UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS DE
TELECOMUNICACIÓN

**LÁMINAS DELGADAS DE MATERIALES MULTIFERROICOS
BASADOS EN BiFeO_3 PROCESADAS EN MEDIO ACUOSO**

TESIS DOCTORAL

CARLOS GUMIEL VINDEL

Licenciado en Ciencias Químicas

2018

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID

Departamento de Electrónica Física

**Escuela Técnica Superior de Ingenieros de
Telecomunicación**

TESIS DOCTORAL

**LÁMINAS DELGADAS DE MATERIALES MULTIFERROICOS
BASADOS EN BiFeO_3 PROCESADAS EN MEDIO ACUOSO**

AUTOR **Carlos Gumiel Vindel**
Licenciado en Ciencias Químicas

DIRECTORES **Marco Peiteado López**
Doctor en Ciencias Químicas
Teresa Jardiel Rivas
Doctora en Ciencias Químicas

2018

**Tribunal nombrado por el Magfco. y Excmo. Sr Rector de la Universidad
Politécnica de Madrid.**

PRESIDENTE:

VOCALES:

SECRETARIO:

SUPLENTE:

Realizado el acto de defensa y lectura de la tesis en Madrid,

El día__de____de 2018

Calificación:

EL PRESIDENTE

LOS VOCALES

EL SECRETARIO

A mi madre, a Esther.
Siempre al pie del cañón...

“Nunca... Nunca... Nunca te rindas.” Winston Churchill

“Busco mil formas de recuperar el tiempo perdido en el cuarto compás”. Pablo Gumiel Campos

Agradecimientos

Son muchas las personas que durante el desarrollo y la elaboración de la tesis han contribuido aportando sus ideas, su esfuerzo, sus medios y lo que es más importante, su apoyo. A todas ellas les transmito mi sincero agradecimiento.

A los Doctores Marco Peiteado y Teresa Jardiel. Por apostar por mí desde el principio. Por todo lo que me han enseñado. Por sus consejos, sus ideas y por su esfuerzo para lograr los objetivos marcados. Porque con ellos he aprendido a disfrutar incluso trabajando duro. Por hacerme también reír y disfrutar de tan buenos momentos más allá de toda relación laboral.

Al Doctor Amador Caballero. Por sus conocimientos. Su tremendo esfuerzo cuando más se le necesitaba. Por la ayuda proporcionada. Por mantener el barco a flote en los momentos que parecía destinado a hundirse.

A las profesoras Marlies Van Bael y An Hardy. Por acogerme tres meses en la facultad de ciencias de la Universidad de Hasselt (Bélgica). Por proporcionarme todos los medios necesarios y sus conocimientos en el procesamiento de láminas delgadas por un método acuoso.

A los Doctores Ricardo Jiménez y Lourdes Calzada, del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM-CSIC). Por enseñarme el proceso completo para medir el ciclo de histéresis ferroeléctrico en lámina delgada y por toda la información y ayuda que me han transmitido. A los Doctores Mar García y Federico Mompean, también del ICMM-CSIC, por las medidas magnéticas de dichas láminas.

A Federico Cebollada, Coral Duro y Jose de Frutos, del departamento de Electrónica Física de la ETSI de Telecomunicación. Por múltiples motivos como su desinteresada ayuda con trámites administrativos o los cafés en ratos de descanso y desconexión. Por su ayuda a la hora de impartir clase en el laboratorio de Física general. A Unai Urdiroz, por las medidas magnéticas realizadas sobre muestras en volumen y por los buenos ratos compartidos. A Laura Barrutia, por la inmensa ayuda prestada y todos los consejos en los momentos finales de la tesis.

A mis compañeros David González y Mara Bernardo. Por su inestimable ayuda cada vez que la necesitaba. Por aportar sus conocimientos y sus ideas al desarrollo de este trabajo. A Mónica Rodríguez e Isabel Salmean. Por echar una mano cada vez que la he necesitado, especialmente en los momentos finales de la tesis.

Un especial agradecimiento a Pablo Gil. Porque sin él no hubiera sido posible avanzar tan rápido. Por ser mi mano derecha. Por ser un buen amigo.

Al personal del Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV-CSIC) que en algún momento contribuyeron al desarrollo de este trabajo. A mis compañeros del departamento de electrocerámica con quienes he compartido el día a día y han sufrido el estrés que he pregonado durante los meses finales de la elaboración de la tesis. De nuevo a David,

Mara, Mónica, Isa y Pablo. Pero también a Juli (con quién tanto he reído hasta altas horas en el ICV), Esther, Isma, Blanca, Carlitos, Alberto, Carmen, Victor, Patricia, Eva, Jesús, Adrián, Fer, Pilar, Rocío, Manu y Adolfo.

A los que fueron mis compañeros durante la estancia realizada en la Universidad de Hasselt. A Thomas, Wouter, Gilles, Dries, Bjorn, Alexander, Ken, Giulia, Marteen, Fulya y Boaz. Porque solo gracias a ellos el trabajo salió adelante, pero especialmente, por hacerme sentir como en casa estando tan lejos. Siempre recordaré con mucho cariño los 3 meses que compartimos allí. A Helga, fundamental para mí aquellos días.

A todos mis amigos, importantísimos para mí, que me han aguantado en los momentos más difíciles y me han hecho desconectar cuando más necesario era.

A mis químicos, “los sulfúricos” Samu, Alvaro y Sergio, y por supuesto a Cris, María y Esther. Con quienes mantengo una fuerte amistad y a quienes debo tantos momentos inolvidables de penas y alegrías. A Santi, Cesar y Calvo, por ser esos buenos amigos con quién tantas aventuras he vivido. A “mis inestables” Frodo, Carlitos, Jou y ambos Manus. Por dar a mi vida la nota de música y el toque de ritmo que a veces tanto necesita. Porque algunas de las mejores experiencias las he vivido con todos ellos.

A Pablo Gumiel “Herman”. Porque no todos los proyectos están relacionados con el trabajo, la ciencia o la historia del arte. Porque no todos los proyectos que empiezan terminan. Por todo lo que me une a él. Porque solo él convierte en poesía el asfalto.

A mis queridos amigos de toda la vida. A Nacho, Ana, Alex, Sepu, Cris, Insausti, Kike, Chaman, Acedo, Borja y Mone. Por todo lo que hemos vivido, tantos años juntos y tantas cosas que nos han pasado. Por la fuerte amistad que nos une y que no se romperá. A Willy, mi hermano del norte. Por tantos años juntos, tanto vivido y compartido.

A mi queridísima familia. Siempre pendientes de mis asuntos, de mi felicidad.

A Laura, mi hermana, con quien tan unido siempre he estado y tantas veces me ha apoyado y respaldado. Por lo importante que es para mí. Por la familia que nos ha regalado: Alberto y Alba, mi pequeña debilidad.

A mi padre y a Mónica. Por todas las cosas fascinantes que he aprendido de ellos.

A Miguel Ángel. Por siempre estar ahí incluso mediando 350 Km. Por siempre estar al tanto de todo cuanto me ocurre. Por interesarse por todo. Por no fallarme nunca.

A mi madre. Porque tantos años de esfuerzo, de ilusión, de empeño y dedicación han contribuido a que hoy yo sea la persona que soy. Por enseñarme a no rendirme. Por no dar nunca nada por perdido. Por buscar siempre la solución. Por ser un modelo a seguir.

A Esther. Porque nada de todo esto hubiera sido posible sin ti. Por lo que me ayudas, por lo que me enseñas, por lo que me sufres y por todo lo que me haces sonreír. Porque me demuestras cada día que juntos formamos el mejor equipo. Por estar a mi lado. Por apoyarme y aconsejarme. Porque siempre confiaste en mí. Porque contigo soy feliz.

Esta tesis doctoral ha sido realizada en la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Telecomunicación (Universidad Politécnica de Madrid) bajo el marco del proyecto I+D del plan nacional MAT2013-40722-R, con título “Procesamiento Sostenible de Nanoarquitecturas Complejas basadas en Óxidos” (SCOBA) y gracias a la concesión de la ayuda para contratos predoctorales para la formación de doctores (BES-2014-067779) del Ministerio de Economía y Competitividad.

ÍNDICE GENERAL

<u>ÍNDICE DE FIGURAS</u>	VII
<u>ÍNDICE DE TABLAS</u>	XIX
<u>RESUMEN</u>	I
<u>ABSTRACT</u>	IX
1. <u>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN</u>	1
1.1 Materiales multiferroicos	2
1.2 BiFeO ₃ : multiferroico monofásico a temperatura ambiente	5
1.2.1 Estructura cristalina del BiFeO ₃	6
1.2.2 Síntesis del BiFeO ₃ : metaestabilidad de la fase perovskita	9
1.2.3 Respuesta funcional (multiferroica) del BiFeO ₃	15
1.3 Sistema BiFeO ₃ dopado	21
1.3.1 Dopado con Ti ⁴⁺	21
1.3.2 Dopado con tierras raras: Sm ³⁺ y Nd ³⁺	24
1.4 BiFeO ₃ en forma de lámina delgada	29
1.4.1 Métodos de deposición a partir de vapor o plasma	32
1.4.2 Métodos de deposición a partir de disoluciones	39

2. <u>CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</u>	49
2.1 Preparación de los materiales	50
2.2 Técnicas y métodos de caracterización	51
2.2.1 Caracterización estructural y microestructural	51
2.2.1.1 Medida del tamaño de partícula: Laser-Coulter	51
2.2.1.2 Análisis Termogravimétrico-Termodiferencial	51
2.2.1.3 Medida de la densidad	52
2.2.1.4 Espectrometría de emisión de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)	52
2.2.1.5 Difracción de rayos X	53
2.2.1.5.1 Difracción de rayos X con barrido Θ - 2Θ	54
2.2.1.5.2 Difracción de rayos X en ángulo de incidencia rasante	54
2.2.1.5.3 Preparación de muestras en volumen para su análisis por DRX	54
2.2.1.5.4 Cálculo de los parámetros de red por el método de LeBail	56
2.2.1.6 Microscopía electrónica de barrido	56
2.2.1.6.1 Análisis por EDS	57
2.2.1.6.2 Preparación de muestras en polvo	57
2.2.1.6.3 Preparación de materiales densos en volumen	58
2.2.1.6.4 Preparación de láminas delgadas	58
2.2.2 Caracterización funcional	59
2.2.2.1 Medidas eléctricas en materiales en volumen	59
2.2.2.1.1 Espectroscopía de impedancia compleja: Caracterización de la conductividad eléctrica en a. c.	59
2.2.2.1.2 Medida de la conductividad d. c.	63

2.2.2.1.3	Medidas de histéresis ferroeléctrica	63
2.2.2.1.4	Medidas piezoeléctricas	63
2.2.2.1.5	Preparación de muestras sinterizadas en volumen	65
2.2.2.2	Medidas eléctricas en láminas delgadas	66
2.2.2.2.1	Medidas de histéresis ferroeléctrica	66
2.2.2.2.2	Preparación de muestras en forma de lámina delgada	66
2.2.2.3	Medidas magnéticas para materiales en volumen y láminas delgadas	67
2.2.2.3.1	Magnetometría de muestra vibrante (VSM)	67
2.2.2.3.2	Magnetometría SQUID	68
3.	<u>CAPÍTULO 3. ESTUDIO DE LOS MATERIALES CANDIDATO EN VOLUMEN: SISTEMA BiFeO₃ DOPADO PREPARADO POR ESTADO SÓLIDO</u>	
	<u>SÓLIDO</u>	69
3.1	Introducción	70
3.2	Síntesis de BiFeO ₃ dopado con RE ³⁺ (RE = Sm o Nd) y codopado con RE ³⁺ y Ti ⁴⁺ por estado sólido	72
3.3	Sínterización de los materiales de BiFeO ₃ dopado con RE ³⁺ (RE = Sm o Nd) y codopado con RE ³⁺ y Ti ⁴⁺	81
3.4	Caracterización estructural y microestructural de los materiales densos en volumen	85
3.5	Caracterización eléctrica de los materiales mediante Espectroscopía de Impedancia Compleja	101

3.6	Análisis de la respuesta Ferroeléctrica-Piezoeléctrica	110
3.7	Análisis de la respuesta magnética	114
3.8	Conclusiones	120
4.	<u>CAPÍTULO 4. ESTUDIO DE LOS MATERIALES CANDIDATO EN VOLUMEN: APLICACIÓN DE UN MÉTODO ALTERNATIVO DE SÍNTESIS POR MODIFICACIÓN SUPERFICIAL</u>	123
4.1	Introducción	124
4.2	Síntesis de materiales basados en BiFeO_3 dopado con RE^{3+} (RE = Sm o Nd) y Ti^{4+} por modificación superficial	124
4.3	Sinterización de los materiales basados en BiFeO_3 dopado con RE^{3+} (RE = Sm o Nd) y Ti^{4+} por modificación superficial	128
4.4	Caracterización estructural y microestructural de los materiales densos y en volumen	130
4.5	Caracterización eléctrica de los materiales mediante Espectroscopía de Impedancia Compleja	140
4.6	Análisis de la respuesta Ferroeléctrica-Piezoeléctrica	145
4.7	Análisis de la respuesta magnética	150
4.8	Conclusiones	152

5. <u>CAPÍTULO 5. MATERIALES EN FORMA DE LÁMINA DELGADA:</u>	
<u>PROCESAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y</u>	
<u>MICROESTRUCTURAL DE LÁMINAS DELGADAS BASADAS</u>	
<u>EN BiFeO₃</u>	155
5.1 Introducción	156
5.2 Preparación de las disoluciones monometálicas precursoras	157
5.2.1 Obtención de las disoluciones monometálicas de Bi ³⁺ y de Fe ³⁺	158
5.2.2 Obtención de las disoluciones monometálicas De RE ³⁺ (RE = Sm, Nd)	160
5.2.3 Obtención de la disolución monometálica de Ti ⁴⁺	161
5.3 Determinación de la concentración exacta de cada disolución por ICP-OES	163
5.4 Combinación de las disoluciones monometálicas para la obtención de las disoluciones multimetálicas precursoras de las láminas	166
5.5 Obtención de láminas delgadas basadas en BiFeO ₃ por <i>spin-coating</i> y su posterior consolidación	169
5.6 Caracterización estructural y microestructural de las láminas delgadas obtenidas basadas en BiFeO ₃ .	175
5.6.1 Láminas obtenidas con 5 capas depositadas	176
5.6.2 Láminas obtenidas con 8 capas depositadas	181
5.7 Conclusiones	190

6. <u>CAPÍTULO 6. CARACTERIZACIÓN DE LA RESPUESTA</u>	
<u>MULTIFERROICA DE LAS LÁMINAS DELGADAS</u>	
<u>BASADAS EN BiFeO₃</u>	191
6.1 Medidas eléctricas de las láminas	192
6.1.1 Introducción	192
6.1.2 Procedimiento experimental	192
6.1.2.1 Equipo de medida	192
6.1.2.2 Procedimiento de medida	195
6.1.3 Ciclos de histéresis y ciclos de corriente de conmutación	202
6.2 Medidas magnéticas de las láminas	210
6.2.1 Introducción	210
6.2.2 Procedimiento experimental	211
6.2.2.1 Equipo de medida	211
6.2.2.2 Procedimiento de medida	212
6.2.3 Ciclos de histéresis ferromagnética M(H)	213
6.3 Conclusiones	217
 <u>CONCLUSIONES GENERALES DE LA TESIS</u>	219
 <u>GENERAL CONCLUSIONS OF THE THESIS</u>	225
 <u>BIBLIOGRAFÍA</u>	231

Índice de Figuras

Capítulo 1

1.1. Estructura de la celda unidad romboédrica R3c del BiFeO_3 . Las flechas azules indican la rotación de los octaedros de oxígeno. Figura adaptada de la ref. [22].

1.2. (a) Estructura cristalina del BiFeO_3 mostrando la polarización eléctrica a lo largo de la dirección [111] de la celda romboédrica, (b) Estructura magnética del BiFeO_3 mostrando el anti-ferromagnetismo de tipo G y la formación del ferromagnetismo débil debido al canteo de los espines. Figuras adaptadas de las ref. [26] y ref. [1], respectivamente.

1.3. Diagramas de fases pseudoternarios del sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y una impureza AOx en función de si la impureza se incorpora en (a) la fase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ o en (b) la fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Figura adaptada de la ref. [38].

1.4. Esquema del mecanismo de reacción propuesto por Bernardo *et al.* para la formación de la fase de BiFeO_3 . Figura adaptada de la ref. [45].

1.5. Ciclos de histéresis obtenidos en cerámicas de BiFeO_3 en volumen preparadas a partir del método de “sinterización rápida en fase líquida”. Figura adaptada del trabajo de Pradhan *et al.* [42].

1.6. (a) Ciclo de histéresis correspondiente a láminas delgadas epitaxiales de BiFeO_3 y (b) ciclo correspondiente a BiFeO_3 en volumen por el método de sinterización rápida en fase líquida. Figuras adaptadas de los trabajos de Wang *et al.* (ref. [11]) y Zang *et al.* (ref. [83]), respectivamente.

1.7. Correlación entre la magnetización y el radio iónico de determinados dopantes en posición A. Figura adaptada del trabajo de Khomchenko *et al.* (Ref. [102]).

1.8. Imágenes HRTEM de un grano de BiFeO_3 dopado con Ti^{4+} que evidencian la mayor presencia del dopante en el borde de grano que en el interior. Figura adaptada de la ref. [128].

1.9. Diagrama esquemático de la microestructura y de la nanoestructura que se observa en un material de $\text{BiFe}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ donde se señala la mayor presencia de Ti^{4+} en los bordes de los nanogranos. Figura adaptada del trabajo de Bernardo *et al.* (ref. [128]).

