

Por otro lado, la sonicación reduce considerablemente el tamaño promedio de partícula, además de aumentar el porcentaje de partículas con 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.

5.2.3. 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 5.2.4.

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, como se muestra en las figuras 5.10 y 5.11. Esto se reporta en las tablas 5.3 y 5.4.

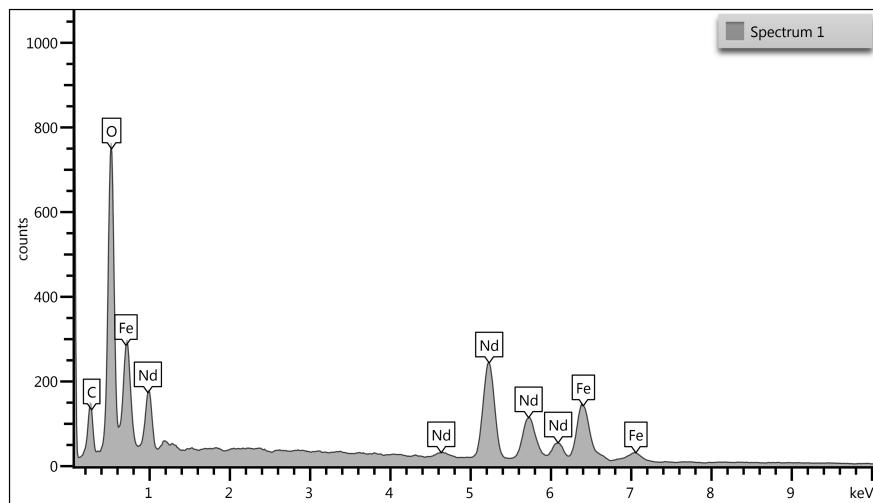


Figura 5.10: EDS de la muestra de NdFeO_3 calcinada a 600°C sin sonicar.

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 5.3: EDS de las muestras de NdFeO_3 .

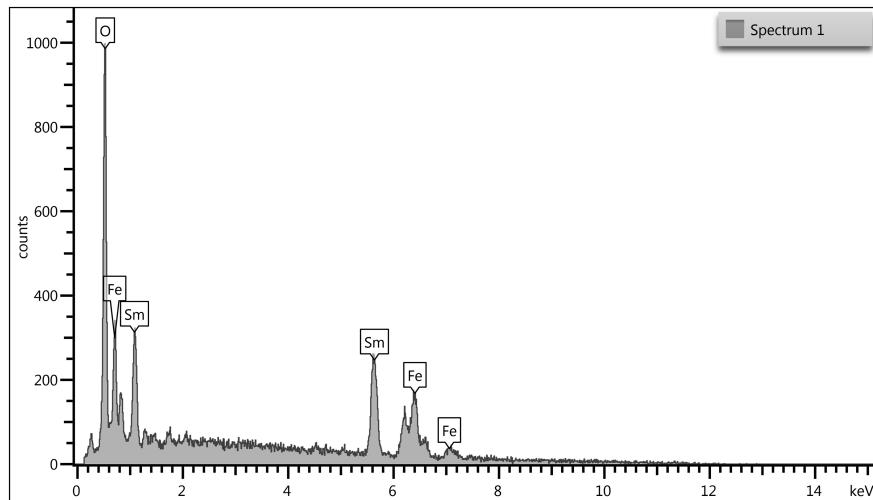


Figura 5.11: EDS de la muestra de SmFeO_3 calcinada a 700°C sin sonicar.

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 5.4: EDS de las muestras de SmFeO_3 .

5.2.4. Difracción de rayos X

A continuación se reportan los espectros obtenidos mediante la metodología descrita en 4.3 para cada temperatura de calcinación.

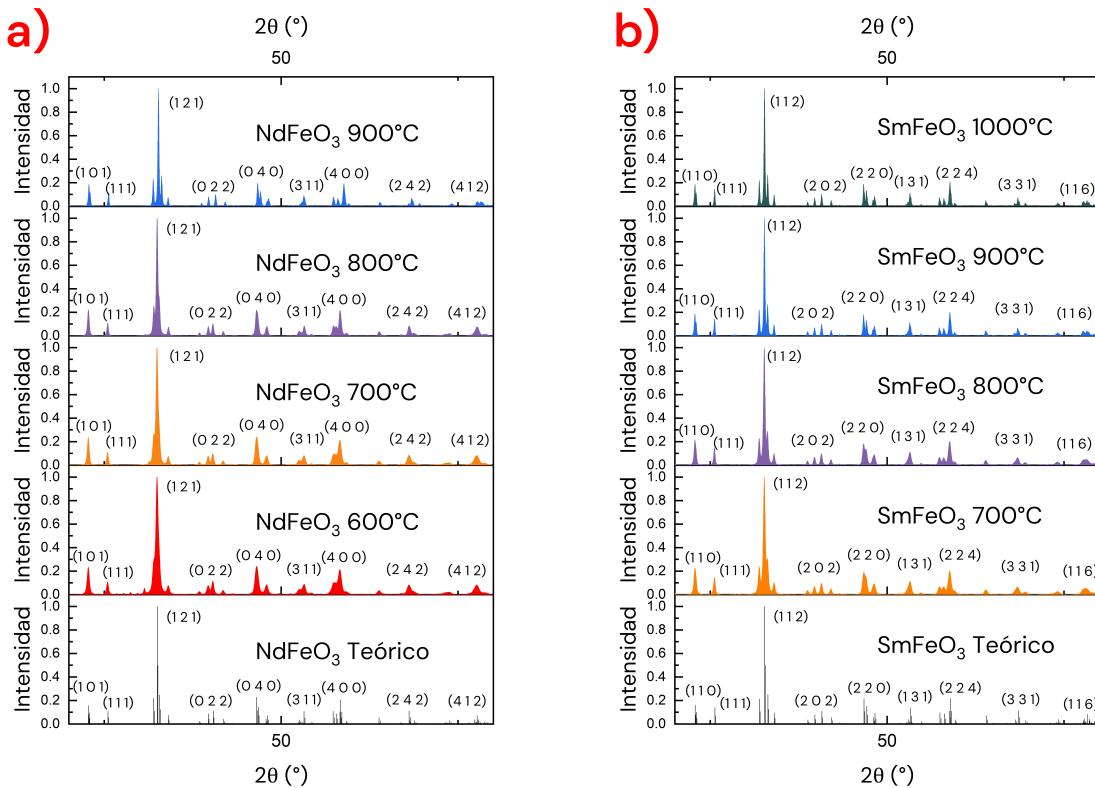


Figura 5.12: Espectros obtenidos mediante DRX de las muestras calcinadas a distintas temperaturas. a) Muestras de NdFeO_3 , b) Muestras de SmFeO_3 . En cada gráfica se indican entre paréntesis los ángulos de difracción para diferentes planos obtenidos de [59] y [60] respectivamente, así como la temperatura de calcinación de cada muestra.

Se puede observar que los picos obtenidos coinciden con el espectro de la estructura reportada en [59] para el NdFeO_3 y en [60] para el SmFeO_3 .

Se observa el desdoblamiento del pico principal al aumentar la temperatura de calcinación entre 700 y 900°C, especialmente para el NdFeO_3 , 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

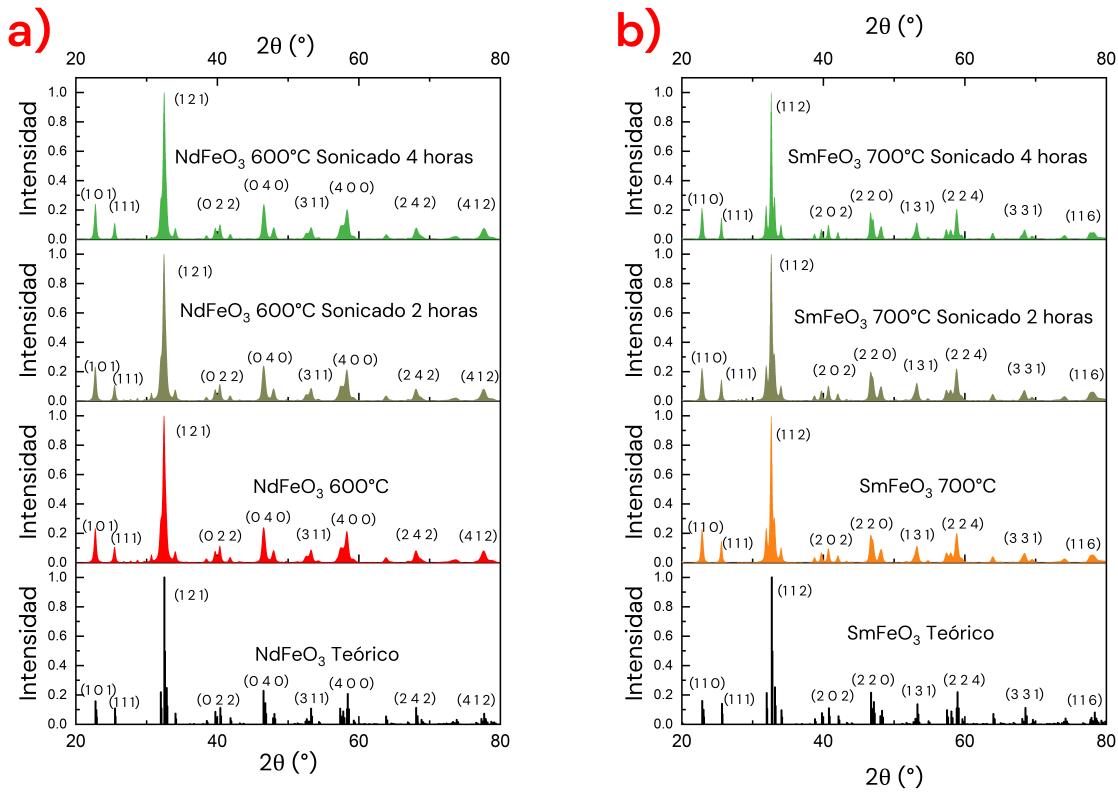


Figura 5.13: Espectros obtenidos mediante DRX de las muestras sonicadas. a) Muestras de NdFeO₃, b) Muestras de SmFeO₃. En cada gráfica se indican entre paréntesis los ángulos de difracción para diferentes planos obtenidos de [59] y [60] respectivamente, así como el tiempo de sonicación de cada muestra.