1.10. (a) Curvas de magnetización a 4 K y 300 K para el BiFeO_3 sin dopar y (b) para el BiFeO_3 dopado con Ti^{4+} . Figura adaptada de la (ref. [128]).

1.11. Representación esquemática adaptada del trabajo de Arnold (ref. [71]) de las transiciones de fases que experimenta el BiFeO_3 dopado con tierras raras a medida que aumenta el contenido de éstas.

1.12. (a) Porcentaje en peso de las fases R3c, Pbam y Pbnm en función de la composición de Sm^{3+} incorporado y (b-d) difractogramas de rayos X comprendidos entre 31° y 33.5° que reflejan la variación de las fases en función de la composición de Sm^{3+} incorporado. Figura adaptada de la ref. [136].

1.13. (a) Representación de la constante dieléctrica y pérdidas a 1 MHz, (b) representación del coeficiente piezoeléctrico d_{33} determinado por PFM (*Piezoresponse Force Microscopy*) y (c) ciclos de histéresis P-E a 25 kHz de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x)\text{FeO}_3$ en función de la composición de Sm^{3+} . Figura adaptada de la ref. [72].

1.14. Representación esquemática del mecanismo que tiene lugar durante la formación de una lámina delgada por *sputtering*.

1.15. Micrografías FESEM adaptadas del trabajo de Rojas *et al.* (ref. [163]) de la superficie y el corte transversal de láminas de BiFeO_3 dopadas con bario y níquel obtenidas a una presión de (a, c) $1,8 \cdot 10^{-2}$ Torr y (b, d) $3,6 \cdot 10^{-2}$ Torr.

1.16. Esquema adaptado del la ref. [177] con los pasos a seguir en el método de deposición a partir de disolución para la obtención de láminas delgadas.

1.17. Micrografía FESEM adaptada del trabajo de Fruth *et al.* (ref. [188]) de una lámina de BiFeO_3 obtenida por sol-gel+*dip-coating* usando alcohol de polivinilo como agente quelante.

1.18. Representación de un proceso de *spin-coating* para la deposición de la disolución precursora.

1.19. Micrografías FESEM de láminas de 3 capas de BiFeO_3 adaptadas del trabajo de Pavlovic *et al.* (ref. [144]) tratadas a (a) 600°C , (b) 650°C y (c) 700°C durante una hora.

1.20. Imágenes SEM de superficie de láminas de BiFeO_3 formadas con (a) una, (b) seis y (c) ocho deposiciones; así como imágenes SEM del corte transversal de láminas de BiFeO_3 formadas con (d) seis y (e) ocho deposiciones. Finalmente se muestra una imagen SEM (f) que corresponde al sustrato de $\text{Pt/TiO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$. Todas las muestras tratadas a 700°C durante una hora. Figura adaptada de la ref. [144].

Capítulo 2

2.1. Difractogramas de rayos X de una muestra de BiFeO_3 realizado de distintos modos: (a) en la superficie intacta después de la sinterización y (b) en la muestra en polvo obtenido por la molturación de la pastilla. Se identifica la fase de BiFeO_3 con rombos rojos, la fase de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ con cuadrados azules y la de $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ con un triángulo verde. Figura adaptada de la ref. [209].

2.2. Corte transversal de las láminas delgadas para el estudio de la superficie y de la sección transversal de la misma.

2.3. Diagrama de impedancias para un dieléctrico ideal.

2.4. Diagrama de impedancias para un dieléctrico con una distribución de tiempos de relajación.

Capítulo 3

3.1. Diagrama de flujo que describe la síntesis del polvo cerámico de partida por el método de estado sólido.

3.2. Difractogramas de rayos X de las muestras en polvo de (a) SmBFO , (b) NdBFO , (c) SmTiBFO y (d) NdTiBFO , sintetizadas a 800°C durante 2 horas.

3.3. Comparación entre los difractogramas de rayos X correspondientes a SmBFO obtenidos a 800°C y 850°C durante 2 horas. En el difractograma obtenido a 850°C se ha señalado la ausencia de la fase secundaria SmFeO_3 .

3.4. Comparación entre los difractogramas de rayos X correspondientes a SmTiBFO obtenidos a 800°C , 850°C y 900°C durante 2 horas. En el difractograma obtenido a 900°C se ha señalado la ausencia de las fases secundarias SmFeO_3 y $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$.

3.5. Comparación entre los difractogramas de rayos X correspondientes a NdTiBFO obtenidos a 800°C y 900°C durante 2 horas. En el difractograma obtenido a 900°C se ha señalado la ausencia de silenita y de la fase secundaria NdFeO_3 .

3.6. Difractograma de rayos X y su refinamiento por el método de LeBail para la muestra de SmBFO obtenida por estado sólido y calcinada a 800°C durante 2 horas.

3.7. Difractograma de rayos X y su refinamiento por el método de LeBail para la muestra de NdBFO obtenida por estado sólido y calcinada a 800°C durante 2 horas.

- 3.8.** Difractograma de rayos X y su refinamiento por el método de LeBail para la muestra de SmTiBFO obtenida por estado sólido y calcinada a 800 °C durante 2 horas.
- 3.9.** Difractograma de rayos X y su refinamiento por el método de LeBail para la muestra de NdTiBFO obtenida por estado sólido y calcinada a 800 °C durante 2 horas.
- 3.10.** Diagrama de flujo que describe el proceso de sinterización del polvo cerámico sintetizado (Fig. 3.1) para dar lugar a materiales consolidados.
- 3.11.** Análisis termogravimétricos de pastillas de (a) SmBFO y (b) SmTiBFO antes de sinterizar.
- 3.12.** Difractograma de rayos X y su refinamiento por el método de LeBail para la muestra de SmBFO sinterizada a 925 °C durante 4 horas. Todos los máximos de difracción observados corresponden con la fase romboédrica del BiFeO₃.
- 3.13.** Difractograma de rayos X y su refinamiento por el método de LeBail para la muestra de SmTiBFO sinterizada a 925 °C durante 8 horas. Todos los máximos de difracción observados corresponden con la fase romboédrica del BiFeO₃.
- 3.14.** Difractograma de rayos X del NdBFO sinterizado a 925 °C durante 4 horas. En el interior de la figura se muestra un máximo correspondiente a la fase R3c y otro a la fase Pbam del BiFeO₃ con los que se han calculado los porcentajes de cada fase de forma semicuantitativa.
- 3.15.** Difractograma de rayos X y su refinamiento por el método de LeBail para la muestra de NdBFO sinterizada a 925 °C durante 4 horas. Refinamiento llevado a cabo únicamente para la fase R3c (ver explicación en el texto).
- 3.16.** Difractograma de rayos X del NdTiBFO sinterizado a 925 °C durante 8 horas. En el interior de la figura se muestra un máximo correspondiente a la fase R3c y otro a la fase Pbam del BiFeO₃ con los que se han calculado los porcentajes de cada fase de forma semicuantitativa.
- 3.17.** Difractograma de rayos X y su refinamiento por el método de LeBail para la muestra de NdTiBFO sinterizada a 925 °C durante 8 horas. Refinamiento llevado a cabo únicamente para la fase R3c (ver explicación en el texto).
- 3.18.** Representación esquemática de la evolución que experimentan en el diagrama de fases las muestras dopadas con un 12 % de Sm³⁺ y las muestras dopadas con un 15 % de Nd³⁺ durante los procesos térmicos de síntesis y sinterización.
- 3.19.** Comparación entre los difractogramas de rayos X comprendidos entre $2\theta = 30.5^\circ$ y $2\theta = 33.5^\circ$ de (a) las muestras dopadas con Sm³⁺ y las muestras de referencia y de (b) las muestras dopadas con Nd³⁺ y las muestras de referencia.
- 3.20.** Micrografías FESEM tomadas del corte transversal realizado sobre la muestra de SmBFO sinterizada a 925 °C durante 4 horas.

- 3.21.** Micrografías FESEM tomadas sobre la muestra de SmTiBFO sinterizada a 925 °C durante 8 horas y atacada químicamente.
- 3.22.** Análisis EDS de la muestra de BiFeO₃ dopada con Sm³⁺ y Ti⁴⁺ sinterizada a 925 °C durante 8 horas.
- 3.23.** Micrografías FESEM tomadas sobre la muestra de NdBFO sinterizada a 925 °C durante 4 horas atacada químicamente.
- 3.24.** Micrografías FESEM tomadas sobre la muestra de NdTiBFO sinterizada a 925 °C durante 8 horas y atacada químicamente.
- 3.25.** Análisis EDS de la muestra de NdTiBFO sinterizada a 925 °C durante 8 horas.
- 3.26.** Diagrama de Nyquist ajustado a dos circuitos RC paralelos para las muestras (a) SmBFO y (b) SmTiBFO medidas a 325 °C entre 0.1 KHz y 10 MHz.
- 3.27.** Dependencia de la conductividad frente a la temperatura en el interior de grano de las muestras de SmBFO, SmTiBFO, TiBFO y BFO.
- 3.28.** Dependencia de la conductividad frente a la temperatura en el borde de grano de las muestras de SmBFO, SmTiBFO, TiBFO y BFO.
- 3.29.** Diagrama de Nyquist ajustado a dos circuitos RC paralelos para las muestras (a) NdBFO y (b) NdTiBFO medidas a 325 °C entre 0.1 KHz y 10 MHz.
- 3.30.** Dependencia de la conductividad frente a la temperatura en el interior de grano de las muestras de NdBFO, NdTiBFO, TiBFO y BFO.
- 3.31.** Dependencia de la conductividad frente a la temperatura en el borde de grano de las muestras de NdBFO, NdTiBFO, TiBFO y BFO.
- 3.32.** Dependencia de la conductividad frente a la temperatura en el interior de grano de las muestras de SmBFO, SmTiBFO, NdBFO y NdTiBFO.
- 3.33.** Dependencia de la conductividad frente a la temperatura en el borde de grano de las muestras de SmBFO, SmTiBFO, NdBFO y NdTiBFO.
- 3.34.** Densidad de corriente en función del campo eléctrico aplicado para todos los materiales medidos bajo un campo de entre 20 y 200 V.
- 3.35.** Ciclos de histéresis ferroeléctrica para (a y c) SmTiBFO y (b y d) NdTiBFO.
- 3.36.** Comparación entre los ciclos de histéresis ferroeléctrica proporcionados por las muestras de NdTiBFO (en color negro) y de SmTiBFO (en color rojo).
- 3.37.** Medida de los coeficientes piezoeléctricos (a) d_{31} y (b) d_{33} de la muestra NdTiBFO.

3.38. Ciclos de histéresis ferromagnética obtenidos para las muestras de BFO, SmBFO y SmTiBFO.

3.39. Ciclos de histéresis ferromagnética obtenidos para las muestras de BFO, SmBFO, SmTiBFO y TiBFO.

3.40. Ciclos de histéresis ferromagnética obtenidos para las muestras de BFO, NdBFO y NdTiBFO.

3.41. Ciclos de histéresis ferromagnética obtenidos para las muestras de BFO, NdBFO, NdTiBFO y TiBFO.

3.42. Ciclos de histéresis ferromagnética obtenidos para SmBFO y NdBFO.

3.43. Ciclos de histéresis ferromagnética proporcionados por SmTiBFO y NdBFO.

Capítulo 4

4.1. Diagrama de flujo que resume el proceso de síntesis por modificación superficial.

4.2. (a) Micrografía FESEM del polvo de BiFeO_3 dopado con Sm^{3+} calcinado a 800 °C durante 2 horas, al que se ha incorporado posteriormente isopropóxido de titanio por modificación superficial, seguido de un secado a 60 °C y un tamizado por 100 μm , (b) agregados que contiene el polvo, formados durante el proceso de síntesis a 800 °C y (c) película fina de isopropóxido de titanio, señalada con flechas en la figura, que impregna la superficie de los granos, agregados y aglomerados del material.

4.3. (a) Micrografía FESEM mostrando un aglomerado de partículas e incluso agregados (como el que se señala en color azul sobre la figura) de la muestra de BiFeO_3 dopado con Sm^{3+} a la que se ha adicionado isopropóxido de titanio por modificación superficial y (b) espectro EDS obtenido de la región resaltada en rojo sobre la micrografía.

4.4. Análisis termogravimétrico llevado a cabo hasta 1000 °C de la muestra de SmTiBFOMs en verde.

4.5. Difractograma de rayos X y su refinamiento por el método de Le Bail para la muestra de SmTiBFOMs sinterizada a 1000 °C durante 2 horas. Todos los máximos de difracción observados se asocian a la fase R3c del BiFeO_3 .

4.6. Difractograma de rayos X correspondiente a la muestra de NdTiBFOMs sinterizada a 1000 °C durante 2 horas. En el interior de la figura se muestra un máximo correspondiente a la fase R3c y otro a la fase Pbam del BiFeO_3 con los que se han calculado los porcentajes de cada fase de forma semicuantitativa.

- 4.7.** Difractograma de rayos X y su refinamiento por el método de Le Bail para la muestra de NdTiBFOMs sinterizada a 1000 °C durante 2 horas. Refinamiento llevado a cabo únicamente para la fase R3c (ver explicación en capítulo 3).
- 4.8.** (a) y (b) Micrografías FESEM de la muestra SmTiBFOMs y análisis EDS realizados en (c) una zona donde se distinguen granos de tamaño submicrónico y (d) en el interior de un grano de tamaño superior a los 5 µm.
- 4.9.** Comparación entre las micrografías FESEM de la muestra de (a) SmTiBFO (obtenida por estado sólido) y (b) SmTiBFOMs (obtenida por modificación superficial).
- 4.10.** (a) y (b) Micrografías FESEM de la muestra NdTiBFOMs y análisis EDS realizados en (c) una zona donde se distinguen granos de tamaño submicrónico y (d) en el interior de un grano de gran tamaño.
- 4.11.** Comparación entre las micrografías FESEM de la muestra de (a) NdTiBFO y (b) NdTiBFOMs.
- 4.12.** Representación gráfica del proceso de sinterización en las muestras en las que el Ti^{4+} se incorpora por modificación superficial sobre los granos de $BiFeO_3$ previamente formados, dando lugar a una microestructura heterogénea.
- 4.13.** Dependencia de la conductividad con la temperatura en el interior de grano de la muestra de SmBFO en negro, de SmTiBFO en rojo y de SmTiBFOMs en verde.
- 4.14.** Dependencia de la conductividad con la temperatura en el borde de grano de la muestra de SmBFO en negro, de SmTiBFO en rojo y de SmTiBFOMs en verde.
- 4.15.** Dependencia de la conductividad con la temperatura en el interior de grano de la muestra de NdBFO en negro, de NdTiBFO en rojo y de NdTiBFOMs en verde.
- 4.16.** Dependencia de la conductividad con la temperatura en el borde de grano de la muestra de NdBFO en negro, de NdTiBFO en rojo y de NdTiBFOMs en verde.
- 4.17.** Diagrama de Nyquist ajustado a dos circuitos RC paralelos para las muestras (a) SmTiBFO y (b) SmTiBFOMs medidas a 325 °C entre 0.1 KHz y 10 MHz.
- 4.18.** Ciclos de histéresis ferroeléctrica para el SmTiBFOMs y para el NdTiBFOMs.
- 4.19.** Comparación entre los ciclos de histéresis ferroeléctrica para el SmTiBFO en color negro y para SmTiBFOMs en color rojo.
- 4.20.** Ciclos de histéresis ferroeléctrica para el NdTiBFO en color negro y para el NdTiBFOMs en color rojo.
- 4.21.** Medida del coeficiente piezoeléctrico d_{31} del $BiFeO_3$ dopado con Nd^{3+} y Ti^{4+} por modificación superficial.

4.22. Medida de los coeficientes piezoeléctricos (a) d_{31} y (b) d_{33} de la muestra SmTiBFOms.

4.23. Ciclos de histéresis ferromagnética para el BiFeO₃ dopado con RE³⁺ (Sm en negro y Nd en rojo) y Ti⁴⁺ por modificación superficial.

4.24. Ciclos de histéresis ferromagnética de todas las muestras que contienen Sm³⁺ junto con la muestra de referencia sin dopar.

4.25. Ciclos de histéresis ferromagnética de todas las muestras que contienen Nd³⁺ junto con la muestra de referencia sin dopar.

Capítulo 5

5.1. Diagrama de flujo que resume el proceso de preparación de las láminas delgadas por el método sol-gel acuoso seguido de *spin-coating*.

5.2. Representación esquemática del proceso a seguir para la obtención de 100 ml de disolución acuosa de Bi³⁺ con una concentración 1.2 M.

5.3. Representación esquemática del proceso a seguir para la obtención de 100 ml de disolución acuosa de Fe³⁺ con una concentración 0.7 M.

5.4. Representación esquemática del proceso a seguir para la obtención de 40 ml de disolución acuosa de RE³⁺ con una concentración 0.5 M.

5.5. (a) Aspecto que presenta la disolución de Ti⁴⁺ tras la adición de la mezcla de ácido cítrico 3 M y peróxido de hidrógeno para formar el peroxocitrato de Ti(IV) y (b) la misma disolución neutralizada hasta pH básico tras la adición de gotas de NH₃ coincidiendo con la total disolución del complejo.

5.6. Representación esquemática del proceso a seguir para la obtención de 100 ml de disolución acuosa de Ti⁴⁺ con una concentración 0.1 M.

5.7. Diluciones sucesivas de una porción de la disolución que se desea medir. Se muestra a modo de ejemplo la dilución de la disolución de Bi³⁺, la cual se ha preparado esperando obtener una concentración de 250776 ppm y se diluye hasta una concentración de ~5 ppm medible en el ICP-OES.

5.8. Representación de las sucesivas diluciones de una disolución patrón determinada en HNO₃ (5%) para obtener a partir de ellas la recta de calibrado que se requiere en el análisis por ICP-OES.

5.9. Representación esquemática de las rutas a seguir para la obtención de cada una de las muestras laminares de BiFeO_3 dopado, co-dopado y sin dopar. El color de las flechas indica la manera en la que se debe combinar cada disolución monometálica para obtener las disoluciones multimetálicas precursoras de las láminas a obtener.

5.10. Equipo completo para el conformado de láminas delgadas por deposición química en disolución. De izquierda a derecha: *spin-coater* con la jeringuilla desde la que se dispensa la disolución multimetálica y las tres placas calefactoras que permiten realizar los tratamientos de secado. Una de las placas es también empleada para el tratamiento final de cristalización.

5.11. Análisis termogravimétrico realizado sobre la disolución multimetálica precursora de BiFeO_3 .

5.12. Esquema que muestra la configuración de las capas depositadas en forma de lámina delgada (en rojo) dejando libre una zona del sustrato para que pueda servir como electrodo inferior.

5.13. Diagrama de flujo que resume el proceso de obtención de láminas delgadas basadas en BiFeO_3 por *spin-coating*, a partir de una disolución multimetálica.

5.14. Difractogramas de rayos X correspondientes a la muestras de (a) BFO_5 , (b) SmBFO_5 , (c) NdBFO_5 , (d) TiBFO_5 , (e) SmTiBFO_5 y (f) NdTiBFO_5 (láminas tratadas a $600\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ h}$).

5.15. Micrografías FESEM de algunas de las láminas obtenidas tras depositar 5 capas de la disolución multimetálica correspondiente (muestras consolidadas térmicamente a $600\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ h}$). (a) Composición BFO_5 , (b) composición NdBFO_5 , (c) composición SmBFO_5 y d) composición SmTiBFO_5 .

5.16. Micrografías FESEM de la superficie de algunas de las láminas obtenidas depositando 5 capas de la disolución multimetálica correspondiente (muestras consolidadas a $600\text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}$). De izquierda a derecha, (a) composición NdTiBFO_5 , (b) composición BFO_5 y (c) composición SmBFO_5 .

5.17. Difractograma de rayos X en el rango 2Θ comprendido entre 45° y 48° correspondientes a las láminas (a) SmTiBFO_8 y (b) NdTiBFO_8 , realizados con distintos ángulos de incidencia rasante.

5.18. Difractogramas de rayos X observados entre $2\Theta = 31^\circ$ y $2\Theta = 34^\circ$ para las láminas de (a) TiBFO_8 , (b) SmTiBFO_8 y (c) NdTiBFO_8 , registrados con un ángulo rasante de 1° que muestran la deconvolución a los dos máximos correspondientes a la fase R3c que aparecen a esos ángulos.

5.19. Micrografías FESEM de algunas de las láminas obtenidas tras depositar 8 capas de la disolución multimetálica correspondiente (consolidadas a $600\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ h}$). (a) Composición NdTiBFO_8 , (b) composición BFO_8 y (c) composición SmBFO_8 .

5.20. Micrografías FESEM de la superficie de las láminas de composición SmTiBFO obtenidas tras depositar (a) 5 capas u (b) 8 capas de la disolución multimetálica correspondiente (muestras consolidadas a 600 °C/1 h).

5.21. Micrografías FESEM del (a, c, e) corte transversal y de (b, d, f) la superficie de las láminas de BFO8, SmBFO8 y NdBFO8 respectivamente. El espesor de cada lámina ha sido reflejado en las micrografías del corte transversal.

5.22. Micrografías FESEM del (a, c, e) corte transversal y de (b, d, f) la superficie de las láminas de TiBFO8, SmTiBFO8 y NdTiBFO8 respectivamente. El espesor de cada lámina ha sido reflejado en las micrografías del corte transversal.

5.23. Análisis EDS realizados sobre la lámina de (a) SmBFO8 tratada a 600 °C durante una hora y (b) SmTiBFO8 tratada con las mismas condiciones. En el interior de cada figura se muestra el lugar de la lámina sobre el que se realizó el análisis.

Capítulo 6

6.1. Esquema general de la instalación del equipo de medida de ciclos de histéresis ferroeléctricos. Figura adaptada de la ref. [238].

6.2. Esquema del dispositivo experimental para medir los ciclos de densidad de corriente. Figura adaptada de la ref. [238].

6.3. Dispositivos que conforman la instalación empleada en las medidas eléctricas de las láminas delgadas basadas en BiFeO₃.

6.4. (a) Lupa con dispositivo integrado que permite medir el diámetro de (b) los electrodos depositados. La flecha de color rojo de la primera imagen señala la lámina delgada y la flecha de la segunda imagen señala uno de los electrodos (circulares) depositados por *sputtering*.

6.5. Esquema del proceso de *mapping* de los electrodos depositados donde se va midiendo la capacidad y las pérdidas de cada electrodo uno a uno.

6.6. (a) Portamuestras en el que se introduce la lámina para realizar el *mapping* de los electrodos. Éste se sitúa bajo la lupa para facilitar la visualización de los electrodos depositados. (b) Lámina depositada en el portamuestras. Las flechas de color rojo señalan el contacto en el electrodo inferior y en el electrodo superior que se estuviera midiendo en ese momento. (c) Puente de medidas para medir la capacidad eléctrica y las pérdidas de cada electrodo depositado por *sputtering*.

6.7. *Mapping* de los electrodos llevado a cabo en la lámina de SmTiBFO8. Se ha reflejado sobre cada electrodo su valor de capacidad y/o resistencia y se han señalado en rojo los electrodos que han resultado aptos para la medida de los ciclos de histéresis.

6.8. (a) Portamuestras para la medida del ciclo de histéresis y del ciclo de corriente de conmutación y (b) lámina en su interior. La flecha de color rojo señala el hilo utilizado para hacer contacto con el electrodo sobre el que se va a realizar la medida.

6.9. Lámina con electrodos de oro depositados y el hilo haciendo contacto en uno de ellos. Las flechas azul y verde señalan la lámina y uno de los electrodos depositados, respectivamente.

6.10. Ciclo de corriente de conmutación obtenido a 4 V en el osciloscopio (señalado con flecha de color rojo) y el mismo ciclo en el programa de ordenador (señalado con flecha de color verde). El ciclo aún no refleja la conmutación.

6.11. Corriente de fuga en el ciclo de histéresis de la lámina de la composición SmTiBFO8 medido a 5 V a temperatura ambiente.

6.12. Ciclo de corriente de conmutación observado durante la medida de la muestra NdTiBFO8 a (a) 16 V y a (b) 19 V. Las flechas señalan la contribución de la conmutación.

6.13. Ciclo de histéresis experimental (en negro) de la lámina de composición SmBFO8, ciclo calculado (en rojo) y contribución ferroeléctrica (en azul) una vez restada la contribución lineal. La medida se ha llevado a 133 K y 1 KHz de frecuencia.

6.14. (a) Ciclo de histéresis experimental (en negro) para la lámina de composición NdBFO8, ciclo calculado (en rojo) y contribución ferroeléctrica (en azul) una vez restada la contribución lineal y (b) ciclo de corriente de conmutación experimental (en negro) y contribución ferroeléctrica (en rojo) para la misma muestra. La medida se ha llevado a 134 K y 1 KHz de frecuencia.

6.15. (a) Ciclo de histéresis experimental (en negro) para la lámina de composición TiBFO8, ciclo calculado (en rojo) y contribución ferroeléctrica (en azul) una vez restada la contribución lineal y (b) ciclo de corriente de conmutación experimental (en negro) y contribución ferroeléctrica (en rojo) para la misma muestra. La medida se ha llevado a 130 K y 1 KHz de frecuencia.

6.16. (a) Ciclo de histéresis experimental (en negro) para la lámina de composición NdTiBFO8, ciclo calculado (en rojo) y contribución ferroeléctrica (en azul) una vez restada la contribución lineal y (b) ciclo de corriente de conmutación experimental (en negro) y contribución ferroeléctrica (en rojo) para la misma muestra. La medida se ha llevado a 138 K y 1 KHz de frecuencia.

6.17. (a) Ciclo de histéresis experimental (en negro) para la lámina de composición SmTiBFO8, ciclo calculado (en rojo) y contribución ferroeléctrica (en azul) una vez restada la contribución lineal y (b) ciclo de corriente de conmutación experimental (en negro) y contribución ferroeléctrica (en rojo) para la misma muestra. La medida se ha llevado a 131 K y 5 KHz de frecuencia.

6.18. Comparación entre los ciclos ferroeléctricos obtenidos para las láminas de las composiciones SmTiBFO8 (en negro), NdTiBFO8 (en rojo) y TiBFO8 (en azul).

6.19. (a) Representación esquemática del SQUID y (b) de las bobinas superconductoras que rodean la muestra y detectan el momento magnético que ésta genera. Figura adaptada de la ref. [244].

6.20. Ciclos de histéresis ferromagnética obtenidos a 4 K en las láminas de las composiciones SmBFO8 (en negro), NdBFO8 (en rojo), SmTiBFO8 (en verde) y NdTiBFO8 (en azul), formadas todas por ocho capas. En la zona ampliada de la figura se muestra de forma independiente el ciclo obtenido para la muestra de SmTiBFO8.

6.21. Ciclos de histéresis ferromagnética obtenidos a 300 K en las láminas de las composiciones SmBFO8 (en negro), NdBFO8 (en rojo), SmTiBFO8 (en verde) y NdTiBFO8 (en azul), formadas todas por ocho capas. En la zona ampliada de la figura se muestra de forma independiente el ciclo obtenido para la muestra de SmTiBFO8.

Índice de Tablas

Capítulo 3

3.1. Parámetros de red y volumen de celda de la fase R3c del BiFeO_3 , obtenidos en los refinamientos de Le Bail junto con los factores de fiabilidad, para todas las muestras calcinadas a 800 °C.

3.2. Densidades obtenidas a partir del método de Arquímedes para cada composición y para cada una de las condiciones de sinterización practicadas. Las filas en color verde indican las condiciones de sinterización que han proporcionado densidades más altas (muestras prensadas isostáticamente a 250 MPa).

3.3. Condiciones óptimas de sinterización para cada composición junto con el % de pérdida de masa que se produce (muestras prensadas isostáticamente a 250 MPa).

3.4. Parámetros de red y volumen de celda de la fase R3c del BiFeO_3 , obtenidos en los refinamientos de Le Bail junto con los factores de fiabilidad, de todas las muestras sinterizadas en condiciones de máxima densidad.

3.5. Comparación entre los volúmenes de celda de todas las muestras después del tratamiento de síntesis y después del tratamiento de sinterización. Los valores han sido obtenidos a partir de los refinamientos de Le Bail llevados a cabo sobre cada difractograma de rayos X.

3.6. Energías de activación de las muestras de SmBFO , SmTiBFO , TiBFO y BFO en el interior y borde de grano.

3.7. Valores de magnetización remanente y campo coercitivo extraídos de las medidas de ciclo de histéresis ferromagnética practicados en todas las muestras.

Capítulo 4

4.1. Densidades obtenidas a partir del método de Arquímedes para cada composición y para cada una de las condiciones de sinterización practicadas. Las filas en color verde indican las condiciones de sinterización que han proporcionado densidades más altas (muestras prensadas isostáticamente a 250 MPa).

4.2. Condiciones óptimas de sinterización para todas las composiciones preparadas (muestras prensadas isostáticamente a 250 MPa).

4.3. Parámetros de red y volumen de celda obtenidos en los refinamientos de Le Bail junto con los factores de fiabilidad, de todas las muestras sinterizadas que contienen Ti^{4+} (incorporado por los dos métodos estudiados).

4.4. Condiciones de polarización

4.5. Valores de constante dieléctrica, así como de polarización de saturación, remanente y campo coercitivo extraídos de los ciclos ferroelectricos obtenidos aplicando un voltaje de 3990 V sobre las muestras de SmTiBFO , NdTiBFO , SmTiBFOMs y NdTiBFOMs .

4.6. Coeficientes piezoeléctricos encontrados en todas las muestras que contienen titanio.

Capítulo 5

5.1. Relación entre la concentración nominal con la que se pretendían preparar las disoluciones y la concentración medida por ICP-OES.

5.2. Combinación de las cantidades estequiométricas de cada una de las disoluciones monometálicas para obtener las disoluciones multimetálicas correspondientes precursoras de las láminas.

Capítulo 6

6.1. Datos de polarización remanente, campo coercitivo y polarización de saturación extraídos de cada ciclo de histéresis de todas las láminas estudiadas.

6.2. Datos de magnetización remanente, campo coercitivo y magnetización de saturación extraídos de cada ciclo de histéresis a 4 K de todas las láminas.

6.3. Datos de magnetización remanente, campo coercitivo y magnetización de saturación extraídos de cada ciclo de histéresis a 300 K de todas las láminas.

RESUMEN

Planteamiento y objetivos de la tesis

El trabajo que se describe en la presente memoria de tesis lleva por título “*Láminas delgadas de materiales multiferroicos basados en BiFeO_3 procesadas en medio acuoso*”. El trabajo se plantea como una aproximación a la problemática de la obtención, por un método sostenible, de láminas delgadas basadas en el sistema BiFeO_3 dopado con cationes de tierras raras y Ti^{4+} , con morfología controlada y una respuesta multiferroica con posibles aplicaciones prácticas. El trabajo expuesto se divide en dos grandes bloques. En el primero de ellos se estudian las posibles interacciones entre los cationes dopantes que se introducen en el sistema, así como la evolución microestructural durante la síntesis y la posterior consolidación de materiales densos obtenidos en volumen por el método de estado sólido. Este estudio permite entender el material y la complejidad del sistema con vistas a la obtención de láminas delgadas de igual composición en el segundo bloque. Dichas láminas se obtienen por un método sostenible desde un punto de vista energético y económico que comprende una etapa inicial de síntesis por un método sol-gel en medio acuoso y una posterior deposición por *spin-coating* (deposición por centrifugación). Seguidamente se lleva a cabo un estudio microestructural y morfológico de las láminas obtenidas con el que se confirma la viabilidad del método y se procede a la caracterización de la respuesta eléctrica y magnética.

Estado del arte. La coexistencia simultánea en materiales multiferroicos de una polarización eléctrica, una magnetización y/o una deformación elástica permanentes que puedan ser cicladas por la acción de un campo eléctrico, magnético o una presión, respectivamente, abre las puertas a un amplio abanico de potenciales aplicaciones principalmente en el campo de la microelectrónica. Aplicaciones como sensores, dispositivos de resonancia electromagnética, transductores piezoeléctricos, filtros sintonizables o memorias de datos que combinen ferromagnetismo y ferroelectricidad. En este sentido, el BiFeO_3 es uno de los materiales multiferroicos más estudiados en los últimos años. El elevado interés por este material reside en las elevadas temperaturas de transición de fase ($T_{\text{Néel}} = 370\text{ }^\circ\text{C}$ y $T_{\text{Curie}} = 830\text{ }^\circ\text{C}$) que presenta, lo que lo convierte en un potencial y prometedor candidato para ser utilizado como material multiferroico a temperatura ambiente.

El BiFeO_3 sin embargo exhibe una serie de inconvenientes que dificultan su empleo como material multiferroico en las aplicaciones mencionadas. Para empezar, su síntesis como material monofásico es un tema que genera mucha controversia. Son muchos los autores que cuestionan su estabilidad asegurando que su obtención va siempre acompañada de pequeñas cantidades de fases secundarias parásitas. Además, hasta la fecha, la respuesta eléctrica del BiFeO_3 presenta muchos inconvenientes, como una baja polarización remanente, un alto campo coercitivo, una baja permitividad (constante dieléctrica) o unos bajos coeficientes piezoeléctricos. En cuanto a la respuesta magnética, esta presenta un antiferromagnetismo intrínseco débil dada la superestructura de cicloide de spin, pero esta superestructura puede truncarse dando lugar a un comportamiento ferrimagnético. El uso de dopantes como el Sm^{3+} o el Nd^{3+} que sustituyan al Bi^{3+} en las posiciones A de la red cristalina tipo perovskita del BiFeO_3 puede paliar estos inconvenientes, impidiendo la formación de fases secundarias y mejorando la respuesta eléctrica y magnética del material. Sin embargo, el mayor problema que exhibe el BiFeO_3 es la elevada corriente de fugas, que hace imposible su polarización y por tanto impide su uso como material ferroeléctrico. Se ha observado cómo el dopado con cationes donadores como el Ti^{4+} disminuye la conductividad debido a que modifica la microestructura del BiFeO_3 , balanceando además los fenómenos de difusión y por tanto el crecimiento cristalino. Se podría por tanto obtener el material libre de fases secundarias y con buena respuesta multiferroica mediante el dopado con Sm^{3+} o Nd^{3+} , siempre que éste se incorpore junto al Ti^{4+} para que reduzca la conductividad del sistema.