No se observan cambios notorios entre los espectros al variar el tiempo de sonicación, por lo que no parece haber un cambio en la estructura cristalina.

5.2.4.1. Refinamiento Rietveld

Mediante esta técnica se obtuvieron los siguientes ajustes entre los espectros teóricos y los obtenidos experimentalmente (figura 5.14 y 5.15), así como un estimado del porcentaje del peso que representa cada fase cristalina presente en la muestra (tablas 5.5 y 5.6):

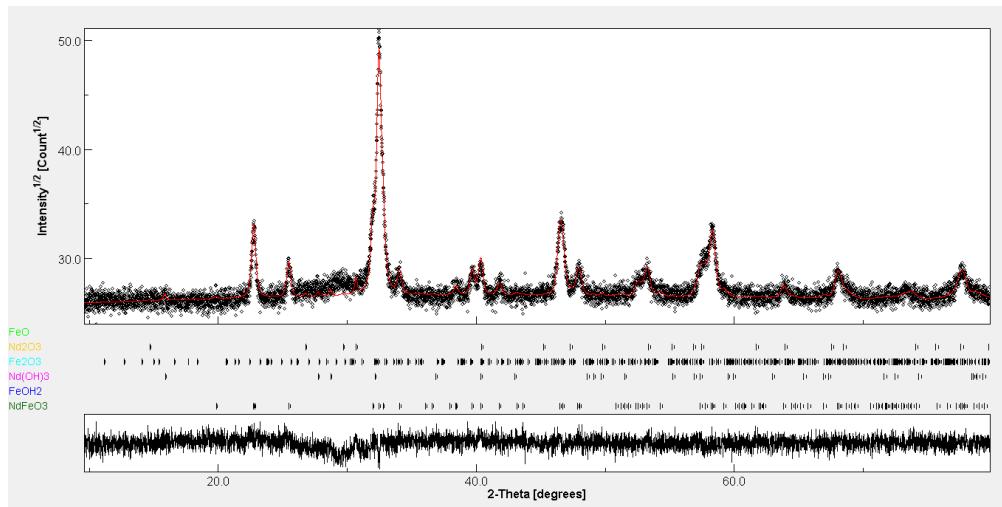


Figura 5.14: Refinamiento Rietveld de la muestra de NdFeO_3 calcinada a 600°C sin sonicar. Los puntos negros son el espectro de difracción obtenido experimentalmente, la curva roja es el ajuste hecho por *MAUD* (panel superior). Estructuras utilizadas: NdFeO_3 [59], Nd(OH)_3 [61], Fe(OH)_2 [62], Nd_2O_3 [63], Fe_2O_3 [64], FeO [65] (panel inferior).

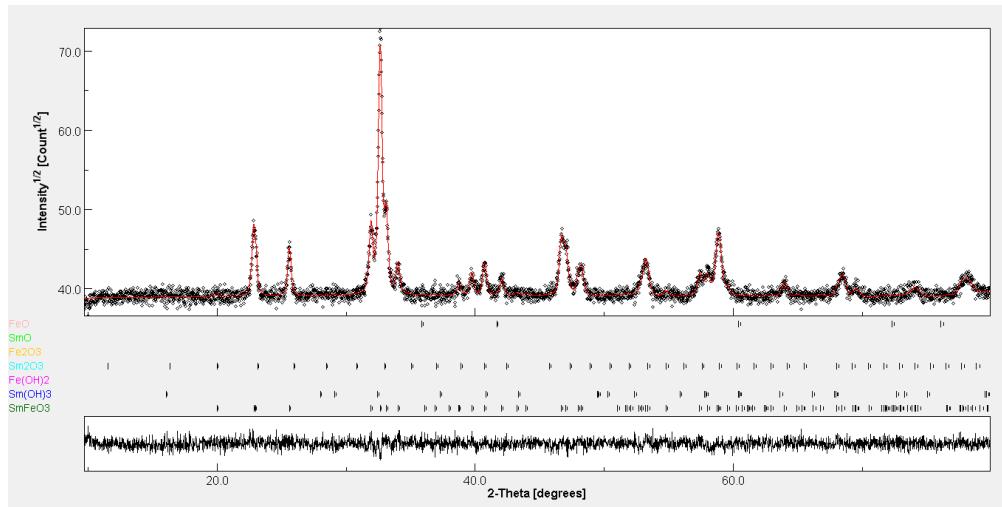


Figura 5.15: Refinamiento Rietveld de la muestra de NdFeO_3 calcinada a 600°C sin sonicar. Los puntos negros son el espectro de difracción obtenido experimentalmente, la curva roja es el ajuste hecho por *MAUD* (panel superior). Estructuras utilizadas: SmFeO_3 [60], Sm(OH)_3 [66], Fe(OH)_2 [62], Sm_2O_3 [67], Fe_2O_3 [64], SmO [68], FeO [65] (panel inferior).

El resto de refinamientos pueden encontrarse en el anexo A.1.

Mediante estos refinamientos se encontró que las muestras contienen las siguientes composiciones en los porcentajes respectivos. Así mismo en la última columna se muestra el ajuste de bondad:

Muestra	NdFeO ₃	Fe(OH) ₂	Nd(OH) ₃	Nd ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	χ^2
600°C S 4 h	98.81±0.0	0.61±0.782	0.26±0.170	0.30±0.111	0±0	0±0	1.08
600°C S 2 h	95.73±0.0	0±0	1.38±0.231	2.62±0.188	0.24±0.649	0.00±0.309	1.21
600°C	96.97±0.0	0±0	1.16±0.163	1.49±0.1312	0.37±0.457	0±0	1.12
700°C	98.67±0.0	0±0	0±0	0.57±0.096	0.74±0.331	0±0	1.07
800°C	98.67±0.0	0.40±0.632	0±0	0.33±0.088	0.58±0.319	0±0	1.05
900°C	99.20±0.0	0±0	0±0	0.10±0.100	0.10±0.351	0.58±0.414	1.12

Tabla 5.5: Porcentaje del peso que representa cada una de las estructuras cristalinas presentes en cada muestra de NdFeO₃.

Muestra	SmFeO ₃	Sm(OH) ₃	Fe(OH) ₂	Sm ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	χ^2
700°C S 4 h	97.95±0.0	0.40±0.218	1.41±1.011	0.22±0.153	0±0	0±0	1.06
700°C S 2 h	98.19±0.0	1.22±0.260	0±0	0.56±0.184	0±0	0±0	1.10
700°C	99.17±0.0	0.35±0.176	0±0	0.19±0.150	0±0	0.27±0.358	1.07
800°C	98.90±0.0	0.41±0.175	0±0	0.37±0.149	0±0	0.30±0.353	1.06
900°C	98.65±0.0	0.41±0.178	0±0	0.69±0.151	0.23±0.484	0±0	1.08
1000°C	97.56±0.0	0.70±0.177	0±0	0.64±0.149	0±0	1.08±0.348	1.09

Tabla 5.6: Porcentaje del peso que representa cada una de las estructuras cristalinas presentes en cada muestra de SmFeO₃.

Se observa que el método de síntesis utilizado produce muestras de pureza alta, ≥ 95.73 para el NdFeO₃ y ≥ 97.95 para el SmFeO₃. Por su parte, el valor de χ^2 se encuentra en el rango establecido en 4.3.2.1 (1-1.3), teniendo como valor máximo 1.21, lo cual indica un buen ajuste en todos los refinamientos.

Por otro lado, los diámetros de cristal promedio se reportan en la tabla 5.7. Una gráfica de estos contra la temperatura de calcinación se encuentra en la figura 5.16 a) para el NdFeO₃ y b) para el SmFeO₃.

Muestra	Diámetro promedio de cristal (nm)	Incertidumbre (nm)
NdFeO_3		
600°C sonicada 4 h	578.48	12.570
600°C sonicada 2 h	453.07	8.112
600°C	472.90	9.688
700°C	700.91	15.561
800°C	836.31	9.327
900°C	1670.95	43.745
SmFeO_3		
700°C sonicada 4 h	779.21	12.857
700°C sonicada 2 h	542.23	12.739
700°C	614.93	10.439
800°C	829.59	22.802
900°C	1647.29	35.357
1000°C	2540.59	63.644

Tabla 5.7: Diámetro de cristal promedio reportados por Maud para las muestras de ambas ortoferritas.