Desde el punto de vista de las aplicaciones, la miniaturización de estos materiales en forma de lámina delgada es un aspecto esencial por su facilidad para ser integrados en circuitos microelectrónicos. Además, en el caso particular del BiFeO_3 , las propiedades eléctricas pueden ser mejoradas cuando se obtiene en forma de lámina delgada. Hasta la fecha, técnicas evaporativas como el *sputtering*, PLD, MBE o CVD han sido ampliamente utilizadas para la obtención de láminas delgadas de BiFeO_3 con más o menos éxito. Sin embargo, todas ellas implican un alto consumo energético en términos de presión y temperatura, puesto que requieren condiciones de alto vacío y elevadas temperaturas, así como un elevado coste económico al tratarse de técnicas altamente sofisticadas. Es por todo ello por lo que se considera necesaria la búsqueda de métodos

sostenibles (desde un punto de vista energético y económico) para el procesamiento de láminas delgadas, métodos que podrían reportar beneficios tales como simplicidad, eficiencia económica, y/o eficiencia energética. En este punto es donde entra en juego el método conocido como deposición química en disolución (CSD, *Chemical Solution Deposition*). Este método se caracteriza principalmente porque es un líquido el que transporta los precursores previamente disueltos hasta el sustrato donde seguidamente se depositan. Entre las distintas formas de aplicar este método CSD, una de las más utilizadas en los últimos años es la mencionada técnica sol-gel + *spin-coating*. Esta técnica no requiere de altas temperaturas ni presiones de alto vacío, proporcionando una elevada homogeneidad en el producto obtenido y permitiendo además el control morfológico sobre la lámina depositada al modificar parámetros tales como la composición, la viscosidad de la disolución, el pH de la misma, o su concentración. Eso sí, haciendo hincapié en la sostenibilidad del proceso de obtención de láminas delgadas y a pesar de haber reducido el consumo energético con respecto a las técnicas evaporativas, la técnica aún presenta un inconveniente importante. No tanto desde un punto de vista energético, sino más bien ecológico, ya que el método sol-gel convencional emplea disolventes orgánicos tóxicos para disolver los precursores metálicos, lo que reduce la sostenibilidad del proceso. Es por esta razón por la que actualmente se está desarrollando una innovadora metodología de obtención de láminas delgadas basada en un proceso de sol-gel acuoso seguido de la consiguiente deposición por *spin-coating*. Este nuevo método se encuentra a la vanguardia en la búsqueda de procesos sostenibles de obtención de láminas delgadas.

En este marco conceptual, los objetivos que persigue el presente trabajo de tesis se pueden resumir del siguiente modo:

- Estudiar la evolución microestructural y las posibles interacciones entre los cationes Bi^{3+} , Fe^{3+} , RE^{3+} ($\text{RE} = \text{Sm/Nd}$) y Ti^{4+} , en materiales en volumen obtenidos por el método de estado sólido.
- Estudiar una alternativa de procesamiento en la que el Ti^{4+} se incorpore en una segunda etapa, una vez que los granos de BiFeO_3 dopado con RE^{3+} ya se hayan formado.

- A partir de las conclusiones extraídas con las muestras en volumen, preparar láminas delgadas basadas en el sistema BiFeO_3 co-dopado con RE^{3+} y Ti^{4+} por el método sol-gel acuoso + *spin-coating*.
- Estudiar la respuesta multiferroica de las láminas delgadas obtenidas.

Desarrollo de la tesis

La memoria de tesis está estructurada en 6 capítulos y unas conclusiones generales:

En el **capítulo 1** se lleva a cabo una extensa revisión bibliográfica que se centra en resumir y comentar de una manera crítica la información disponible en la bibliografía para abordar los problemas objeto de la tesis. Concretamente tras una breve introducción sobre los materiales multiferroicos, se describen las características propias del BiFeO_3 . Se hace una revisión crítica acerca de lo que la bibliografía recoge sobre las dificultades para sintetizar este material y de los inconvenientes que exhibe su respuesta funcional. Se detalla en profundidad las mejoras observadas con el dopado con Ti^{4+} y con los cationes de tierras raras Sm^{3+} y Nd^{3+} , así como las discrepancias observadas entre los diferentes trabajos publicados más recientemente. Se proporciona la información necesaria que justifica la importancia de obtener este material en forma de lámina delgada y se evalúan a continuación los diferentes métodos de síntesis de láminas delgadas basadas en este sistema. Por último, se hace hincapié en la necesidad de reducir el consumo energético y económico de las técnicas que habitualmente se emplean, analizando la información publicada sobre el novedoso método sol-gel acuoso.

En el **capítulo 2** se recogen las diferentes técnicas experimentales y los detalles de la preparación de muestras para su caracterización. Se detalla la preparación de las muestras para las diferentes técnicas de medida, así como las metodologías utilizadas, las especificaciones técnicas de los equipos utilizados y su aplicabilidad a una medida concreta.

El **capítulo 3** está enfocado a la obtención por estado sólido de materiales en volumen de los sistemas BiFeO_3 dopado con $\text{Sm}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$, y BiFeO_3 co-dopado simultáneamente

con $\text{Sm}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ y Ti^{4+} , estudiando su estabilidad y los principales parámetros que condicionan su evolución microestructural. De manera específica se observa que durante la síntesis y la posterior sinterización de estos materiales, el catión de la tierra rara se incorpora a la red cristalina del BiFeO_3 sustituyendo al Bi^{3+} en las posiciones A de la estructura cristalina de tipo perovskita. Sin embargo, en las composiciones que contienen Ti^{4+} se requieren temperaturas más elevadas o tiempos más largos para activar los fenómenos de transporte de materia y lograr así la misma evolución, ya que el Ti^{4+} ralentiza todos los procesos de difusión en el sistema. Además, debido al bajo límite de solución sólida que el Ti^{4+} presenta en el BiFeO_3 , éste genera una peculiar microestructura formada por granos de unos 500 nm de tamaño que contienen en su interior granos de aproximadamente 50 nm de tamaño en cuya superficie se acumula el Ti^{4+} , incorporándose por tanto muy poca proporción de éste a las posiciones B de la estructura cristalina del BiFeO_3 . Esta microestructura da lugar a una significativa reducción de la conductividad eléctrica del material. Como conclusión a este capítulo se observa que es posible obtener materiales en volumen de BiFeO_3 dopado con RE^{3+} con buena respuesta magnética y bajos niveles de conductividad siempre que se dopen simultáneamente con Ti^{4+} .

En el **capítulo 4** se busca llegar a la misma situación microestructural encontrada en el capítulo anterior pero incorporando el Ti^{4+} en una segunda etapa mediante una estrategia de modificación superficial, evaluando así la posibilidad de emplear alternativas de procesamiento más sencillas que eviten la adición al sistema de todos los constituyentes simultáneamente. Para ello, se prepara previamente el BiFeO_3 dopado con RE^{3+} por el método de estado sólido y se incorpora el Ti^{4+} en una segunda etapa por modificación superficial a partir de un precursor líquido. Durante la síntesis se obtienen agregados con una elevada diversidad de tamaños junto con aglomerados de partículas que sí se desprendieron durante el proceso de molienda. El precursor de Ti^{4+} cubre posteriormente la superficie de las partículas disgregadas pero no llega a entrar en contacto con las partículas que configuran los agregados. Como consecuencia, los granos que no entran en contacto con el titanio crecen y densifican mientras que las partículas recubiertas con Ti^{4+} ven bloqueado su crecimiento. Se obtiene por tanto una microestructura heterogénea formada por regiones con granos submicrónicos que contienen Ti^{4+} y regiones con granos de gran tamaño que no lo contienen. La respuesta

eléctrica y magnética de estos materiales promedia las respuestas que proporcionan las regiones del material que contienen Ti^{4+} y las que no lo contienen.

En el **capítulo 5**, atendiendo a los resultados obtenidos en los capítulos previos, se aborda la síntesis y consolidación de láminas delgadas de BiFeO_3 dopado con RE^{3+} y Ti^{4+} por el proceso sol-gel acuoso + *spin-coating*. Se describe de forma detallada la preparación de cada una de las disoluciones monometálicas de Bi^{3+} , Fe^{3+} , RE^{3+} ($\text{RE} = \text{Sm/Nd}$) y Ti^{4+} y su posterior combinación en cantidades estequiométricas para obtener las disoluciones multimetálicas precursoras de las láminas con su correspondiente composición. Se describe el proceso de deposición por *spin-coating*, así como los tratamientos de secado y cristalización practicados, y se preparan láminas con 5 y 8 capas de material depositado. Se confirma la eficacia del método en el caso de la deposición de 8 capas, permitiendo la obtención de láminas densas y homogéneas de BiFeO_3 dopado, libres de fases secundarias, con espesores en torno a 200-250 nm, y depositadas uniformemente a lo largo de todo el sustrato.

En el **capítulo 6** se evalúa la respuesta multiferroica de las láminas obtenidas en el capítulo anterior. Se observa una respuesta ferroeléctrica y ferromagnética en la mayoría de las composiciones preparadas y se pone de manifiesto que en este tipo de materiales monofásicos es necesario alcanzar un compromiso entre ambas propiedades.

Finalmente, esta memoria recoge un capítulo final de conclusiones generales en el que se enumeran los resultados más significativos obtenidos en este trabajo de tesis doctoral y que a la postre confirman la posibilidad de obtener láminas delgadas basadas en BiFeO_3 con una prometedora respuesta multiferroica y utilizando una metodología sostenible basada en un sencillo proceso de disolución en medio acuoso.

ABSTRACT

Approach and objectives

The work expounded in the present Thesis report is entitled “*BiFeO₃ based multiferroic thin films obtained in aqueous medium*”. The work is presented as an approach to the problem of obtaining, by a sustainable procedure, thin films based on the BiFeO₃ system doped with rare earth cations and Ti⁴⁺, with controlled morphology and a promising multiferroic response for practical applications. It is divided in two mayor blocks. In a first block, the study of the possible interactions between the incorporated cations as well as the microstructural evolution during the synthesis and the subsequent consolidation of dense materials obtained in bulk by a solid state method is addressed. This study allows to understand the material and the system complexity with a view to obtaining thin films of the same composition in the second block. These thin films are obtained by a sustainable methodology in terms of vacuum and/or temperature comprising an initial stage of synthesis by a sol-gel method in aqueous medium and a subsequent deposition by spin-coating. Then a microstructural and morphological study of the obtained films is carried out to confirm the viability of the method and the multiferroic response that they may exhibit is finally characterized.

State of the art. By definition, a multiferroic material exhibits the coexistence of at least two of the so-called ferroic orders: ferroelectricity, ferromagnetism and ferroelasticity. The simultaneous coexistence in multiferroic materials of an electric polarization, magnetization or elastic deformation that can be cycled by an electric field, magnetic field or pressure, respectively, leads to a wide range of potential applications mainly in the field of microelectronics. Applications such as sensors, electromagnetic resonance devices, piezoelectric transducers, tunable filters or data memories combining ferromagnetism and ferroelectricity. In this frame, BiFeO₃ is currently one of the most studied multiferroic materials. The high interest for this material lies in its high phase transition temperatures ($T_{\text{Néel}} = 370\text{ °C}$ and $T_{\text{Curie}} = 830\text{ °C}$), which makes it a potential and promising candidate to be used as a room temperature multiferroic material at room temperature. However, BiFeO₃ exhibits a series of drawbacks that hinder its use as a multiferroic material in the aforementioned applications. To begin with, its synthesis as monophasic material is an issue which generates a lot of controversy. There are many authors who question its stability as a single phase, assuring that its obtaining is always

accompanied by small amounts of secondary phases. In addition, the electrical response of BiFeO₃ has many drawbacks, such as a low remaining polarization, high coercive field, low permittivity (dielectric constant) or low piezoelectric coefficients. As for the magnetic response, it presents a weak intrinsic antiferromagnetism given the cycloid spin superstructure, but this superstructure could be truncated giving rise to a ferrimagnetic behavior. The use of dopants such as Sm³⁺ or Nd³⁺ that substitute Bi³⁺ in the A positions of the perovskite-like crystal lattice of BiFeO₃ can alleviate these drawbacks, preventing the formation of secondary phases and enhancing the electrical and magnetic response of the material. However, it is the high electrical conductivity the major inconvenience, which makes BiFeO₃ polarization impossible and therefore prevents its use as ferroelectric material. It has been observed how doping with donor cations such as Ti⁴⁺ decreases conductivity by modifying microstructure, balancing the diffusion phenomena and therefore the crystalline growth. It is thus possible to obtain BiFeO₃ materials free of secondary phases and with enhanced multiferroic response by doping with Sm³⁺ or Nd³⁺, provided that it is incorporated together with Ti⁴⁺, which is necessary to reduce the system conductivity.

From the point of view of applications, miniaturization of these materials as thin films is an essential aspect due to its facility to be integrated into microelectronic circuits. Furthermore, in the particular case of BiFeO₃, the electrical properties, which are so limited due to its high conductivity, can be enhanced when obtained in this film conformation. To date, evaporative techniques such as sputtering, PLD, MBE or CVD have been widely used to obtain BiFeO₃ thin films more or less successfully. However, all of them involves high energy consumption operations in terms of vacuum and/or temperature, as well as a high economic cost as they are highly sophisticated techniques. This is why the search for sustainable methods (from an energy and economic point of view) to produce thin films is becoming appealing, because it can clearly report superlative benefits such as simplicity, economic efficiency, and/or energy efficiency. In this search, the method known as Chemical Solution Deposition (CSD, Chemical Solution Deposition) is considered as idoneous. In this method, a liquid is responsible for transporting the dissolved precursors of interest to the substrate where they are subsequently deposited. Among the possible techniques covered by this method, the sol-gel + spin-coating technique is currently one of the most used. It

provides a high homogeneity of the obtained product and allows the morphological control on the deposited film, by varying the composition, the solution viscosity, the pH, or the concentration. However despite having reduced the energy consumption with respect to the evaporative techniques, the sol-gel technique still presents an important drawback. Not so much from an energy point of view, but from the ecological one, because the conventional sol-gel method uses toxic organic solvents to dissolve the metallic precursors, which greatly reduces its sustainability. It is for this reason that an innovative methodology for obtaining thin films based on an aqueous sol-gel procedure followed by the subsequent deposition by spin-coating is currently being developed. This new method is at the forefront in the search for sustainable processes to obtain thin films.

In this conceptual framework, the objectives pursued by the thesis work can be summarized as follows:

- Study the microstructural evolution and possible interactions between cations Bi^{3+} , Fe^{3+} , RE^{3+} ($\text{RE} = \text{Sm} / \text{Nd}$) and Ti^{4+} , in bulk materials obtained by solid state method.
- Study of an alternative procedure in which Ti^{4+} is incorporated in a second stage, once the BiFeO_3 grains doped with RE^{3+} have already been formed.
- Based on the conclusions drawn from bulk materials, prepare thin films based on the BiFeO_3 system co-doped with RE^{3+} and Ti^{4+} by the "Aqueous Sol-Gel + Spin-Coating" method.
- Study the multiferroic response of the thin films obtained.

General description

The present thesis is structured into 6 chapters plus one final chapter of general conclusions:

In the **first chapter**, the bibliographic review focuses on summarizing and critically commenting the information available in the literature to address the problems tackled in the present thesis. After a brief summary of the main properties of multiferroic

materials, the chapter then ponders the singular characteristics of BiFeO_3 . An extensive survey is performed on the difficulties for synthesizing this material as a pure single phase and the drawbacks that its functional response exhibits. The enhanced response observed doping BiFeO_3 with Ti^{4+} and $\text{Sm}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ are detailed bearing in mind that serious discrepancies have been reported. The necessary information which justifies the importance of obtaining these materials as thin films is provided and different synthesis methods are then evaluated. Finally, the need to reduce energy consumption and economic waste that these technics involves is emphasized analyzing the information reported on the novel sol-gel aqueous method.

In the **second chapter**, different techniques and the preparation of samples for their characterization are collected. The preparation of samples for the different measurement techniques is also detailed, as well as the methodologies used, the technical capabilities of the equipment and its applicability to a specific measure, when it is relevant for its correct interpretation.

The **third chapter** is focused on obtaining bulk materials based on $\text{Sm}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ -doping BiFeO_3 system, as well as $\text{Sm}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ and Ti^{4+} -codoping BiFeO_3 system by solid state method, studying their stability and the main parameters that condition their microstructural evolution. Specifically, it is observed that during synthesis and subsequent sintering process, rare earth cation is incorporated into the BiFeO_3 crystal lattice replacing Bi^{3+} at A positions of perovskite-like crystal structure. However, in compositions containing Ti^{4+} , higher temperatures or longer times are required for the activation of transport phenomena and thus achieve the same evolution, since Ti^{4+} slows down all the system diffusion processes. In addition, due to the low solid solution that Ti^{4+} exhibits in BiFeO_3 , it generates a peculiar microstructure formed by grains of about $500\text{ }\mu\text{m}$ in size that contain grains of around 50 nm in size in whose surface Ti^{4+} is accumulated. This microstructure results in a significant reduction in the electrical conductivity. As a conclusion to this chapter, it is observed that it is possible to obtain bulk materials of BiFeO_3 doped with RE^{3+} with enhanced magnetic response and low levels of conductivity as long as it is incorporated together with the Ti^{4+} .

The **fourth chapter** pursues the same microstructural situation found in the previous chapter but by the incorporation of Ti^{4+} in a second stage by means of a surface

modification strategy, thus evaluating easier processing alternatives which avoid the addition of all system constituents simultaneously can be found. Therefore, RE³⁺-doping BiFeO₃ materials are prepared by solid state method and Ti⁴⁺ is incorporated in a second stage by surface modification approach from a liquid precursor. During synthesis, aggregates with a high diversity of sizes are obtained with particles agglomerates separated during the grinding process. The Ti⁴⁺ precursor subsequently covers these particles surface but does not come into contact with the aggregates particles. As a consequence, grains that do not come into contact with titanium grow and densify while particles covered with Ti⁴⁺ see their growth blocked. A heterogeneous microstructure is thus obtained formed by regions with submicron grains containing Ti⁴⁺ and regions with large grains that do not contain it. The electrical and magnetic response of these materials averages the responses provided by the regions of the material containing Ti⁴⁺ and those that do not contain it.