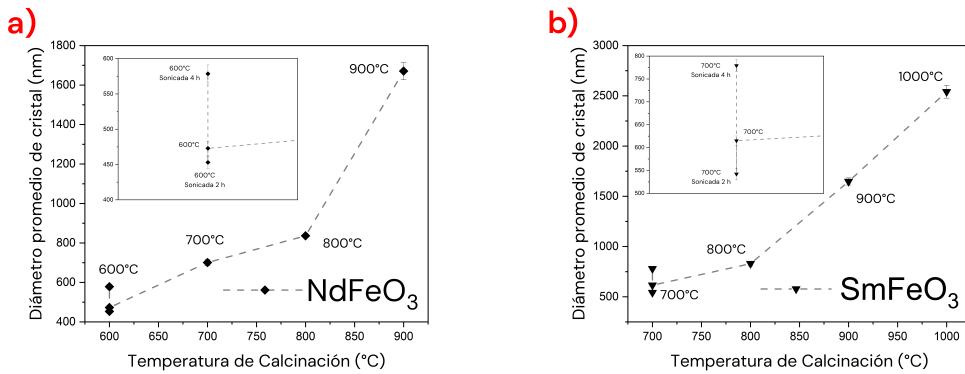


Figura 5.16: Diámetro de cristal promedio contra temperatura de calcinación para las muestras de: a) NdFeO_3 , b) SmFeO_3 .

Se observa un crecimiento del diámetro de cristal con el aumento de temperatura, este se vuelve más pronunciado a partir de los 900°C. La sonicación tuvo el mismo efecto en ambas muestras, reduciendo ligeramente el diámetro en las muestras sonicadas 2 horas, pero aumentando éste cuando se sonicaron por 4 horas.

5.3. Caracterización óptica, magnética y eléctrica

A continuación se presentan los resultados obtenidos para cada ortoferrita al realizar espectroscopía UV-Vis, magnetometría SQUID y mediciones de curvas de polarización.

5.3.1. NdFeO₃

5.3.1.1. Espectroscopía UV-Vis

Mediante la metodología descrita en la sección 4.5 se obtuvieron las siguientes gráficas de absorbancia contra longitud de onda para las muestras de NdFeO₃ (figura 5.17):

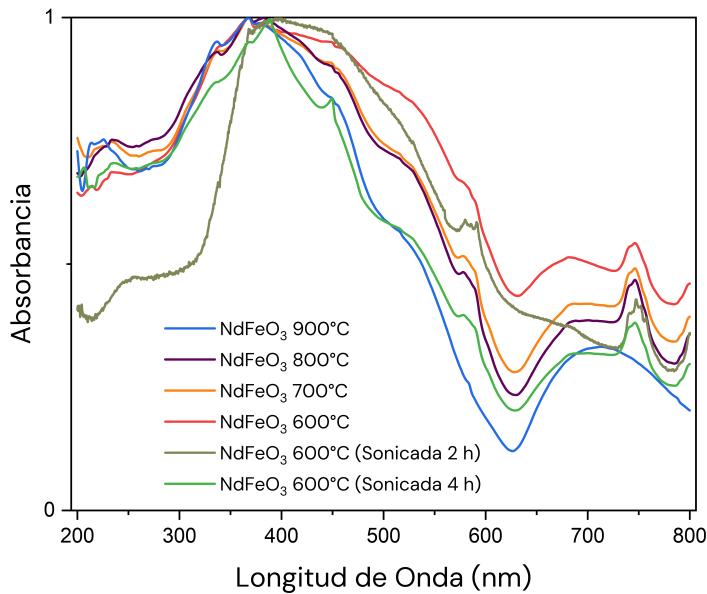


Figura 5.17: Gráficas de la absorbancia contra la longitud de onda para las muestras de NdFeO₃.

Utilizando el método Tauc descrito en la sección 4.5.1 se llegó a los *band gaps* para cada muestra reportados en la tabla 5.8, los cuales se grafican en la figura 5.18.

Muestra	Temperatura de calcinación	<i>Band Gap</i> (eV)
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

Tabla 5.8: *Band gaps* de las distintas muestras de NdFeO₃ según su temperatura de calcinación.

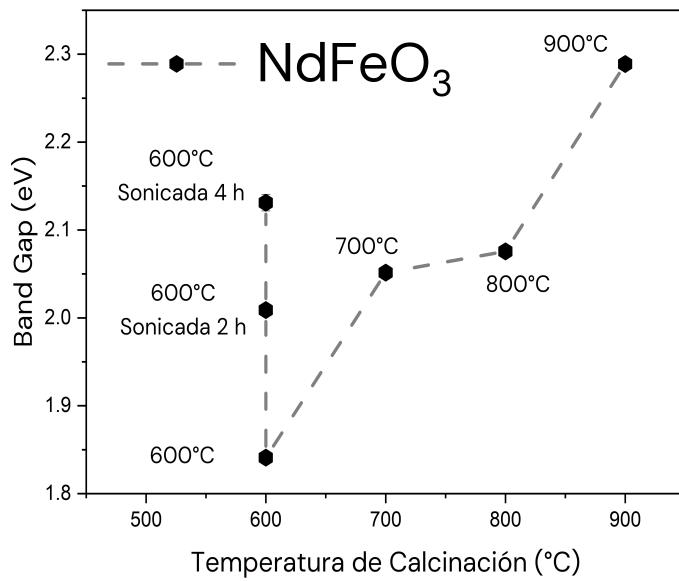


Figura 5.18: Gráfica del *band gap* de cada muestra de NdFeO₃ según su temperatura de calcinación.

Se observa que el *band gap* aumenta con la temperatura y el tiempo de sonicación, teniendo un mínimo en la muestra calcinada a menor temperatura y sin sonicar.

5.3.1.2. Magnetometría SQUID

Se obtuvieron las siguientes curvas de M vs H :

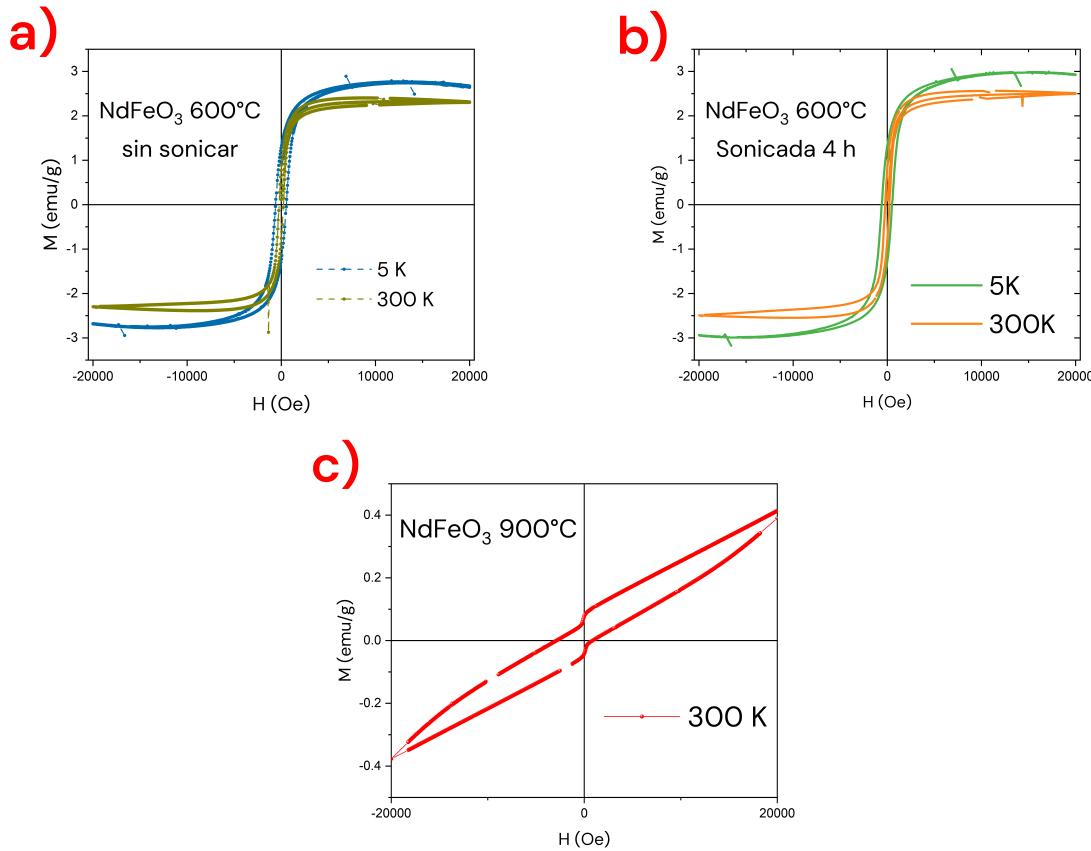


Figura 5.19: Curvas M contra H para las muestras de NdFeO₃: a) calcinada a 600°C sin sonicar, b) calcinada a 600°C sonicada y c) calcinada a 900°C.

No se observa un cambio significativo con la sonicación, sin embargo, el comportamiento de la muestra es totalmente distinto según su temperatura de calcinación.

Las muestras calcinadas a 600°C muestran un comportamiento ferromagnético muy suave a temperatura ambiente, con H_c y $M_r \approx 0$, el cual, como es de esperarse para este tipo de material, tiende a ferromagnético al bajar la temperatura. Por otro lado, la muestra calcinada a 900°C muestra un comportamiento ferromagnético débil, lo cual es consistente con la estructura antiferromagnética reportada en [3].

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

Muestra	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
$T = 5\text{ K}$			
NdFeO ₃ (600°C) sin sonicar	2.83±0.006	1.74±0.024	523.71±23.818
NdFeO ₃ (600°C) sonicada 4 h	2.63±0.011	1.44±0.032	219.61±17.736
$T = 300\text{ K}$			
Muestra	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
NdFeO ₃ (600°C) sin sonicar	2.18±0.001	0.83±0.012	163.64±74.669
NdFeO ₃ (600°C) sonicada 4 h	2.34±0.001	0.92±0.039	153.87±28.621
NdFeO ₃ (900°C)	0.09±0.002	0.08±0.001	2832.19±53.892

Tabla 5.9: Valores de M_s , M_r y H_c obtenidos para las muestras de NdFeO₃.

Por otra parte, se obtuvieron las siguientes curvas M vs T y χ vs T :

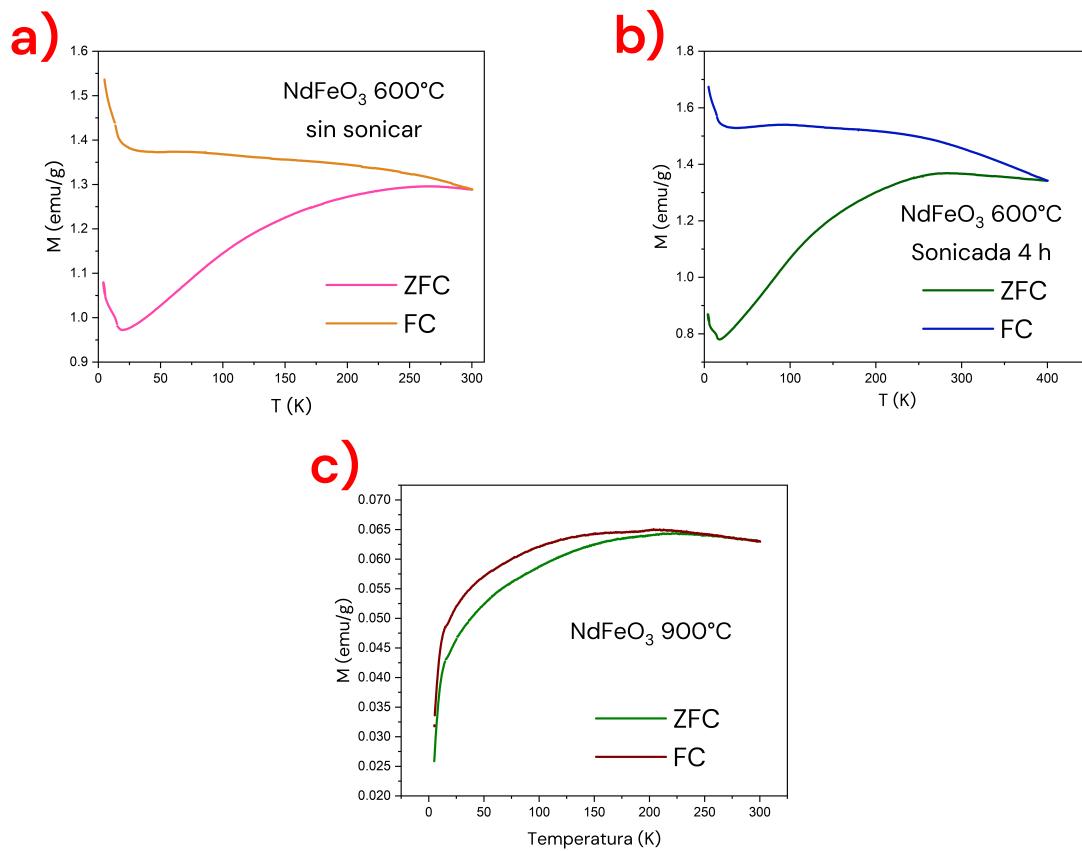


Figura 5.20: Curvas M contra T para las muestras de NdFeO_3 : a) sin sonicar y b) sonicada.

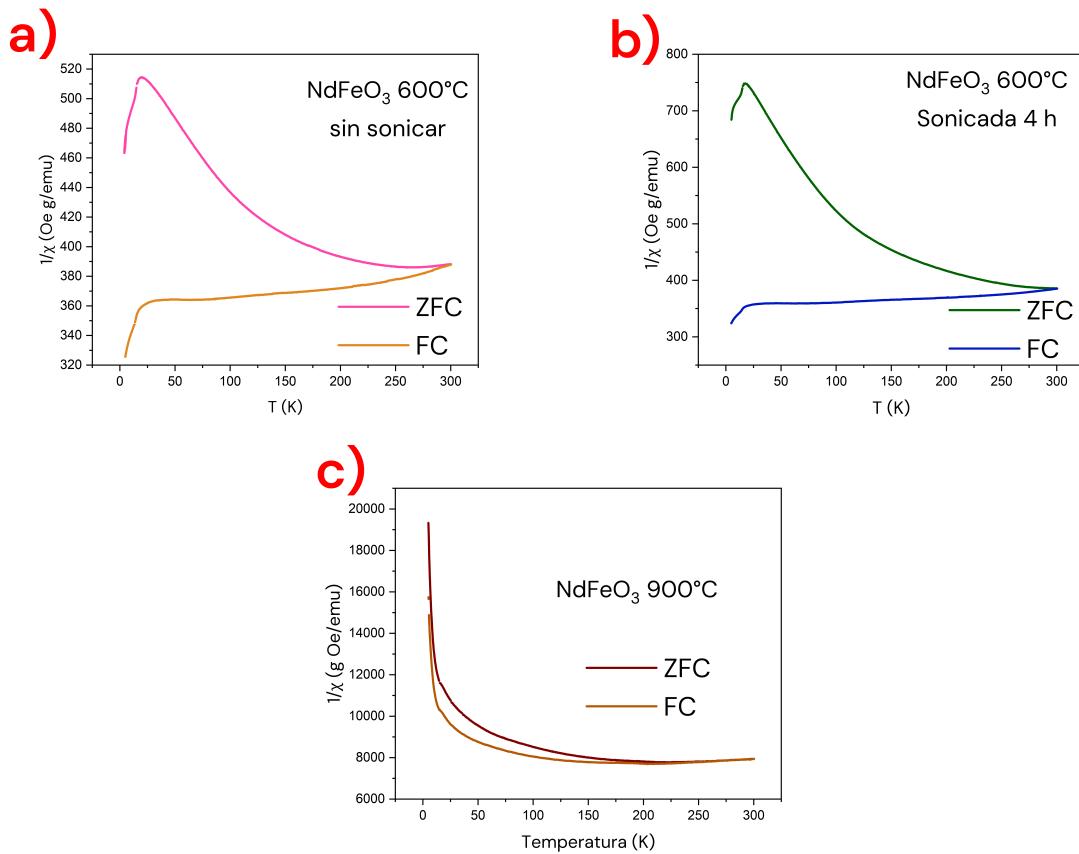


Figura 5.21: Curvas χ contra T para las muestras de NdFeO₃: a) sin sonicar y b) sonicada.

No se observa un cambio significativo entre las muestras sonicada y sin sonicar, pero sí un cambio con la temperatura de calcinación.

Para las muestras calcinadas a 600°C se observa un reordenamiento magnético alrededor de los 20 K (24.10 ± 0.064 K para la muestra sin sonicar, 20.82 ± 0.036 K para la muestra sonicada), donde ocurre un mínimo local de M y χ , además de una separación considerable de las curvas ZFC y FC, la cual se reduce a medida que aumenta la temperatura. Por otra parte, para la muestra calcinada a 900°C no se observa esta transición de fase, y las curvas ZFC y FC son muy similares entre sí.

5.3.1.3. Curvas de polarización

En las figuras 5.22 y 5.23 se reportan las curvas P vs E de las muestras de NdFeO₃ sinterizadas.

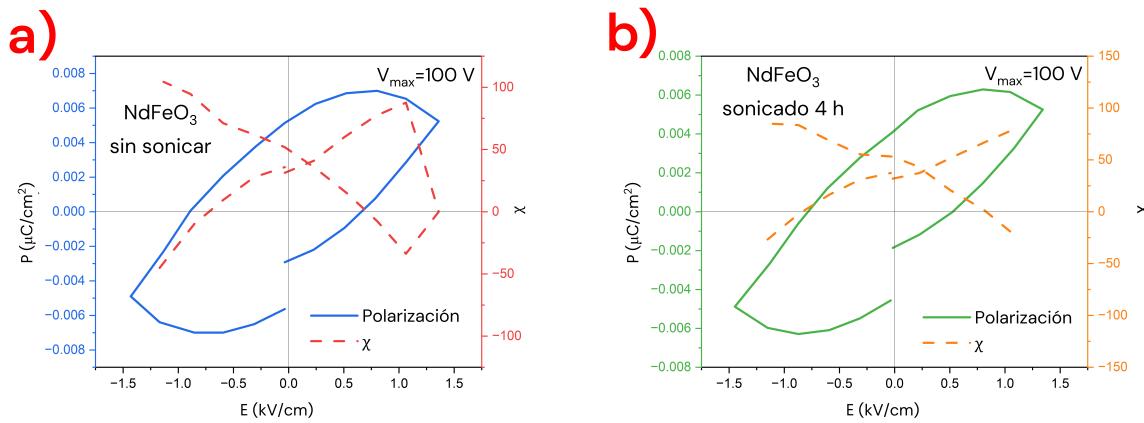


Figura 5.22: Curvas P contra E (eje izquierdo) y χ contra E (eje derecho) con $V_{\max} = 100$ V de las muestras de NdFeO₃: a) sin sonicar y b) sonicada 4 h.