In the **fifth chapter**, according to the results obtained in the previous chapters, RE³⁺-doping BiFeO₃ as well as RE³⁺ and Ti⁴⁺-codoping BiFeO₃ thin films synthesis are addressed by an aqueous sol-gel + spin-coating method. The preparation of each monometallic solution (Bi³⁺, Fe³⁺, RE³⁺ (RE = Sm/Nd) and Ti⁴⁺) and its subsequent combination in stoichiometric amounts to obtain the thin films precursors multimetallic solutions with their corresponding composition is described in detail. The process of deposition by spin-coating is described, as well as the drying and crystallization treatments practiced for 5 and 8 layered thin films. The effectiveness of the method is confirmed for 8 layered thin films, since it allow the formation of dense and homogeneous doped-BiFeO₃ thin films, free of secondary phases, with around 200-250 nm thicknesses and uniformly deposited throughout the entire substrate.

In the **sixth chapter**, the multiferroic response of the obtained thin films is evaluated. A ferroelectric and ferromagnetic response is observed in most of the prepared compositions and it is demonstrated that in this type of single-phase materials it is necessary to reach a compromise between both properties.

Finally, this work includes a final chapter of general conclusions in which the most significant results obtained in this doctoral thesis work are listed and which ultimately confirm the possibility of obtaining thin films based on BiFeO₃ with a promising

multiferroic response by using a sustainable methodology based on a simple dissolution process in aqueous medium.

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1.1. Materiales multiferroicos

Los últimos años han sido testigo de un espectacular progreso en el desarrollo de materiales con múltiples funcionalidades. La búsqueda de nuevos materiales con funcionalidades mejoradas ocupa un lugar destacado dentro de la investigación en el área de materiales debido a que la gran variedad de características intrínsecas que presentan (de tipo electrónicas, magnéticas, ópticas o mecánicas) pueden resultar claves para superar muchos de los retos tecnológicos actuales [1]. Los materiales multiferroicos son un ejemplo de este tipo de materiales. Por definición, un material multiferroico exhibe la coexistencia simultánea de al menos dos de los tres órdenes ferroicos: ferroelectricidad, ferromagnetismo y ferroelasticidad [2, 3]. Estas propiedades derivan de la presencia de una polarización eléctrica, magnetización o deformación elástica permanente que puede ser ciclada por la acción de un campo eléctrico, magnético o una presión respectivamente. Lógicamente, esto abre las puertas a un amplio abanico de potenciales aplicaciones en diferentes campos, como el de los distintos dispositivos relacionados con la generación y almacenamiento de energía por ejemplo. Dentro de este sector, los dispositivos fotocatalíticos o las células fotovoltaicas despiertan un elevado interés debido a que emplean materiales multiferroicos con los que se consiguen eficiencias de conversión muy superiores a las que generan las celdas solares hechas de silicio [4-6]. También aplicaciones en el campo de la microelectrónica, como sensores, dispositivos de resonancia electromagnética, transductores piezoeléctricos, filtros sintonizables, etc. Un ejemplo típico se encuentra en el campo de las memorias de datos donde estos materiales han despertado un alto interés por su potencial para fabricar memorias que combinen las ventajas de las memorias magnéticas (MRAM'S) con las de las memorias ferroeléctricas (FeRAM'S) [7]. Estaríamos hablando de memorias multiferroicas de almacenamiento de datos, en las que la información pueda ser escrita mediante un campo eléctrico y leída magnéticamente, lo que supone un ahorro de energía y de espacio. Las memorias magnéticas comerciales emplean un campo magnético para la escritura de la información y con el fin de proteger los datos almacenados en las memorias magnéticas, suelen emplearse materiales magnéticos duros (que requieren un elevado campo coercitivo para el borrado de la información) [7]. Sin embargo, el empleo de este tipo de

materiales hace que también se requieran campos magnéticos muy elevados para la escritura de estas memorias, lo que conlleva por tanto un elevado gasto energético así como una baja velocidad de escritura. Ambos problemas se podrían solventar con la escritura de la información directamente a través de un campo eléctrico, posibilidad que aún está por desarrollar [3] y se ha convertido en uno de los motores fundamentales para la investigación en materiales multiferroicos.

Desafortunadamente, el número de materiales multiferroicos que presenten ferroelectricidad y ferromagnetismo simultáneamente no es muy elevado y el motivo de su escasez es principalmente intrínseco [8]. Los requisitos estructurales de la red suponen ciertas limitaciones ya que solo existen 13 grupos puntuales de simetría que den lugar a polarización eléctrica y magnetización espontánea simultáneamente. Sin embargo, es la configuración electrónica del material la que proporciona el mayor número de limitaciones. La presencia de electrones en orbitales d es necesaria para la existencia de cualquier tipo de orden magnético pero la ocupación de estos orbitales tiende a disminuir la distorsión cristalográfica que origina la no-centrosimetría eléctrica necesaria para la ferroelectricidad. No obstante, es posible encontrar respuesta multiferroica en algunos materiales. El primer material descrito que presentaba simultáneamente propiedades ferroeléctricas y ferromagnéticas fue la boracita de níquel yodo $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$ [9], descubierto en el año 1966. A partir de éste, se comenzaron a sintetizar numerosas boracitas multiferroicas, aunque todas ellas presentaban estructuras muy complejas [8, 10], con muchos átomos por fórmula y más de una fórmula por celdilla unidad, lo que hizo que fuera muy complicado comprender el origen de la respuesta multiferroica que estos materiales exhiben, limitando su empleo en posibles aplicaciones. Más adelante, se encontraron familias de materiales multiferroicos como las manganitas de fórmula REMn_2O_5 ($\text{RE}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_5^{2-}$, donde RE es un catión de tierra rara desde Pr^{3+} a Lu^{3+}), que presentan orden magnético y ferroeléctrico a temperaturas inferiores a -233°C . Uno de los más estudiados es el TbMn_2O_5 [11], en el que se ha observado una polarización eléctrica altamente reversible con campos magnéticos moderados (en torno a 0,2 T). Los compuestos de esta familia presentan dos transiciones de fase a baja temperatura, la primera entre -258°C y -253°C aproximadamente, que no se entiende por completo, mientras que la segunda transición, que aproximadamente se encuentra entre -238°C y -233°C , es simultáneamente la

transición magnética y ferroeléctrica [12]. A temperatura ambiente, estas manganitas de tipo REMn_2O_5 , cristalizan con simetría ortorrómbica perteneciente al grupo espacial Pbam . El mayor inconveniente que estas manganitas presentan se encuentra en las bajas temperaturas críticas que exhiben, lo que hace inexistente su respuesta multiferroica a temperatura ambiente y por lo tanto complica su aplicación práctica. Otra familia de manganitas en las que también se ha encontrado respuesta multiferroica son las perovskitas de fórmula REMnO_3 ($\text{RE}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3^{2+}$), entre las que se pueden destacar las de TbMnO_3 y DyMnO_3 [13], que cristalizan con una simetría hexagonal u ortorrómbica según el tamaño del catión RE^{3+} . Sin embargo, en esta familia la manganita más estudiada ha sido la de itria YMnO_3 . Se trata de una perovskita hexagonal de grupo espacial $\text{P6}_3\text{cm}$, y su respuesta ferroeléctrica surge como consecuencia del efecto combinado entre interacciones electrostáticas dipolo-dipolo de largo alcance y las rotaciones de los octaedros MnO_6 [14]. En este material, se han encontrado temperaturas críticas algo superiores, exhibiendo antiferromagnetismo con una temperatura de Neel entre $-203\text{ }^\circ\text{C}$ y $-143\text{ }^\circ\text{C}$, y ferroelectricidad con una temperatura de Curie entre $297\text{ }^\circ\text{C}$ y $717\text{ }^\circ\text{C}$ [14, 15], aunque tampoco parece que pueda ser empleado como material multiferroico a temperatura ambiente. Por otra parte, es posible también encontrar respuesta multiferroica en perovskitas que contienen Bi^{3+} , compuestos de composición BiXO_3 (donde X es un metal de transición trivalente), como el BiMnO_3 por ejemplo, o todavía más interesante el BiFeO_3 [8, 16]. En estos materiales la ferroelectricidad se relaciona con la actividad estereoquímica del par de electrones solitario del Bi^{3+} , por lo que presentan una ventaja con respecto a las perovskitas REMnO_3 en las que tanto la respuesta magnética como la ferroeléctrica depende del sitio B de la red cristalina de la perovskita. En estas perovskitas de bismuto en cambio, la ferroelectricidad parece que se origina en el sitio A y la respuesta ferromagnética en el B, y aunque la interacción no está descartada, supone una importante ventaja [17]. En el caso concreto de la ferrita de bismuto, BiFeO_3 , esta presenta a temperatura ambiente y presión atmosférica una fase con estructura tipo perovskita romboédrica distorsionada de grupo espacial R3c . El elevado y creciente interés en este material radica fundamentalmente en tres aspectos que lo caracterizan. El primero de ellos es la ausencia de una estructura cristalina compleja como sucedía en las boracitas; el segundo aspecto viene de que los órdenes ferroicos se originan en distintos sitios de la red cristalina; y el tercero y más importante son las elevadas temperaturas de transición de

fase que presenta, $T_{\text{Néel}} = 370\text{ °C}$ y $T_{\text{Curie}} = 830\text{ °C}$, lo que lo convierte en un potencial y prometedor candidato para ser utilizado como material multiferroico a temperatura ambiente [3].

1.2 BiFeO₃: multiferroico monofásico a temperatura ambiente

Si bien actualmente gran parte de la investigación en materiales multiferroicos se centra en la obtención de materiales multiferroicos compuestos (composites) en los cuales los órdenes ferroicos coexisten simultáneamente pero en distintas fases, lo cierto es que la investigación en la obtención de un material multiferroico monofásico sigue siendo un reto muy interesante. En el caso concreto del BiFeO₃, dicho reto radica precisamente en las dificultades para sintetizarlo como una sola fase libre de fases secundarias y con una respuesta funcional eficaz.

El compuesto BiFeO₃ fue sintetizado por primera vez a finales de los años 50. Sus propiedades físicas y estructurales fueron objeto de una gran controversia durante las décadas de los 60 y 70, aunque desde principios de los años 60 existían indicios de que el compuesto BiFeO₃ era un multiferroico antiferromagnético y ferroeléctrico [1]. No obstante, la naturaleza multiferroica del BiFeO₃ permaneció cuestionada hasta que en 1970 medidas ferroeléctricas en monocristales de este material revelaron una polarización espontánea del orden de $6,1\text{ mC/cm}^2$. En el año 2003, el descubrimiento de una polarización eléctrica espontánea anormalmente elevada (entre 50 y $60\text{ }\mu\text{C/cm}^2$) en láminas delgadas de BiFeO₃ a temperatura ambiente [15] dio lugar a un renovado interés por este material que se prolonga hasta la actualidad, impulsado además por cálculos teóricos ab-initio que sugieren valores de polarización espontánea del orden de 90 - $100\text{ }\mu\text{C/cm}^2$ [18]. El BiFeO₃ es desde entonces considerado como multiferroico, donde en una misma fase coexisten ferroelectricidad, ferroelasticidad y antiferromagnetismo por debajo de la temperatura de Neel antes mencionada [19, 20].

1.2.1 Estructura cristalina del BiFeO_3

La respuesta multiferroica del BiFeO_3 es consecuencia directa de una estructura cristalina tipo perovskita que a temperatura ambiente y presión atmosférica presenta una simetría romboédrica distorsionada perteneciente al grupo espacial $R3c$ (Figura 1.1). En esta estructura, los cationes de Bi^{3+} al ser los de mayor tamaño, se localizan en una geometría cuboctaédrica con un índice de coordinación I.C.= 12, y los de Fe^{3+} se localizan en los huecos octaédricos con un índice de coordinación I.C.= 8, definidos por el empaquetamiento cúbico compacto de los aniones de O^{2-} . Los parámetros de red de la celda unidad son: $a_{\text{rh}} = 3.965 \text{ \AA}$ y $\alpha_{\text{rh}} = 89.3\text{-}89.4^\circ$. La celda unidad también se puede describir con una simetría hexagonal siendo entonces los parámetros de red: $a_{\text{hex}}=b_{\text{hex}}=5.58 \text{ \AA}$ y $c_{\text{hex}}=13.90 \text{ \AA}$ [21].

Figura 1.1.- Estructura de la celda unidad romboédrica $R3c$ del BiFeO_3 . Las flechas azules indican la rotación de los octaedros de oxígeno. Figura adaptada de la ref. [22].

En algunos casos concretos han sido encontradas ciertas discrepancias respecto a la estructura cristalina del BiFeO_3 a temperatura ambiente. Por ejemplo, en cristales con un tamaño de grano inferior a los 30 nm se ha observado un cambio progresivo de la simetría romboédrica a una simetría cúbica [23]; y en el caso de láminas delgadas

epitaxiales de BiFeO_3 , se han propuesto estructuras tanto romboédricas como tetragonales o monoclinicas [15, 24]. La estructura del BiFeO_3 influye directamente en su respuesta ferroeléctrica, ya que, como se ha mencionado, se origina por el par de electrones solitarios de los átomos de bismuto [25, 19] que altera su entorno de coordinación lo que a su vez provoca la rotación de los octaedros de FeO_6 [1, 26]. Esto da lugar a una polarización espontánea a lo largo del eje [111] de la celda unidad romboédrica (Figura 1.2a).

Otro parámetro estructural importante en el BiFeO_3 es el ángulo de rotación de los octaedros de oxígeno, que ha sido ilustrado en la Figura 1.1 con flechas azules y que es el responsable del comportamiento antiferromagnético de tipo-G. Este ángulo está relacionado con el factor de tolerancia de Goldschmidt (t) para perovskitas: la mayor parte de las perovskitas están distorsionadas debido a la rotación de los octaedros BO_6 siendo el factor de tolerancia definido por Goldschmidt el índice más utilizado para evaluar la formación de este tipo de estructura y ponderar, inicialmente, el grado de distorsión. El valor de t se obtiene a partir de una relación matemática entre los radios de los iones que ocupan las posiciones A y B de la perovskita [27, 28]. Si el valor de t es superior a la unidad, los iones de las posiciones A son tan grandes que no caben en el hueco cubo-octaédrico o los cationes B son demasiado pequeños para rellenar las unidades BO_6 , por lo que los octaedros se desplazan hasta una estructura tipo perovskita hexagonal. Si t es inferior a la unidad pero superior a 0.9, se da la situación ideal de una perovskita con estructura cúbica. Finalmente para t inferior a 0.9 los iones de las posiciones A son demasiado pequeños o los cationes B demasiado grandes, lo que ocasiona el desplazamiento de los octaedros hacia una distorsión ortorrómbica, romboédrica o tetragonal. En los sistemas con este tipo de distorsión la reducción de simetría se produce por el giro de las unidades octaédricas y la consiguiente modificación del entorno de coordinación del catión A. Para el caso del BiFeO_3 , el factor de tolerancia t es de 0.88. Este se ha calculado tomando el valor del radio iónico del Bi^{3+} como si se encontrara en coordinación 8, ya que no se han recogido valores para una coordinación 12 [21], y tomando el valor del radio iónico del hierro en estado de oxidación III y en configuración de alto espín [29]. Para un valor de t de 0.88 los octaedros de oxígeno deben rotar ligeramente para caber dentro de una celda de tamaño tan pequeño y en el caso del BiFeO_3 , este ángulo es de 11-14° en el eje [111] [21].

Como consecuencia de la rotación de los octaedros de oxígeno, directamente relacionada con el valor del ángulo Fe-O-Fe (que alcanza un valor de $\theta = 154-156^\circ$) [21], la estructura presenta los espines cantedos y, por tanto, un momento magnético débil en la celda unidad según la interacción de Dzyaloshinskii-Moriya [1, 21] (Figura 1.2b). Este momento magnético neto presenta una superestructura a largo alcance consistente en un cicloide de spin de longitud de onda de $640 \text{ \AA}$, inconmensurable con la celda unidad [30, 31, 32]. El resultado es que para monocristales de tamaño superior a la longitud de onda del cicloide de spin el momento magnético se anula, anulando por tanto el posible efecto magnetoelectrico, efecto que sin embargo, puede recuperarse por ruptura del cicloide de spin.

Figura 1.2.- (a) Estructura cristalina del BiFeO₃ mostrando la polarización eléctrica a lo largo de la dirección [111] de la celda romboédrica, (b) Estructura magnética del BiFeO₃ mostrando el anti-ferromagnetismo de tipo G y la formación del ferromagnetismo débil debido al canteo de los espines. Figuras adaptadas de las ref. [26] y ref. [1], respectivamente.

Actualmente y como ya se ha comentado, la razón del interés en la ferrita de bismuto BiFeO₃ reside en sus elevadas temperaturas de transición de fase ($T_{\text{Néel}} = 370 \text{ }^\circ\text{C}$ y $T_{\text{Curie}} = 830 \text{ }^\circ\text{C}$) lo que podría permitir su empleo como material multiferroico a temperatura ambiente. En torno a la temperatura de Néel se produce una transición de fase de segundo orden que se asocia con la transición de antiferromagnético a paramagnético [33, 34] del BiFeO₃, y aproximadamente a la temperatura de Curie se produce otra transición de fase de primer orden de la fase α -BiFeO₃ a la fase de alta temperatura β -BiFeO₃. Esta transición va acompañada de un máximo en la constante dieléctrica que se asocia con la transición de la fase ferroeléctrica a la fase paraeléctrica [35].

1.2.2 Síntesis del BiFeO_3 : metaestabilidad de la fase perovskita

El compuesto ferrita de bismuto, BiFeO_3 , no existe como tal en la naturaleza y uno de los principales problemas que por el momento impiden su aplicación práctica como material multiferroico radica precisamente en la dificultad de obtenerlo como una fase pura (monofásica) libre de fases secundarias. Su síntesis como material monofásico es un tema que genera mucha controversia en la bibliografía especializada, siendo frecuentes las publicaciones que cuestionan tanto el diagrama de equilibrio de fases (sistema binario Bi_2O_3 - Fe_2O_3) como la propia estabilidad de la fase perovskita [20, 36-39].