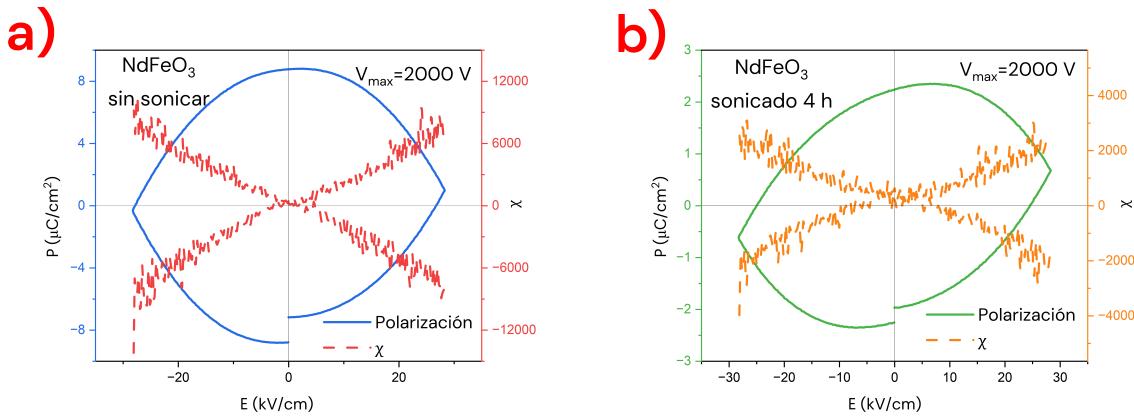


Figura 5.23: Curvas P contra E (eje izquierdo) y χ contra E (eje derecho) con $V_{\max} = 2000$ V de las muestras de NdFeO₃: a) sin sonicar y b) sonicada 4 h..

Se puede observar un comportamiento de histéresis débil sólo en las mediciones realizadas a $V_{\max} = 100$ V (figuras 5.22 a) y b)), lo cual indica un comportamiento de ferroelectricidad débil. La polarización tiende a un comportamiento dependiente de la corriente similar al de un resistor al aumentar el voltaje, esto es de esperarse pues las muestras son semiconductores, por lo cual, al aplicar un campo eléctrico más grande, los electrones de valencia pueden recibir suficiente energía para saltar a la banda de conducción.

En la tabla 5.10 se reportan los valores obtenidos para P_r , P_s y E_c para las mediciones con $V_{\max} = 100$ V de las muestras de NdFeO₃.

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

Tabla 5.10: Valores de P_r , P_s y E_c medidos de las muestras de NdFeO₃ sin sonicar y sonicada 4 h.

5.3.2. SmFeO₃

5.3.2.1. Espectroscopía UV-Vis

De manera análoga a las muestras de NdFeO₃, se obtuvieron los siguientes resultados para las de SmFeO₃ (figura 5.24):

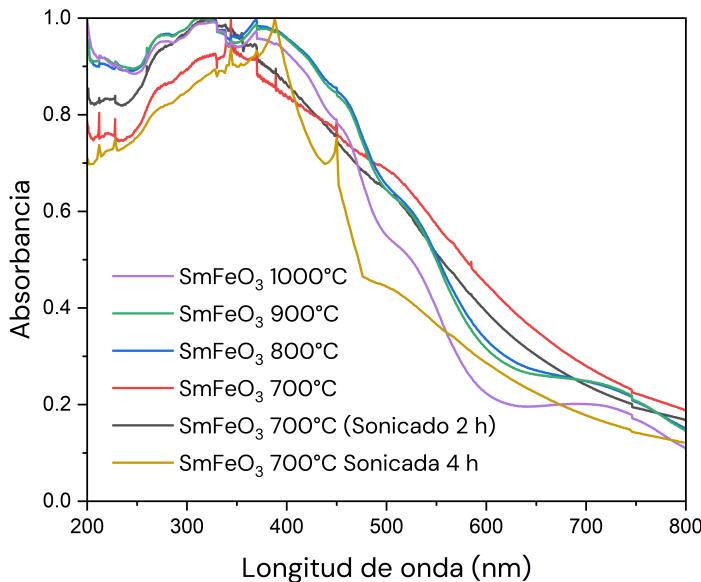


Figura 5.24: Gráficas de la absorbancia contra la longitud de onda para las muestras de SmFeO₃.

Aplicando el método Tauc igualmente se obtuvieron los *band gaps* reportados en la tabla 5.11

Muestra	Temperatura de calcinación	<i>Band Gap</i> (eV)
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 5.11: *Band gaps* de las distintas muestras según su temperatura de calcinación.

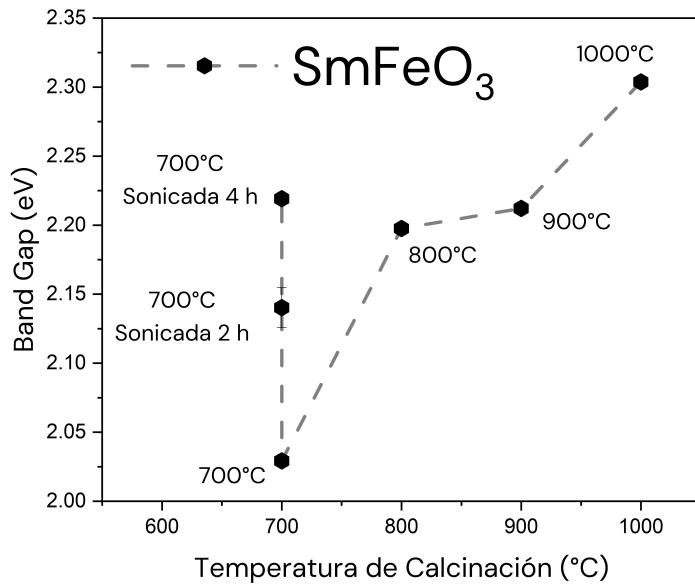


Figura 5.25: Gráfica del *band gap* de cada muestra de SmFeO_3 según su temperatura de calcinación.

En este caso también se observa que el *band gap* aumenta con la temperatura y el tiempo de sonicación, ocurriendo de la misma forma un mínimo en la muestra calcinada a menor temperatura y sin sonicar.

5.3.2.2. Magnetometría SQUID

Se obtuvieron las siguientes curvas de M vs H

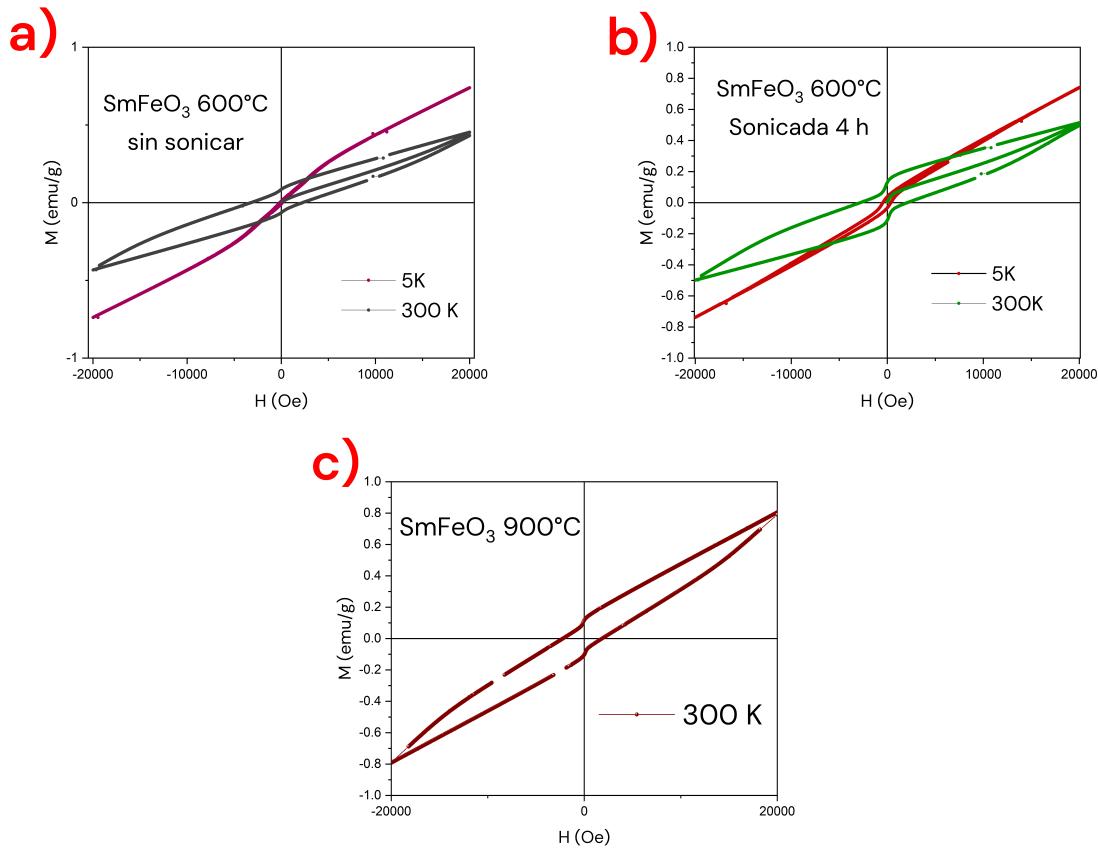


Figura 5.26: Curvas M contra H para las muestras de SmFeO₃: a) calcinada a 600°C sin sonicar, b) calcinada a 600°C sonicada y c) calcinada a 900°C.

A diferencia del NdFeO₃, las muestras de SmFeO₃ muestran un comportamiento ferromagnético débil independientemente de la temperatura de calcinación. Se observa que en este caso la sonicación provocó una mejoría en las propiedades ferromagnéticas de la muestra calcinada a 700°C, observando incluso un ciclo de histéresis a 5 K.

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

Muestra	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
$T = 5\text{ K}$			
SmFeO ₃ (700°C) sin sonicar	0.13±0.002	0.01±0.004	252.014±5.531
SmFeO ₃ (700°C) sonicada 4 h	0.04±0.001	0.08±0.002	591.54±20.834
$T = 300\text{ K}$			
SmFeO ₃ (700°C) sin sonicar	0.06±0.001	0.07±0.001	2206.76±41.575
SmFeO ₃ (700°C) sonicada 4 h	0.17±0.002	0.12±0.001	1561.36±20.612
SmFeO ₃ (1000°C)	0.14±0.001	0.11±0.002	1835.08±37.872

Tabla 5.12: Valores de M_s , M_r y H_c obtenidos para las muestras de SmFeO₃.

Por otra parte, se obtuvieron las siguientes curvas M vs T y χ vs T :

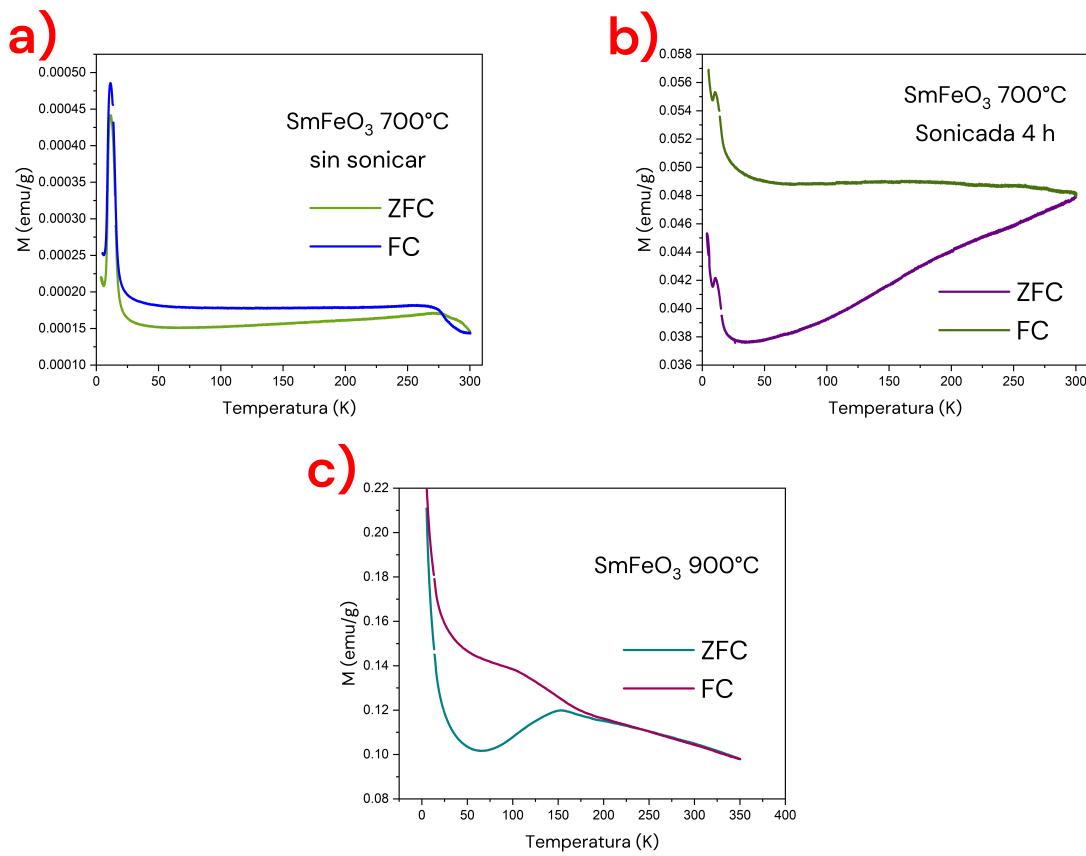


Figura 5.27: Curvas M contra T para las muestras de Sm₂FeO₃: a) sin sonicar y b) sonicada.

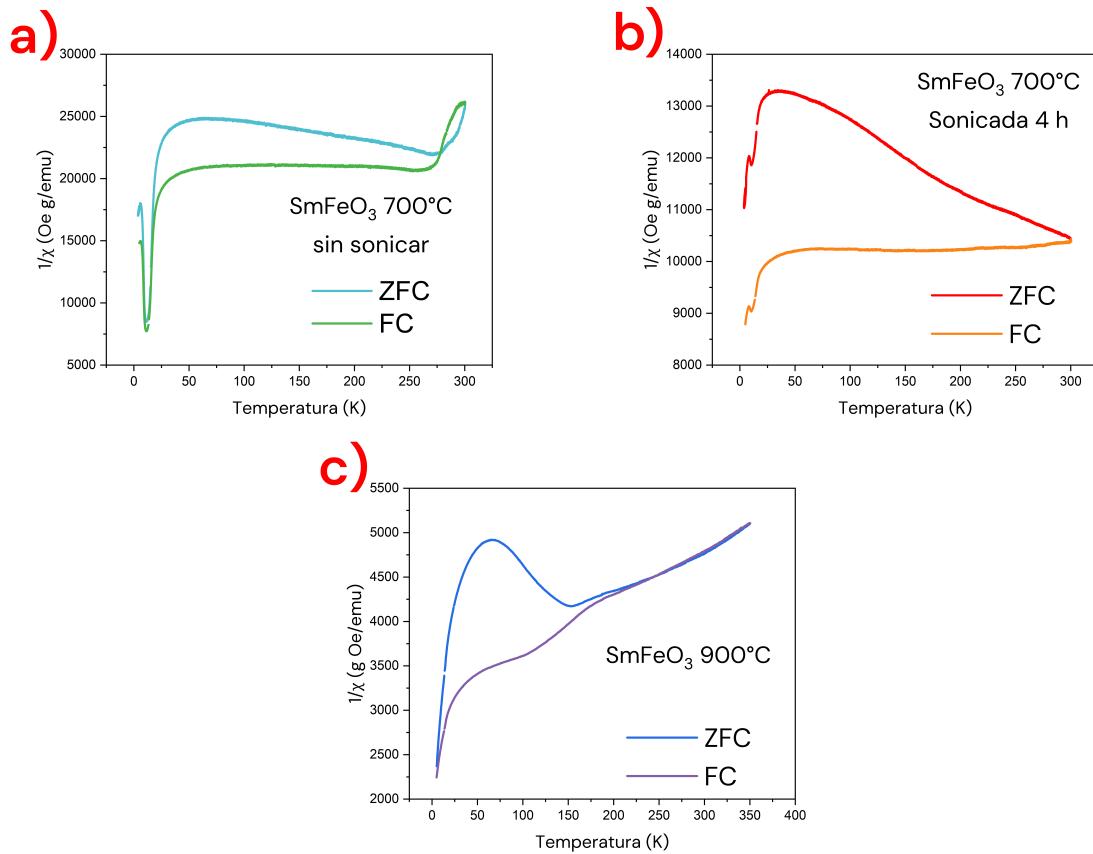


Figura 5.28: Curvas χ contra T para las muestras de SmFeO_3 : a) sin sonicar y b) sonicada.

Las muestras de SmFeO_3 presentan reordenamientos magnéticos a baja temperatura, teniendo un máximo local alrededor de 10 K para las muestras calcinadas a 700°C (11.86 ± 0.014 para la muestra sin sonicar y 10.55 ± 0.008 para la muestra sonicada), y un mínimo local de M y χ en 69.00 ± 0.098 para la muestra calcinada a 900°C , 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.

5.3.2.3. Curvas de polarización

En las figuras 5.29 y 5.30 se reportan las curvas P vs E de las muestras de SmFeO_3 sinterizadas.