El BiFeO_3 fue sintetizado por primera vez en Rusia a mediados de los años 50 empleando el método conocido como mezcla de óxidos. En aquella época diversos autores publicaron la posibilidad de preparar el BiFeO_3 por reacción en estado sólido de los óxidos precursores Bi_2O_3 y Fe_2O_3 a temperaturas entre los 700 y 800 °C durante tiempos comprendidos entre 30 minutos y 2 horas. Sin embargo, en 1967 Achenbach *et al.* [37] señalaron la dificultad de obtener una fase pura a pesar de lo descrito en estas primeras publicaciones. Según estos autores, los diferentes intentos llevados a cabo para lograr obtener la fase de BiFeO_3 mediante el método estándar de mezcla de óxidos solo dieron lugar a productos multifásicos donde la fase BiFeO_3 aparecía siempre acompañada de pequeñas cantidades de fases parásitas. Así, probaron a variar la temperatura, el tiempo o la atmósfera del tratamiento térmico, realizaron múltiples tratamientos tras repetidos pasos de homogeneización o incluso adicionaron pequeñas cantidades ($< 0.5\%$ molar) de un tercer componente, y ninguna de estas modificaciones condujo a la obtención de una fase pura. Esto les llevó a afirmar que la reacción de formación de la fase BiFeO_3 es incompleta a temperaturas inferiores a 700 °C; entre 700 °C y 750 °C la reacción de formación de esta fase compite con la reacción de formación de la fase parásita $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ y que, a partir de 750 °C, la fase BiFeO_3 deja de ser estable y descompone. En vista de estas dificultades, Achenbach *et al.* [37] propusieron un método para la obtención de un producto de BiFeO_3 libre de fases secundarias que consiste en la desviación de la estequiometría inicial hacia una composición con exceso de Bi_2O_3 , con un tratamiento térmico en torno a 750 °C lo que da lugar a mezclas de la fase BiFeO_3 junto con el exceso de Bi_2O_3 sin reaccionar, de acuerdo con los diagramas

de fases. Este exceso de Bi_2O_3 puede ser lixiviado posteriormente mediante lavados consecutivos con HNO_3 concentrado dando lugar a una fase BiFeO_3 pura según la caracterización mediante difracción de rayos X.

En el año 2003 Morozov *et al.* [36] afirmaron que no era posible obtener una fase pura de BiFeO_3 ya que descompone a temperaturas inferiores a las necesarias para la activación de la reacción de formación. Sin embargo, poco más tarde Wang *et al.* [40] propusieron un nuevo método por el cual aseguraban poder obtener una fase pura de BiFeO_3 y lo denominaron “sinterización rápida en fase líquida”. Este consiste en someter a la mezcla de óxidos iniciales a un tratamiento térmico a elevadas temperaturas (880 °C) durante un periodo de tiempo corto (450 s) con velocidades de calentamiento y enfriamiento extremadamente rápidas (100 °C/s). La elevada temperatura del tratamiento térmico, que está por encima del punto de fusión del Bi_2O_3 , genera una fase líquida que, según estos autores, junto con la velocidad del tratamiento térmico aceleran la reacción de formación de la fase BiFeO_3 , ayudando así a prevenir la aparición de fases secundarias. El líquido formado moja y cubre la superficie de las partículas sólidas, proporcionando un camino de alta difusividad para el transporte de materia [41]. En este método, la síntesis y la sinterización se producen en una misma etapa. Tras la publicación del trabajo de Wang *et al.* [40] el método ha sido empleado frecuentemente por otros autores para la síntesis de BiFeO_3 aparentemente libre de fases secundarias [42, 43]. Pradhan *et al.* [42] por ejemplo, estudiaron el efecto de pequeñas variaciones en la temperatura del tratamiento térmico y llegaron a la conclusión de que la temperatura exacta para la obtención de una fase pura de BiFeO_3 debe ser de 880 °C, pues el tratamiento a menores temperaturas (850 °C) resulta en una reacción incompleta mientras que a temperaturas ligeramente superiores (890 °C) una elevada evaporación de Bi_2O_3 también resulta en un producto multifásico. Por otra parte, Yuan *et al.* [43] estudiaron el efecto del tamaño de partícula de los polvos precursores de Bi_2O_3 o Fe_2O_3 , y llegaron a comprobar que si se emplea un polvo con un tamaño de partícula superior a 1 μm resulta en una reacción incompleta y en la aparición de fases secundarias en el producto final.

Otros autores en cambio han cuestionado la obtención de una fase pura de BiFeO_3 por este método, ya que en muchas ocasiones la afirmación de haber conseguido sintetizar el BiFeO_3 libre de fases secundarias se basaba únicamente en una caracterización somera mediante difracción de rayos X, técnica muy poco sensible a las fases de los elementos relativamente más ligeros y presentes en pequeñas cantidades. Valant *et al.* [38] por ejemplo, comprobaron que tanto una reacción en estado sólido convencional con un ciclo del tratamiento térmico similar al usado por otros autores (800 °C durante 5 h) como una reacción por el método de síntesis rápida en fase líquida da lugar a una fase BiFeO_3 pura a la difracción de rayos X, pero con cantidades apreciables de fases secundarias $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, con estructura tipo silenita (rica en bismuto) y $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ con estructura tipo mullita (rica en hierro) fácilmente detectables mediante microscopía electrónica de barrido. Por tanto, para la caracterización de las fases presentes en muestras del sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es imprescindible una caracterización mediante microscopía electrónica, la cual está ausente en muchos de los trabajos publicados en la bibliografía que afirman tener la fase pura. Valant *et al.* [38] aseguran de hecho que la presencia de tres fases en el equilibrio no es compatible con un sistema binario, como es el sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, por lo que estos autores sugieren que las fases secundarias están estabilizadas por la presencia de impurezas a nivel de trazas, incontrolables durante el proceso de síntesis. Proponen que el sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se comporta como un sistema pseudo-ternario en presencia de pequeñas cantidades de estas impurezas. Esto lleva a que pequeñas desviaciones de la composición nominal resulten en una elevada cantidad de fases parásitas, especialmente si las impurezas se disuelven en la fase rica en bismuto, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, ya que entonces los triángulos de compatibilidad formados son más estrechos (Figura 1.3). Estos autores afirman conseguir sintetizar una fase BiFeO_3 pura únicamente partiendo de reactivos extremadamente puros (de un 99.9995% de pureza) mediante un tratamiento térmico a 800 °C durante 5 horas. Aunque la importancia de las impurezas es generalmente tenida en cuenta en la síntesis del BiFeO_3 , la posibilidad de obtener una fase pura simplemente evitando la contaminación no es aceptada totalmente y algunos autores continúan defendiendo la metaestabilidad de la fase BiFeO_3 [20, 39, 44].

Figura 1.3.- Diagramas de fases pseudoternarios del sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y una impureza AO_x en función de si la impureza se incorpora en (a) la fase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ o en (b) la fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Figura adaptada de la ref. [38].

Recientemente Bernardo *et al.* [45] han llevado a cabo un detallado estudio en el que demuestran la imposibilidad de obtener la fase de BiFeO_3 libre de fases secundarias utilizando el citado método por estado sólido (Figura 1.4).

Figura 1.4.- Esquema del mecanismo de reacción propuesto por Bernardo *et al.* para la formación de la fase de BiFeO_3 . Figura adaptada de la ref. [45].

De acuerdo con estos autores, la difusión progresiva de iones Bi^{3+} en las partículas de Fe_2O_3 es la que gobierna la síntesis en estado sólido de la fase de perovskita BiFeO_3 . Inicialmente se forma una fase de tipo silenita $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ ($\text{Bi}:\text{Fe} = 25:1$) al entrar en contacto el Bi_2O_3 con la fuente de hierro Fe_2O_3 . Según difunde el Bi^{3+} de la fase silenita

al Fe_2O_3 se va generando la nucleación de BiFeO_3 (1:1) y según aumenta ésta, los reactivos $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ y Fe_2O_3 dejan de estar en contacto quedando separados por una capa de la fase perovskita recién formada. En una hipotética evolución teórica, las fases secundarias se descomponen por completo para completar la formación de BiFeO_3 . Sin embargo, la evolución experimental es diferente, pues según avanza la reacción y crece el camino de difusión del Bi^{3+} desde $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ hasta el Fe_2O_3 , atravesando el BiFeO_3 que cada vez está en mayor proporción, se forma una fase de estructura tipo mullita $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (1:2) en la intercara BiFeO_3 - Fe_2O_3 . Se establece por tanto una competencia entre el proceso de difusión que tiende a completar la formación de BiFeO_3 por un lado y el crecimiento de cristales estables de la fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, que tienden a bloquear la reacción de formación de BiFeO_3 por otro lado. Eventualmente se alcanza una situación de equilibrio termodinámico multifásica en la que la ferrita coexiste inevitablemente con las dos fases secundarias.

Sin duda alguna, la metaestabilidad termodinámica del BiFeO_3 es un parámetro importante a la hora de evaluar la capacidad de los distintos métodos de síntesis para obtener el material monofásico. Así en los últimos años también se han puesto en práctica diferentes métodos de síntesis en disolución en los cuales el aumento de reactividad inherente a este tipo de procesos (frente al procesamiento en estado sólido), podría en principio alterar la cinética de reacción y favorecer con ello la estabilización de la fase perovskita. Métodos como la coprecipitación química [46-51] o el método sol-gel en sus distintas variantes, como el método Pechini por ejemplo, que en algunas ocasiones parecen resultar exitosos para la obtención de nanopartículas de BiFeO_3 [52-56]. No obstante, los resultados obtenidos son de nuevo contradictorios y afirman en muchos casos que el BiFeO_3 obtenido por estos métodos tiene un carácter metaestable y que descompone bajo ciertas condiciones para dar lugar a subproductos de las fases secundarias [57].

Además de los mencionados, también se han puesto en práctica métodos como el de la síntesis hidrotermal, que en la última década ha cobrado un gran auge para el procesamiento de materiales avanzados debido a las ventajas que presenta respecto a otros métodos. Ventajas como el elevado control composicional y de morfología, así como una elevada reactividad y pureza de los polvos obtenidos, que en ocasiones hacen

innecesaria la realización de tratamientos térmicos posteriores [57]. En el año 2006 Han *et al.* [58] y Chen *et al.* [59] publican la obtención de partículas micrométricas de BiFeO_3 monofásico mediante una síntesis hidrotermal bajo condiciones controladas de pH y temperatura. Sin embargo, una vez más, la falta de una caracterización rigurosa del polvo de síntesis cuestiona la obtención de una fase pura. Cambios en las condiciones de temperatura y de pH resultan en la formación de fases secundarias [59] o bien en la obtención únicamente de partículas de otras fases del sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ como $\text{Bi}_{12}\text{Fe}_{0.63}\text{O}_{18.945}$ o $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [58].

La síntesis mecanoquímica ha sido también un método recurrente en la búsqueda de la estabilización del BiFeO_3 . Investigaciones en torno a este método de síntesis han demostrado que permite la obtención en una sola etapa de un gran número de óxidos complejos sin la necesidad de un proceso intermedio de calcinación. Los productos obtenidos mediante el método de mecanosíntesis son en muchas ocasiones polvos de tamaño nanométrico y con alta sinterabilidad. La principal ventaja de este método es que puede permitir la obtención de fases metaestables que no pueden ser obtenidas mediante otros métodos de síntesis convencionales [60]. Autores como Szafraniak *et al.* [61] o Da Silva *et al.* [62] publicaron trabajos en los que afirmaban que es posible la obtención de partículas de BiFeO_3 mediante este método a temperatura ambiente, describiendo la obtención de aglomerados de 100-150 nm de tamaño compuestos por partículas de unos 50 nm de tamaño. Por microscopía electrónica de transmisión confirmaron que estas nanopartículas presentaban una estructura de tipo *core-shell* con un núcleo de BiFeO_3 rodeado de una capa amorfa de tan solo 1 o 2 nm de anchura, capa que cristaliza *in situ* bajo el haz del microscopio electrónico de transmisión concluyendo que estas superficies amorfas tienen un papel clave en las reacciones químicas inducidas mecánicamente.

De cualquier manera, existe una evidente controversia y se siguen publicando resultados contradictorios sobre el método de síntesis que permite estabilizar la fase pura de la perovskita BiFeO_3 . En algunos casos incluso, estos métodos han resultado ser poco reproducibles [39, 46, 47, 49]. Ante este escenario, una alternativa habitual para revertir situaciones de metaestabilidad consiste en emplear dopantes externos; es decir, añadir pequeñas cantidades de un tercer componente que puedan sustituir a los iones Bi^{3+} o

Fe^{3+} en las posiciones A o B de la estructura perovskita que contribuyan de esta forma a estabilizarla frente a la formación de las fases tipo silenita y mullita. En este marco, se ha descrito la incorporación de dopantes como el La^{3+} [63, 64], Gd^{3+} [63, 65], Nd^{3+} [63], Sm^{3+} [63, 66], Y^{3+} [67], o Ho^{3+} [68] que sustituyen al Bi^{3+} en posiciones A, y dopantes como Mn^{2+} [69] o Ti^{4+} [70] sustituyendo al Fe^{3+} en las posiciones B, que pueden estabilizar la fase de BiFeO_3 , logrando una disminución considerable de la cantidad de fases secundarias. En todo caso, la adición de un tercer componente y su presencia en la microestructura final del material consolidado también tiene su efecto sobre su respuesta funcional (multiferroica), pudiendo empeorarla o, como se discutirá en las siguientes secciones, contribuyendo a mejorarla.

1.2.3 Respuesta funcional (multiferroica) del BiFeO_3

Tal y como ya se ha visto, en el BiFeO_3 coexisten los tres órdenes ferroicos ferroelectricidad, ferroelasticidad y antiferromagnetismo, sin embargo son las respuestas eléctrica y magnética del material las que más interés despiertan de cara a sus posibles aplicaciones prácticas. Hasta la fecha, la respuesta eléctrica del BiFeO_3 presenta muchos inconvenientes, como una baja polarización remanente [71], un alto campo coercitivo [17], una baja permitividad dieléctrica [72] o bajos coeficientes piezoeléctricos [17, 73]. Sin embargo, es la elevada conductividad eléctrica el principal problema que exhibe, lo que supone un serio impedimento de cara a posibles aplicaciones [21, 17, 71]. Esta elevada conductividad hace imposible la polarización de los materiales y por tanto impide su uso como materiales ferroléctricos. Los ciclos comúnmente descritos en la bibliografía para los materiales del BiFeO_3 , aunque aparentemente pueden mostrar una elevada polarización remanente, presentan una forma redondeada [40, 42, 74], lo que es característico de materiales con una elevada conductividad eléctrica y por tanto proporcionan muy poca información de la contribución ferroeléctrica del material [75]. Un ejemplo de este tipo de ciclos serían los publicados por Pradhan *et al.* (Figura 1.5) en un trabajo citado más de 300 veces en la bibliografía.

Figura 1.5.- Ciclos de histéresis obtenidos en cerámicas de BiFeO_3 en volumen preparadas a partir del método de “sinterización rápida en fase líquida”. Figura adaptada del trabajo de Pradhan *et al.* [42].

El origen de este comportamiento en los materiales de BiFeO_3 es aún fuente de discusión. Incluso para materiales en volumen con una elevada densidad ($> 95\%$ con respecto a la densidad teórica del BiFeO_3) [76, 77] o para láminas delgadas compactas [78-80] los problemas de conducción eléctrica a menudo están presentes. Algunos autores atribuyen el origen de esta elevada conductividad a la presencia de fases secundarias [80, 81], aunque otros defienden que la elevada conductividad se debe a la estructura de defectos, en concreto por la presencia de vacantes de oxígeno y/o iones hierro en estado de oxidación II [79, 82]. Arnold [71] por ejemplo, atribuye esta elevada conductividad a la naturaleza volátil del Bi^{3+} durante el proceso de síntesis, que conduce a la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} y genera vacantes catiónicas que aceptan electrones de la banda de valencia originando conductividad de tipo p. Además, las vacantes catiónicas a su vez dan lugar a vacantes de oxígeno para mantener la neutralidad electrostática, lo que contribuye al aumento de la conductividad. Bèa *et al.* [80] en cambio, en un estudio en el que trabajan con láminas delgadas, comprobaron que la fase secundaria de Bi_2O_3 puede causar caminos de conducción a lo largo del material resultando en una elevada conductividad eléctrica. El mismo efecto podría tener la fase secundaria rica en bismuto $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ con estructura silenita dada su similitud estructural. Además, Lahmar *et al.* [81] describen que fases parásitas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ también pueden aumentar la conductividad eléctrica de láminas delgadas basadas en BiFeO_3 preparadas por deposición por centrifugado (más conocido como *spin coating*) con una composición que contiene un 10% de exceso de hierro. Sin embargo, estos autores también sostienen que en láminas delgadas de fase pura BiFeO_3 la conductividad es consecuencia de las

vacantes de oxígeno. Ke *et al.*[82] en cambio proponen que la conductividad eléctrica está causada mayoritariamente por iones Fe^{2+} en vez de por las vacantes de oxígeno o las fases secundarias (excepto cuando éstas se presentan en cantidades macroscópicas). Estos últimos autores realizan un estudio estructural sobre cerámicas de BiFeO_3 en volumen sinterizadas bajo distintas atmósferas, Ar y O_2 concretamente, observando que las sinterizadas en Ar presentan mayores pérdidas dieléctricas. Los autores atribuyen la mayor conductividad a una mayor concentración de iones Fe^{2+} conforme a los resultados del análisis de las muestras mediante XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*). Entre la multitud de trabajos publicados, tan solo ocasionalmente se muestran ciclos ferroeléctricos saturados para materiales de BiFeO_3 , bien en volumen [83] o bien en forma de láminas delgadas [15, 84, 85]. Los valores de polarización remanente obtenidos son muy variables (Figura 1.6) y en muy pocas ocasiones se han registrado valores significativamente elevados como los que obtuvieron Zhang *et al.* [83] de $12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ en materiales en volumen. En cambio para láminas delgadas se han llegado a registrar valores de polarización remanente de hasta un orden de magnitud mayor [15], aunque los orígenes de estos elevados valores no están claros [79].

Figura 1.6.- (a) Ciclo de histéresis correspondiente a láminas delgadas epitaxiales de BiFeO_3 y (b) ciclo correspondiente a BiFeO_3 en volumen por el método de sinterización rápida en fase líquida. Figuras adaptadas de los trabajos de Wang *et al.* (ref. [11]) y Zang *et al.* (ref. [83]), respectivamente.

En general, los resultados publicados presentan dificultades en su reproducibilidad y otros trabajos encontrados en la bibliografía con procedimientos similares resultan en

propiedades totalmente distintas. La disparidad de los valores de polarización puede deberse a diferentes motivos, desde una conducción eléctrica aún elevada de las muestras en volumen [18, 86] a modificaciones estructurales estabilizadas por las tensiones en el caso de las láminas delgadas [15]. Sin embargo, el efecto de las tensiones en el aumento de la polarización remanente ha sido rechazado por distintos autores como Erenstein *et al.* [79] o Ederer *et al.* [87]. Una posible solución para solventar la elevada conductividad podría estar en variar el método con el que se prepara el BiFeO₃ [39, 47, 88], mitigando la pérdida de Bi³⁺ para prevenir la formación de Fe²⁺ y de vacantes catiónicas [71]. Sin embargo, parece que lo más efectivo es el dopado de los materiales de BiFeO₃ en las posiciones que ocupan los cationes de Bi³⁺ (posiciones A) o en las posiciones donde se localizan los cationes Fe³⁺ (posiciones B) con pequeñas cantidades de distintos iones. Este dopado podría conllevar importantes cambios en las propiedades dado los efectos que los distintos dopantes pueden tener en la estabilización de la fase pura de BiFeO₃, así como en su densificación y en la química de defectos. Algunos autores proponen el dopado con La³⁺ por ejemplo, para disminuir la conductividad eléctrica [89, 90], observándose ligeras mejoras en la polarización eléctrica de los materiales de Bi_{1-x}La_xFeO₃ [89, 91], aunque no obtienen ciclos saturados que permitan asegurar este efecto. Sin embargo, otros autores en desacuerdo con estas publicaciones afirman que, aunque las pérdidas dieléctricas disminuyen con el dopado con elementos de tierras raras en posiciones A, la sustitución de iones Bi³⁺ a partir de determinadas cantidades tiende a debilitar la actividad estereoquímica del par solitario s² del Bi³⁺ (cuya hibridación origina la ferroelectricidad), dando lugar a un comportamiento paraeléctrico [92, 93]. El dopado de los materiales de BiFeO₃ en las posiciones del Fe³⁺ con manganeso también está muy extendido. Sin embargo, aunque algunos autores afirman que pequeñas cantidades de Mn²⁺ reducen la conductividad de los materiales de BiFeO₃ [94, 95], otros apuntan a un aumento de la conductividad con el aumento del contenido de manganeso [69, 96, 97]. Selbach *et al.* [69] por ejemplo, describen que al ser el BiFeO₃ un semiconductor de tipo p, el dopado con Mn³⁺ da lugar a un aumento de la conductividad eléctrica dado que la hiperestequiometría de oxígeno generada por la oxidación parcial de Mn³⁺ a Mn⁴⁺ da lugar a un aumento de la concentración de vacantes catiónicas en la estructura. Igualmente, el dopado con Nb⁵⁺ sustituyendo al Fe³⁺ también ha sido recogido varias veces en la bibliografía, ya que algunos autores aseguran poder disminuir la conductividad eléctrica de los materiales de

BiFeO₃ con el empleo de este dopante [97-99], lo que se ha atribuido a la disminución de la concentración de vacantes de oxígeno o a una posible segregación del niobio en borde de grano, aumentando la resistividad del material.

En líneas generales son muchos los dopantes que se han empleado para tratar de disminuir la conductividad eléctrica del BiFeO₃ y mejorar su polarización. Desde dopantes aceptores como Pb²⁺, Ni²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ o Ba²⁺ [76, 100-102] en las posiciones A que ocupan los Bi³⁺, hasta dopantes donadores como Nb⁵⁺, Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, V⁵⁺ o W⁶⁺ [70, 97-99, 101, 103-109] en las posiciones B que ocupan los Fe³⁺. Actualmente sigue sin existir un acuerdo sobre si realmente los dopantes aceptores mejoran la respuesta eléctrica del BiFeO₃, y sin embargo, respecto a los dopantes donadores, si parece haber un acuerdo más generalizado en su efecto sobre la disminución de la conductividad eléctrica, aunque existe también discusión al respecto. Como buenos ejemplos de dopantes aceptores muy utilizados en la actualidad, encontraríamos el Sm³⁺ [72, 73, 110-113] y el Nd³⁺ [114-118], que sustituirían al Bi³⁺ en las posiciones A del BiFeO₃, y por el contrario, de entre los dopantes donadores que sustituirían al Fe³⁺ en las posiciones B encontraríamos el Nb⁵⁺ [97-99] y el Ti⁴⁺ [70, 103, 104, 119]. Estos dopantes son los que más se emplean en la actualidad con objeto de mejorar la respuesta ferroeléctrica del BiFeO₃. Sin embargo, a pesar de la disminución en la conductividad eléctrica, en general los ciclos ferroeléctricos obtenidos para los materiales de BiFeO₃ dopados con propiedades dieléctricas mejoradas tampoco son saturados.

En cuanto a la respuesta magnética, los cristales de BiFeO₃ presentan un antiferromagnetismo intrínseco débil dada la superestructura del cicloide de spin, pero esta superestructura puede truncarse dando lugar a un comportamiento ferrimagnético. Esto sucede al aplicar altos campos magnéticos (aproximadamente 20 T), al reducir el tamaño de partícula, al introducir restricciones en láminas delgadas o al llevar a cabo sustituciones químicas [120-122]. Autores como Mazumder *et al.* [122] aseguran que se produce una mejora en la magnetización con la reducción del tamaño de partícula en el BiFeO₃. Esta mejora de la magnetización se correlaciona con una descompensación del antiferromagnetismo al disminuir el tamaño, así como con espines descompensados y tensiones anisotrópicas en la superficie de las nanopartículas. Estos autores describen un valor de magnetización de saturación para nanopartículas de BiFeO₃ de un tamaño en torno a 4 nm de aproximadamente 0.4 mB/Fe, considerablemente alto en comparación

con el valor que obtienen para muestras en volumen, de en torno a 0.02 mB/Fe. Por otro lado, las sustituciones químicas han resultado ser una práctica muy recurrida para la mejora de la magnetización de los materiales de BiFeO_3 . La sustitución de Bi^{3+} por iones diamagnéticos en posiciones A de la perovskita, como La^{3+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} o Ba^{2+} resulta en una mejora de la magnetización que está correlacionada con el radio iónico del catión sustituyente (Figura 1.7) [102, 123]. Khomchenko *et al.* [102] sugieren que el origen de la mejora en la magnetización al introducir un dopante diamagnético en las posiciones A está en el aumento de la anisotropía magnetocristalina. Sin embargo, otros autores que estudiaron cerámicas de BiFeO_3 dopadas con Ba^{2+} en volumen preparadas por el método de mezcla de óxidos con un tratamiento térmico posterior en oxígeno, sugieren que la mejora de la magnetización es debida al diferente balance de vacantes de oxígeno [124]. No obstante, hay otros autores que al trabajar con este material también dopado con Ba^{2+} pero en forma de lámina delgada, afirman que la mejora de la magnetización se debe al aumento de la concentración de iones Fe^{2+} [60].

Figura 1.7.- Correlación entre la magnetización y el radio iónico de determinados dopantes en posición A. Figura adaptada del trabajo de Khomchenko *et al.* (Ref. [102]).

También se ha publicado que el dopado en las posiciones B puede resultar en una mejora de la magnetización dado que la sustitución de los iones Fe^{3+} puede aumentar el valor del ángulo Fe-O-Fe, lo que desfavorece energéticamente el cicloide de spin (truncándolo) y da lugar al comportamiento ferrimagnético [125]. En la bibliografía ha sido descrito que dopantes como Ti^{4+} [70, 103, 104, 119], Nb^{5+} [98, 126] o Zr^{4+} [127] pueden originar un ferromagnetismo débil en los materiales de BiFeO_3 .

Queda por tanto claro que la respuesta funcional del BiFeO_3 está muy limitada de cara a sus posibles aplicaciones prácticas. Su elevada conductividad eléctrica y su débil respuesta antiferromagnética hacen que sea necesario introducir dopantes que además, como se ha comentado, pueden reducir la presencia de fases secundarias.

1.3 Sistema BiFeO_3 dopado

Como se ha descrito, la investigación actual en BiFeO_3 se centra sin duda alguna en el dopado del material. De entre todos los dopantes que se han estudiado, los que han proporcionado resultados más interesantes y/o prometedores son el Ti^{4+} [70, 103, 104, 119] y las tierras raras: Sm^{3+} [72, 73, 110-113] y Nd^{3+} [114-118], como veremos a continuación.

1.3.1 Dopado con Ti^{4+}

Como ya se ha descrito anteriormente, es habitual encontrar en la bibliografía el dopado de BiFeO_3 con Ti^{4+} en las posiciones del Fe^{3+} buscando distintos objetivos, entre los que encontramos la reducción de fases secundarias [70], la mejora de la respuesta magnética [70, 103, 104, 119] y principalmente la disminución de la conductividad eléctrica del material [17, 70, 103, 104, 119]. Aunque bien es cierto que existe algún trabajo en el que se describe el efecto contrario, afirmando que la conductividad eléctrica aumenta con este dopante [106]. Kim *et al.* [70] por ejemplo, llevaron a cabo un exhaustivo estudio para averiguar cómo afecta a la respuesta funcional del BiFeO_3 la incorporación de diferentes cantidades de Ti^{4+} , añadiendo concretamente un 0,5 %, un 1% y un 1,5% de este dopante (en mol). Observaron que según aumentaban la cantidad de Ti^{4+} , las

pérdidas dieléctricas disminuían, los ciclos ferroeléctricos perdían su forma redondeada, y aumentaba la magnetización y el campo magnético coercitivo. Gu *et al.* [103] publicaron un interesante trabajo donde compararon los efectos de dopar el BiFeO_3 con mayor cantidad de Ti^{4+} , concretamente con un 5% y con un 10%. En ambos casos comprobaron que la respuesta magnética mejoraba notablemente con respecto a la respuesta magnética débil que exhibe el BiFeO_3 sin dopar, pero la muestra dopada con un 5% mostraba una reducción de las pérdidas dieléctricas de hasta cinco órdenes de magnitud en comparación con la muestra dopada con un 10% de este dopante. El dopado con un 5% de Ti^{4+} exhibía una resistividad eléctrica muy alta, en torno a $10^{14} \Omega\text{cm}$, que se asociaba a la deficiencia de hierro que reduce la cantidad de iones Fe^{2+} presentes en el material. Igualmente, también hay trabajos publicados sobre el dopado de BiFeO_3 con Ti^{4+} en forma de lámina delgada. Liu *et al.* [104] por ejemplo, trabajaron con láminas de BiFeO_3 obtenidas por sol-gel en sustratos de LaNiO_3 en SiO_2/Si , probando también con distintas cantidades de dopante Ti^{4+} . Observaron que con el aumento de éste, las pérdidas dieléctricas también disminuían, aunque quizá lo más relevante de su investigación está en que dopando láminas de BiFeO_3 con Ti^{4+} , la ferroelectricidad y la constante dieléctrica aumentan con respecto a láminas sin dopar.

Uno de los estudios más interesantes sobre el dopado de BiFeO_3 con Ti^{4+} lo encontramos en el trabajo de Bernardo *et al.* [128]. Estos autores preparan cerámicas de BiFeO_3 en volumen dopadas con un 5% de Ti^{4+} a través del método de mezcla de óxidos. Empleando la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) evidencian la formación de una microestructura peculiar (Figura 1.8) [128], formada por granos nanométricos de BiFeO_3 separados por áreas ricas en Ti^{4+} que se originan debido a la tendencia de éste a segregarse de la red perovskita.

Figura 1.8.- Imágenes HRTEM de un grano de BiFeO_3 dopado con Ti^{4+} que evidencian la mayor presencia del dopante en el borde de grano que en el interior. Figura adaptada de la ref. [128].

En un principio, la microestructura aparentemente consistía en granos homogéneos de BiFeO_3 con un tamaño en torno a $0,5 \mu\text{m}$. Sin embargo, observaron que estos granos estaban constituidos por granos nanométricos que no superaban los 50 nm de tamaño y en los que los iones de Ti^{4+} no se distribuían de forma homogénea. Parece que el rango de disolución sólida del Ti^{4+} en el BiFeO_3 es limitado, pues tan solo una pequeña proporción de Ti^{4+} penetra en su estructura cristalina, segregándose el resto hacia el exterior (Figura 1.9) [128].

Figura 1.9.- Diagrama esquemático de la microestructura y de la nanoestructura que se observa en un material de $\text{BiFe}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ donde se señala la mayor presencia de Ti^{4+} en los bordes de los nanogranos. Figura adaptada del trabajo de Bernardo et al. (ref. [128]).

Esta micro-nanoestructura es responsable de los cambios severos observados tanto en las propiedades eléctricas como en las magnéticas del BiFeO_3 . Las intercaras entre granos ricos en Ti^{4+} actúan como barreras resistivas que aumentan la resistividad eléctrica del material, mientras que la existencia de dominios estructurales en la escala de decenas de nanómetros provoca un comportamiento ferrimagnético con un elevado campo coercitivo (del orden de 20 kOe), incluso a temperatura ambiente (Figura 1.10) [128].

Figura 1.10.- (a) Curvas de magnetización a 4 K y 300 K para el BiFeO_3 sin dopar y (b) para el BiFeO_3 dopado con Ti^{4+} . Figura adaptada de la (ref. [128]).

1.3.2 Dopado con tierras raras: Sm^{3+} y Nd^{3+}

El dopado del BiFeO_3 con iones trivalentes de tierras raras en las posiciones A que ocupa el Bi^{3+} es actualmente una de las principales líneas de investigación en la búsqueda de una respuesta funcional mejorada en ausencia de fases secundarias [63-66, 68, 71-73, 89-91, 110-118, 129-136]. En realidad la elección de iones de tierras raras como dopantes reside en motivos de distinta índole. Para empezar, se requiere un ion que no diste mucho del Bi^{3+} en radio y carga para ocupar las mismas posiciones sin distorsionar la red en exceso. Además, numerosos autores como Arnold [71] o Zhang *et al.* [129] afirman que el dopado con un ion de tierra rara mitiga la formación de fases secundarias estabilizando la fase pura de BiFeO_3 . Como ya se ha mencionado, dicho dopado reduce el número de vacantes de oxígeno y bismuto debido a que el oxígeno exhibe una entalpía de enlace significativamente mayor con la tierra rara que con el

bismuto, lo que a su vez reduce la energía libre de Gibbs de formación del BiFeO_3 , haciendo por tanto más estable su formación y minimizando las pérdidas de bismuto. Arnold asegura también una mejora de la respuesta magnética con estos dopantes como otro motivo más para su elección, ya que aumentan la anisotropía magnetocristalina del BiFeO_3 , lo que desfavorece energéticamente el cicloide de spin, es decir, favorece su truncamiento [71]. Sin embargo, la motivación más generalizada a la hora de elegir iones de tierras raras para el dopado de la ferrita de bismuto parece estar en la mejora de la respuesta eléctrica del material, y más concretamente en el aumento de la polarización remanente, la permitividad dieléctrica y los coeficientes piezoeléctricos [71, 17]. Yang *et al.* [17] aseguran que con el dopado de iones de tierras raras se puede conseguir la coexistencia de fases de una manera análoga a como ocurre en el MPB (Morphotropic Phase Boundary) del PZT ($\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$) y que eso lleva asociado una mejora de los coeficientes electromecánicos y por consiguiente de la respuesta piezoeléctrica del BiFeO_3 . El MPB es un rango de composición en el que coinciden dos fases con distinta simetría pero con niveles energéticos muy parecidos, lo que conduce a una respuesta colosal a estímulos externos tales como temperatura, campo eléctrico o campo magnético [17]. En el caso del BiFeO_3 dopado con iones RE^{3+} se ha observado una transformación de la fase de estructura romboédrica con grupo espacial polar $R3c$ del BiFeO_3 a la fase de estructura ortorrómbica del REFeO_3 con grupo espacial no polar Pnma [71]; dependiendo de factores como el porcentaje y el radio del ion RE^{3+} incorporado, se puede alcanzar un límite (un rango) en el que ambas fases coexisten. Este sería el MPB y en él, diferentes propiedades mejoran considerablemente [72]. De las distintas tierras raras de la tabla periódica los iones de los lantanoides son los que más se están estudiando al presentar radios parecidos al Bi^{3+} (radio $\text{Bi}^{3+} = 1,36 \text{ \AA}$, radio $\text{La}^{3+} = 1,36 \text{ \AA}$ [17]). Es más, algunos autores como Yang *et al.* [17] recomiendan incluso dopar con iones de radio inferior al del Bi^{3+} puesto que con ello el enlace Fe-O-Fe se distorsionaría todavía más, disminuyendo así el factor de tolerancia de Goldschmidt (t) lo que provocaría cambios en la estructura de bandas y por tanto en la conductividad eléctrica del material. Teniendo en cuenta que todos los lantanoides a partir del La^{3+} presentan radios iónicos menores que el del Bi^{3+} , su elección parece adecuada (radios iónicos de lantanoides trivalentes con una coordinación 12: $\text{La}^{3+} = 1,36 \text{ \AA}$, $\text{Ce}^{3+} = 1,34 \text{ \AA}$, $\text{Pr}^{3+} = 1,32 \text{ \AA}$, $\text{Nd}^{3+} = 1,31 \text{ \AA}$, $\text{Pm}^{3+} = 1,30 \text{ \AA}$, $\text{Sm}^{3+} = 1,28 \text{ \AA}$, $\text{Eu}^{3+} = 1,28 \text{ \AA}$, $\text{Gd}^{3+} =$

1,27, $\text{Tb}^{3+} = 1,25 \text{ \AA}$, $\text{Dy}^{3+} = 1,24 \text{ \AA}$, $\text{Ho}^{3+} = 1,23 \text{ \AA}$, $\text{Er}^{3+} = 1,22 \text{ \AA}$, $\text{Tm}^{3+} = 1,21 \text{ \AA}$, $\text{Yb}^{3+} = 1,20 \text{ \AA}$ y $\text{Lu}^{3+} = 1,19 \text{ \AA}$) [137].