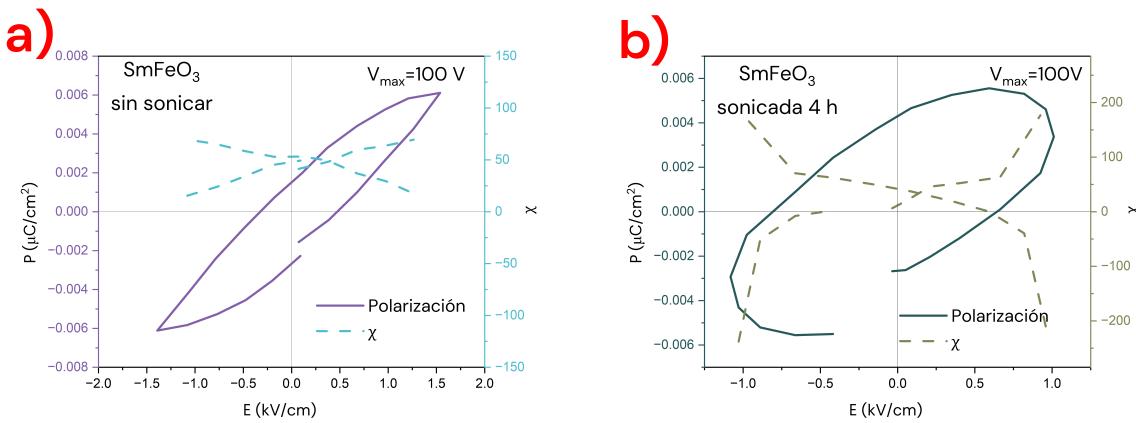


Figura 5.29: Curvas P contra E (eje izquierdo) y χ contra E (eje derecho) con $V_{\max} = 100$ V de las muestras de SmFeO_3 : a) sin sonicar y b) sonicada 4 h.

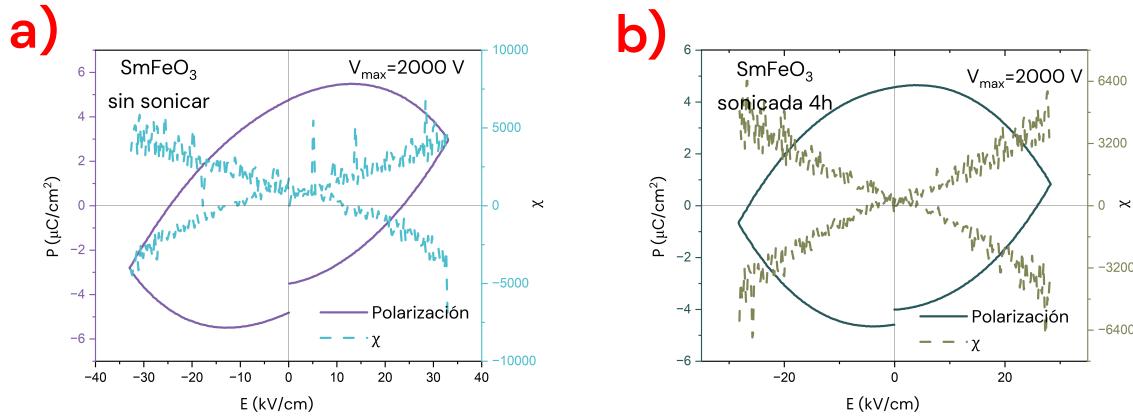


Figura 5.30: Curvas P contra E (eje izquierdo) y χ contra E (eje derecho) con $V_{\max} = 2000$ V de las muestras de SmFeO_3 : a) sin sonicar y b) sonicada 4 h.

De forma similar a las muestras de NdFeO_3 se observa un comportamiento de histéresis débil a $V_{\max} = 100$ V (figuras 5.29 a) y b)), sin embargo, este no se pierde completamente al subir el voltaje para la muestra de SmFeO_3 sin sonicar (figura 5.30 a)).

A continuación se reportan los valores obtenidos para P_r , P_s y E_c para las mediciones con $V_{\max} = 100$ V.

Muestra	P_s ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)
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

Tabla 5.13: Valores de P_r , P_s y E_c medidos de las muestras de SmFeO_3 sin sonicar y sonicada 4 h.

De igual forma se observan valores pequeños 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

Los TGA realizados muestran que la cristalización de ambas muestras comienza alrededor de los 300°C, además se observa un cambio en el comportamiento térmico de ambas ortoferritas al aumentar la temperatura más allá de los 700°C.

Mediante SEM se observaron partículas porosas y frágiles con una distribución heterogénea de tamaños en todas las temperaturas de calcinación.

El proceso de sonicación permitió homogenizar el tamaño de partícula, lo cuál se refleja en un aumento en el porcentaje de partículas con diámetro $\leq 1 \mu\text{m}$ ($67.29 \pm 4.079\% \rightarrow 87.10 \pm 1.292\%$ para el NdFeO₃, $55.18 \pm 2.103\% \rightarrow 92.62 \pm 0.915\%$ para el SmFeO₃) y en una reducción del diámetro promedio ($1.49 \pm 0.028 \mu\text{m} \rightarrow 0.98 \pm 0.023 \mu\text{m}$ para el NdFeO₃, $2.01 \pm 0.051 \mu\text{m} \rightarrow 1.66 \pm 0.045 \mu\text{m}$ para el SmFeO₃).

Por su parte, se observó una disminución del tamaño de partícula con la temperatura de calcinación ($2.66 \pm 0.065 \mu\text{m} \rightarrow 1.49 \pm 0.028 \mu\text{m}$ para el NdFeO₃, $2.02 \pm 0.055 \mu\text{m} \rightarrow 1.91 \pm 0.034 \mu\text{m}$ para el SmFeO₃), sin embargo no existe una dependencia clara del porcentaje de partículas con diámetro $\leq 1 \mu\text{m}$ con la temperatura de calcinación.

La espectroscopía de dispersión de energía confirma la ausencia de contaminantes externos en las muestras, observando únicamente los elementos que componen a cada ortoferrita, además del carbono de la cinta utilizada para adherir las muestras al realizar las mediciones.

Haciendo una comparación cualitativa de los espectros obtenidos mediante DRX se puede observar un desdoblamiento del pico principal al aumentar la temperatura de calcinación, siendo este fenómeno más evidente en el NdFeO₃, esto, junto con los comportamiento de las ferritas a $T > 700^\circ\text{C}$, sugiere un cambio en la estructura cristalina al variar la temperatura de calcinación. La sonicación no tuvo un efecto significativo en el patrón de difracción, por lo que no se observó un cambio en la estructura cristalina al realizar este proceso.

Por otro lado, los refinamientos Rietveld de estas muestras revelaron una pureza alta sin importar la temperatura de calcinación ni el tiempo de sonicación ($\geq 95.73\%$ para el NdFeO₃ y ≥ 97.56 para el SmFeO₃), habiendo únicamente trazas de óxidos e hidróxidos en ambos materiales.

En conjunto, la caracterización térmica, estructural y morfológica revela que el proceso de síntesis descrito en el capítulo 4 genera muestras de alta pureza, en forma de polvos compuestos de partículas porosas que se rompen fácilmente. Además, muestra una dependencia con la temperatura de calcinación no sólo del tamaño de partícula, sino de la estructura cristalina de las muestras.

La espectroscopía UV-Vis reveló que las muestras son semiconductores con *band gaps* de alrededor de 2.2 eV, valor que depende tanto de la temperatura de calcinación como del tiempo de sonicación, ocurriendo el mínimo en las muestras sin sonicar calcinadas a menor temperatura.

En cuanto a las propiedades magnéticas, se observó un comportamiento ferromagnético

muy suave en las muestras de NdFeO₃ calcinadas a 600°C, independientemente del tiempo de sonicación, a diferencia de la muestra calcinada a 900°C, la cual muestra un comportamiento ferromagnético débil a $T = 300K$, consistente con el comportamiento de un antiferromagneto. Para estas muestras se observan transiciones de fase magnéticas a baja temperatura sólo en las muestras calcinadas a 600°C.

Por su parte, las muestras de SmFeO₃ no presentan un cambio tan drástico con la temperatura de calcinación, sin embargo sí presentan una mejoría en sus propiedades ferromagnéticas con la sonicación. Se observa un ciclo de histéresis para la muestra de SmFeO₃ sonicada incluso a baja temperatura, contrario a la muestra sin sonicar. Para esta muestra ocurren reordenamientos magnéticos complejos a baja temperatura, los cuales se ven modificados por el tiempo de calcinación y de sonicación.

Finalmente, las mediciones de polarización revelaron una respuesta ferroeléctrica a bajo voltaje en ambas muestras, la cual desapareció al aumentar el voltaje máximo aplicado debido a que se trata de semiconductores. En el caso del NdFeO₃, las mediciones a 100 V tuvieron valores muy similares sin importar el tiempo de sonicación, mientras que la sonicación parece mejorar las propiedades ferroeléctricas de las muestras de SmFeO₃, aumentando su E_c y P_r .

Se observa una dependencia de las propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas de ambas ortoferritas con la temperatura de calcinación, sobretodo para las muestras de NdFeO₃, se piensa que esto se debe al cambio de estructura que sugiere el desdoblamiento del pico principal. Las propiedades de las muestras de SmFeO₃ son más sensibles a la sonicación que las de las muestras de NdFeO₃, obteniendo mejorías tanto en sus propiedades ferromagnéticas como ferroeléctricas.

En conjunto, las mediciones de las propiedades magnéticas y eléctricas sugieren un ordenamiento de ambas propiedades, sin embargo, es importante mencionar que el proceso de sinterización aumenta la temperatura de la muestra hasta 1000°C, lo cual podría afectar el comportamiento de la muestra debido al desdoblamiento del pico principal observado. Aún con esto, la presencia de ferromagnetismo débil en las muestras calcinadas a 900°C, y el hecho de que no se observen cambios en el patrón de difracción de rayos X entre las muestras calcinadas a 900 y 1000°C sugieren que el NdFeO₃ y SmFeO₃ calcinados a $T \geq 900^\circ\text{C}$ presentan multiferroicidad, siendo necesario un proceso de sinterización a temperatura variable para confirmar esta propiedad.

6.1. Perspectivas a futuro

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

Bibliografía

- [1] Nakhaei, M. y Khoshnoud, D. S. Influence of particle size and lattice distortion on magnetic and dielectric properties of NdFeO₃ orthoferrite. *Physica B: Condensed Matter* **2019**, *553*, 53-58.
- [2] Sasmal, A.; Sen, S. y Devi, P. S. Synthesis and characterization of SmFeO₃ and its effect on the electrical and energy storage properties of PVDF. *Materials Research Bulletin* **2020**, *130*, 110941.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] Griffiths, D. J., *Introduction to electrodynamics*; Cambridge University Press: 2023, págs. 255-258.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] Coey, J. M., *Magnetism and magnetic materials*; Cambridge University Press: 2010.
- [9] Dzyaloshinsky, I. A thermodynamic theory of “weak” ferromagnetism of antiferromagnetics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1958**, *4*, 241-255.
- [10] Bloemen, M. Immunomagnetic separation of bacteria by iron oxide nanoparticles. **2015**.
- [11] Buschow, K. H. J., *Handbook of Magnetic Materials*, 1st; Elsevier: 2003; vol. 15.
- [12] Landau, L. D. y Lifshitz, E. M. Electrodynamics of Continuous Media (Second Edition Revised and Enlarged). *Course of Theoretical Physics* **1984**, *8*, 460.
- [13] 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.
- [14] Levanyuk, A. y Sannikov, D. Improper ferroelectrics. *Soviet Physics Uspekhi* **1974**, *17*, 199-214.
- [15] Stewart, M. y Cain, M. G. Ferroelectric Hysteresis Measurement and Analysis. *NPL Report* **1999**.

- [16] Vopson, M. M. Fundamentals of Multiferroic Materials and Their Possible Applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **2015**, *40*, 223-250.
- [17] 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.
- [18] Dagotto, E., *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance*; Springer Berlin Heidelberg: 2003; vol. 136, pág. 11.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] Lee, J.-H.; Jeong, Y. K.; Park, J. H.; Oak, M.-A.; Jang, H. M.; Son, J. Y. y Scott, J. F. Spin-Canting-Induced Improper Ferroelectricity and Spontaneous Magnetization Reversal in SmFeO₃. *Physical Review Letters* **2011**, *107*, 117201.
- [22] Solovyev, I. V. Basic Aspects of Ferroelectricity Induced by Noncollinear Alignment of Spins. *Condensed Matter* **2025**, *10*, 21.
- [23] Katsura, H.; Nagaosa, N. y Balatsky, A. V. Spin Current and Magnetolectric Effect in Noncollinear Magnets. *Physical Review Letters* **2005**, *95*, 057205.
- [24] Qsonica, L., *Sonicator ULTRASONIC PROCESSOR Part No. Q500 OPERATION MANUAL*, Rev. 4-16, págs. 7-8.
- [25] UH-650W Ultrasonic cell crusher (Instructions).
- [26] Measurlabs Thermogravimetric analysis <https://measurlabs.com/methods/thermogravimetric-analysis-tga/>.
- [27] 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).).
- [28] Dutrow, B. y Clark, C. X-ray Powder Diffraction (XRD), https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html.
- [29] 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.
- [30] Ashcroft, N. W. y Mermin, N. D., *Solid State Physics*; Harcourt College Publishers: 1976, págs. 64-68.
- [31] ScienceFacts Bravais Lattice: Definition, Types, and Structure, <https://www.sciencefacts.net/bravais-lattice.html>, 2024.
- [32] Cullity, B. D. y Stock, S. R., *Elements of X-Ray Diffraction*, 3.^a ed.; Pearson: 2014.
- [33] VESTA - Visualization for Electronic and Structural Analysis, 2022.
- [34] Day, N. Crystallography Open Database, <http://www.crystallography.net/cod/>.

- [35] García, L. R., *Introducción al Método Rietveld*; Centro de Investigación en Energía: 2007.
- [36] Fuentes, L., *Introducción al Método de Rietveld*, 3.^a ed.; Sociedad Mexicana de Cristalográfica, A. C.: 2004, págs. 97-104.
- [37] Lutterotti, L. MAUD - Material Analysis Using Diffraction, 2024.
- [38] Lutterotti, L. MAUD tutorial - Instrumental Broadening Determination. *MAUD tutorials* **2006**.
- [39] Egerton, R. F., *Physical principles of electron microscopy: An introduction to TEM, SEM, and AEM*; Springer US: 2005.
- [40] Jensen, W. Interpreting Images from Scanning Electron Microscopy - Deringer Ney, <https://deringerney.com/interpreting-images-from-scanning-electron-microscopy/>, 2022.
- [41] Rasband, W. S. ImageJ, 2018.
- [42] Stephenson, D. Example 2: Binomial distribution, <https://empslocal.ex.ac.uk/people/staff/dbs202/cat/courses/MT37C/course/node43.html>, 2005.
- [43] Oda, B., *Introducción al Análisis Gráfico de Datos Experimentales*, 3.^a ed.; UNAM, Facultad de Ciencias: 2017.
- [44] 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>.
- [45] Büyükkılıç, O. Manufacturing and characterization of perovskite thin films using novel methods. **2020**.
- [46] 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.
- [47] Pekola, J. Superconducting Devices. *Encyclopedia of Physical Science and Technology* **2003**, 219-234.
- [48] Kirtley, J. R. y Wikswo, J. P. SCANNING SQUID MICROSCOPY. *Annual Review of Materials Science* **1999**, *29*, 117-148.
- [49] Marcon, P. y Ostanina, K. Overview of Methods for Magnetic Susceptibility Measurement. *Progress In Electromagnetics Research Symposium Proceedings* **2012**, 420-424.
- [50] 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.
- [51] 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>.

- [52] Baheti, V.; Abbasi, R. y Miltky, 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.
- [53] Banerjee, S. y Joens, C. J. Debinding and sintering of metal injection molding (MIM) components. *Handbook of Metal Injection Molding* **2019**, 129-171.
- [54] 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.
- [55] Room temperature dual ferroic behaviour of ball mill synthesized NdFeO₃ orthoferrite. *Journal of Applied Physics* **2016**, *120*, 34101.
- [56] Erklaert, R. Feststofffraktion // Porosität // Porosity // Solid fraction - Solids Development, <https://www.solids-development.com/en/feststofffraktion-porositaet-porosity-solid-fraction/>, 2024.
- [57] NdFeO₃ mp-1180433, <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-1180433>.
- [58] SmFeO₃ mp-20243, <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-20243>.
- [59] Streltsov, V. A. e Ishizawa, N. Synchrotron X-ray study of the electron density in RFeO₃ (R = Nd, Dy). *urn:issn:0108-7681* **1999**, *55*, 1-7.
- [60] Sangaletti, L.; Depero, L. E.; Allieri, B.; Nunziante, P. y Traversa, E. An X-ray study of the trimetallic LaxSm_{1-x}FeO₃ orthoferrites. *Journal of the European Ceramic Society* **2001**, *21*, 719-726.
- [61] Beall, G.; Milligan, W.; Dillin, D.; Williams, R. y McCoy, J. Refinement of neodymium trihydroxide. *Structural Science* **1976**, *32*, 2227-2229.
- [62] Patrat, G.; De Bergevin, F.; Pernet, M. y Joubert, J. Structure locale de δ -FeOOH. *Structural Science* **1983**, *39*, 165-170.
- [63] Zachariasen, W. Die Kristallstruktur der A-Modifikation von den Sesquioxiden der seltenen Erdmetalle.(La₂O₃ Ce₂O₃, Pr₂O₃, Nd₂O₃). *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie* **1926**, *123*, 134-150.
- [64] Jørgensen, J.-E.; Mosegaard, L.; Thomsen, L. E.; Jensen, T. R. y Hanson, J. C. Formation of γ -Fe₂O₃ nanoparticles and vacancy ordering: An in situ X-ray powder diffraction study. *Journal of Solid State Chemistry* **2007**, *180*, 180-185.
- [65] Jette, E. R. y Foote, F. An X-Ray Study of the Wüstite (FeO) Solid Solutions. *The Journal of Chemical Physics* **1933**, *1*, 29-36.
- [66] Beall, G.; Milligan, W. t. y Wolcott, H. A. Structural trends in the lanthanide trihydroxides. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1977**, *39*, 65-70.
- [67] Forening, N. G., *Norsk Geologisk Tidsskrift*; Universitetsforlaget.: 1927; vol. 9.
- [68] Ellinger, F. y Zachariasen, W. The crystal structure of samarium metal and of samarium monoxide1. *Journal of the American Chemical Society* **1953**, *75*, 5650-5652.

A Anexos

A.1. Refinamientos Rietveld

A.2. Curvas P-E a diferentes voltajes