La transformación de la fase romboédrica de grupo espacial R3c del BiFeO_3 a una fase ortorrómbica Pnma mediante el dopado con iones de lantanoide ha sido registrada de forma distinta en la bibliografía [63, 71, 72, 110, 136]. Distintas rutas han sido propuestas y muchas de ellas incluyen varias transiciones entre distintas fases de simetría ortorrómbica desde la fase romboédrica. Arnold [71] por ejemplo propone diferentes transiciones de fase en función del lantanoide que se utilice y del contenido del mismo. Tal y como se observa en la Figura 1.11 podrían darse hasta tres posibles MPBs diferentes según esta autora. En uno de ellos coexiste la fase romboédrica R3c y una fase ortorrómbica Pbam (representada en la Figura con círculos azules), y como vemos se alcanzaría dopando el BiFeO_3 con un lantanoide que se encuentre entre el La^{3+} y el Eu^{3+} en un rango de composición comprendido entre el 20 % y el 12 % aproximadamente (variando ligeramente según el lantanoide escogido). Utilizando estos mismos iones pero con una composición superior se alcanza otro MPB (representado con cuadrados rojos) en el que coexisten las fases ortorrómbicas Pbam y Pnma. Un tercer MPB lo constituyen la fase R3c y la fase Pnma (representada con cruces verdes) y se alcanza dopando el BiFeO_3 con hasta un 20 % de cualquier lantanoide de radio superior al del Eu^{3+} (porcentajes dados en mol).

Figura 1.11.- Representación esquemática adaptada del trabajo de Arnold (ref. [71]) de las transiciones de fases que experimenta el BiFeO_3 dopado con tierras raras a medida que aumenta el contenido de éstas.

Otros trabajos en cambio contradicen la propuesta de Arnold asegurando haber encontrado transiciones de fase distintas. Karimi *et al.* [63] por ejemplo observan que dopando el BiFeO_3 con menos de un 10 % de lantanoides como Nd^{3+} o Sm^{3+} se observan fases secundarias con estructura tipo silenita y mullita, y que con un 15 % de dopante las fases secundarias desaparecen y se forma la fase ortorrómbica Pbam que coexiste con la fase R3c (esto estaría en consonancia con los resultados de Arnold [72]). Sin embargo, estos autores observan como para composiciones superiores al 20 % de dopante se forma la fase ororrómbica Pnma sin que llegue a desaparecer en ningún momento la fase romboédrica R3c , lo que sí estaría en desacuerdo con la ruta que Arnold propone. Otros trabajos como el de Walker *et al.* [136], también están en desacuerdo. Estos autores observan como el sistema evoluciona desde la fase rombohédrica R3c a la fase ortotrrómbica Pbam con el aumento de la concentración de Sm^{3+} y a continuación la fase Pbam comienza a desaparecer coincidiendo con un aumento de una nueva fase ortorrómbica Pbnm junto con la fase R3c que aumentaría de nuevo (Figura 1.12).

Figura 1.12.- (a) Porcentaje en peso de las fases R3c , Pbam y Pbnm en función de la composición de Sm^{3+} incorporado y (b-d) difractogramas de rayos X comprendidos entre 31° y 33.5° que reflejan la variación de las fases en función de la composición de Sm^{3+} incorporado. Figura adaptada de la ref. [136].

Por tanto vemos que existe una cierta controversia en la bibliografía especializada, en torno a cuáles son las distintas transiciones de fase que tienen lugar en función del lantanoide escogido y de su concentración específica. En cualquier caso, también es cierto que independientemente de cuáles sean dichas transiciones y cuáles los MPB que se puedan estar alcanzando en cada caso, los resultados que sistemáticamente parecen más reproducibles y que al menos muestran unas propiedades más interesantes desde el punto de vista de la respuesta funcional del material son aquellos que, como se mencionaba al inicio de esta sección, se están obteniendo al dopar el BiFeO_3 con samario o con neodimio. Kan *et al.* por ejemplo [72] observan dicha mejora en la respuesta eléctrica del BiFeO_3 al añadir exactamente un 14% en peso de samario. Según estos autores esta concentración de samario caería justo dentro del MPB entre las fases $R3c$ y $Pnma$, y eso explicaría la mejora en la constante dieléctrica, las pérdidas dieléctricas o el coeficiente piezoeléctrico que se observa en la Figura 1.13. Walker *et al.* [110, 136], y Fujino *et al.* [111] también observan semejante incremento en el rendimiento eléctrico del BiFeO_3 al dopar con samario, si bien aconsejan porcentajes un tanto inferiores, en torno al 12 % de Sm^{3+} , indicando que con este valor las propiedades electromecánicas del material llegan a ser tan buenas como en el propio MPB pero con la ventaja de evitar la complejidad de tener presentes las fases romboédrica y la ortorrómbica del BiFeO_3 coexistiendo simultáneamente. Para el caso del dopado con Nd^{3+} diversos autores indican que con este dopante es conveniente en cambio trabajar con intervalos de concentración más altos, de hasta un 20 % de Nd^{3+} para alcanzar el supuesto MPB y la consiguiente mejora en la respuesta eléctrica del material [63, 114].

Figura 1.13.- (a) Representación de la constante dieléctrica y pérdidas a 1 MHz, (b) representación del coeficiente piezoeléctrico d_{33} determinado por PFM (Piezoresponse Force Microscopy) y (c) ciclos de histéresis P-E a 25 kHz de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x)\text{FeO}_3$ en función de la composición de Sm^{3+} . Figura adaptada de la ref. [72].

Para terminar, constatar que además de la mejora en la respuesta eléctrica y/o una apreciable reducción de fases secundarias, el dopado de BiFeO_3 con Sm^{3+} o Nd^{3+} , también ha registrado una cierta mejora en la respuesta magnética del material. Nalwa *et al.* [138] por ejemplo observan una respuesta magnética trabajando con cerámicas de BiFeO_3 dopadas con Sm^{3+} por el método de estado sólido convencional, que no observan en la muestra sin dopar. Singh *et al.* [139] por otro lado observan curvas de histéresis con saturación de la magnetización al dopar el BiFeO_3 con Sm^{3+} en láminas delgadas preparadas por CSD (“*Chemical Solution Deposition*”).

1.4 BiFeO_3 en forma de lámina delgada

Desde el punto de vista de las aplicaciones dentro del campo de la electrónica, la miniaturización de los materiales multiferroicos es un aspecto esencial, y especialmente lo es su obtención en forma de lámina delgada [140] por su facilidad para ser integradas en circuitos microelectrónicos. Además, en el caso particular del BiFeO_3 , muchos de los inconvenientes que se han ido describiendo a lo largo de esta introducción, como son la presencia de fases secundarias, la débil respuesta magnética o la elevada conductividad, podrían ser subsanados cuando se obtiene el material en forma de lámina delgada. Arnold por ejemplo [71], no duda en afirmar que la baja polarización remanente que exhiben las cerámicas de BiFeO_3 en volumen puede verse incrementada en varios órdenes de magnitud cuando se procesa en forma de lámina delgada. Explica que cálculos llevados a cabo por LSDA (“*Local-Spin Density Approximation*”) predicen que el BiFeO_3 puede alcanzar valores de polarización remanente de entre 90 y 100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ y sólo cuando éste ha sido obtenido en forma de lámina delgada se han alcanzado valores comparables [71]. Lo cierto es que a partir del año 2003 comenzó a vislumbrarse un creciente interés en obtener BiFeO_3 en forma de lámina delgada con la idea de poder mejorar la respuesta funcional que habitualmente exhiben las cerámicas de BiFeO_3 en volumen. En aquel año, Wang *et al.* [15] publicaron un artículo en el que aseguraban mejorar hasta un orden de magnitud los valores de magnetización de saturación y los valores de polarización remanente, atribuyendo esta mejora a la tensión que se genera por la falta de acoplamiento físico entre la lámina del material y el sustrato (“*misfit*”).

strain”). No obstante, hay autores que contradicen esta teoría, como Eerenstein *et al.* [79], indicando que la mejora en la respuesta multiferroica del material se debe a la interacción lámina-sustrato sino a la presencia de iones Fe^{2+} que, según ellos, mejoran la magnetización del BiFeO_3 en lámina. En respuesta, Wang *et al.* tuvieron que admitir en otro artículo la existencia de estos iones en sus láminas [141], aunque sugirieron la posibilidad de un aumento gradual en el ángulo de los spines cantedos con la reducción del espesor de la lámina y por lo tanto, con la tensión producida en la interacción con el sustrato. Mantuvieron por tanto su teoría inicial de que la tensión lámina-sustrato es la responsable de la mejora de la magnetización. Años después, en el 2005, Bai *et al.* [121] publicaron resultados en los que observaban como la restricción epitaxial es capaz de romper el cicloide de spin, lo que lleva a una elevada magnetización con campos muy pequeños, y más adelante, en el año 2009, Ryu *et al.* [142] respaldaron la teoría de Wang *et al.* [15] al observar como la magnetización de saturación aumentaba notablemente con la reducción del espesor de la lámina delgada y por lo tanto con el “*misfit strain*”. Ya en los últimos años, autores como Tang *et al.* [143] confirman de nuevo que con el aumento del espesor de la lámina la magnetización disminuye, lo que estaría en consonancia con los anteriores trabajos, aunque también observan cómo las propiedades dieléctricas, la respuesta ferroeléctrica y las pérdidas mejoran con este aumento de espesor.

Siguiendo con la respuesta eléctrica de las láminas de BiFeO_3 , en muchos trabajos publicados se encuentran ciclos ferroeléctricos saturados [15, 84, 85] aunque en muchas ocasiones se ha visto que se trata de resultados poco reproducibles, existiendo una elevada disparidad en los valores de polarización remanente quizá a causa de modificaciones estructurales estabilizadas por las tensiones [15]. Además, los problemas de conducción eléctrica a menudo también están presentes cuando se trabaja con láminas delgadas [78-82] de BiFeO_3 . Algunos autores atribuyen el origen de esta elevada conductividad a la presencia de fases secundarias como Bi_2O_3 , $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ o $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [80, 81], mientras que otros autores en cambio aseguran que se debe a la estructura de defectos, en concreto a la presencia de vacantes de oxígeno y/o de iones hierro en estado de oxidación II [79, 81, 82].

Con todo lo que se acaba de describir, parece claro por un lado que la respuesta funcional es dependiente del espesor con el que se obtengan las láminas de BiFeO_3 ,

aunque encontrar el espesor óptimo es aún fuente de discusión en la bibliografía [143]. Por otro lado, la mejora de la respuesta funcional y la ausencia de fases secundarias en láminas de BiFeO_3 son también fuente de discusión tal y como sucede cuando se trabaja con cerámicas en volumen. Pero además, deben tenerse en cuenta otras consideraciones cuando se trabaja en lámina delgada. La rápida volatilización del Bi^{3+} , por ejemplo, es un problema que puede verse más acusado en la preparación de BiFeO_3 en forma de lámina delgada a causa de la elevada relación superficie-volumen. Pavlovic *et al.* [144] evidencian que el espesor de la lámina puede afectar fuertemente la estabilización de la fase de perovskita BiFeO_3 , dando lugar a una alta cantidad de fases secundarias si la lámina presenta un espesor demasiado pequeño. Estos autores trabajan en la obtención de láminas delgadas de BiFeO_3 por un método en disolución seguida de una deposición por *spin-coating* y afirman que la presencia de la fase tipo mullita $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ se ve incrementada al obtener una lámina con muy bajo espesor; la explicación que proponen es la antes mencionada elevada relación superficie-volumen: la gran superficie expuesta hace que el óxido de bismuto, que presenta elevada presión de vapor, pueda evaporarse fácilmente durante el tratamiento térmico. En consecuencia, se produciría una pérdida en la estequiometría (deficiencia de Bi) y esto induciría la formación de la fase rica en hierro (fase de estructura tipo mullita). Sin embargo, para su aplicación en el campo de los circuitos microelectrónicos, el grosor de la capa del material debe encontrarse típicamente entre fracciones de nanómetros hasta el orden de centenas de nanómetros lo que implica no solo una limitación desde el punto de vista de la presencia de la fase secundaria rica en hierro, sino también fuertes interacciones con el sustrato, lo que supone grandes cambios en el procesamiento y propiedades respecto a los materiales en volumen. Por ejemplo, la estructura cristalina de los materiales de BiFeO_3 puede cambiar de romboédrica a ortorrómbica en láminas delgadas epitaxiales [15].

La elección del sustrato también resulta ser un parámetro crítico en la preparación de BiFeO_3 en forma de lámina ya que la interacción con éste puede originar orientación preferencial, tensiones o texturación. Un sustrato ampliamente utilizado es el constituido por $\text{Pt}(111)/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ [144, 145] o el $\text{Pt}(100)/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ [146], pues según los autores que los han utilizado, ambos favorecen su crecimiento epitaxial. Por la misma razón, es también frecuente el empleo de sustratos de $\text{Si}(100)$ [147], $\text{SiO}_2(100)$

[148], $\text{SrTiO}_3(111)$ [142, 149, 150], $\text{Pt}(111)/\text{TiN}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ (100) [151] o LaNiO_3 recubriendo sustratos de Si [152, 153].

Por último mencionar que el método de obtención de las láminas es en sí mismo un factor clave a la hora de definir sus propiedades. A continuación se detallan las principales características de algunos de los métodos de procesamiento de láminas que se han utilizado (o se están utilizando) para obtener láminas delgadas de BiFeO_3 . Para mayor claridad, la primera forma de clasificar los distintos métodos podría ser aquella que tenga en cuenta el rango de espesores que se obtiene con cada tipo de técnica de deposición. Según su valor estaremos ante una técnica de producción de película delgada o gruesa. Por ello, y como criterio más generalizado, se considera que a valores de espesor menores a $1\text{ }\mu\text{m}$ se incluirá la técnica en la denominación “lámina delgada” [154]. Otro criterio más extendido para su clasificación estaría en el proceso que se lleva a cabo durante el método de deposición, existiendo por tanto técnicas puramente físicas o puramente químicas. No obstante hay un gran abanico de procesos, como los que se basan en descargas luminiscentes o “sputtering” reactivo, que no se pueden considerar puramente físicos o químicos sino que, al intervenir en ellos tanto procesos químicos como físicos, éstos se combinan entre sí dando lugar a los métodos físico-químicos de deposición [154]. Sin embargo, es el estado de agregación del medio que cada técnica emplea el que determina la clasificación que más se utiliza dando lugar a dos grandes grupos de métodos de deposición: aquellos que emplean un medio en fase vapor o plasma por un lado y los que emplean un medio líquido por otro.

1.4.1 Métodos de deposición a partir de vapor o plasma

Los métodos que emplean un medio en fase vapor o plasma son esencialmente dos: la Deposición Física de Vapor (PVD, “*Physical Vapour Deposition*”) y la Deposición Química de Vapor (CVD, “*Chemical Vapour Deposition*”). La diferencia reside en que en el primero de ellos es el propio material, el BiFeO_3 , el que se sublima y es transportado desde la fuente hasta la superficie del sustrato, donde se condensa formando una lámina delgada y sólida sobre la superficie del mismo [154]. En el segundo método en cambio, son los reactivos como el Fe_2O_3 y el Bi_2O_3 , u otros

precursores de hierro y bismuto más complejos como $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ y BiCl_3 [155], los que se evaporan para que reaccionen entre sí en fase gaseosa sobre el sustrato. El método es muy parecido al PVD solo que en este caso se produce una reacción química previa a la deposición.

El método de PVD engloba diferentes técnicas que se diferencian entre sí en el mecanismo que emplean para sublimar el material que se desea depositar sobre el sustrato. Muchas de estas técnicas han sido ampliamente utilizadas para la obtención de láminas delgadas de BiFeO_3 [156-170]. Una de las más utilizadas sería la pulverización catódica, más conocida como “*sputtering*”, y con ella el material a depositar sobre el sustrato se evapora o se sublima por bombardeo de iones altamente energéticos. La técnica emplea un plasma ionizado que incide sobre el sólido (blanco o “*target*”) de BiFeO_3 golpeando la agrupación de átomos densamente empaquetados produciendo la expulsión de algunos de éstos desde la superficie (pulverizándolos), que serán a continuación dirigidos hacia el sustrato por acción de un campo eléctrico. Los átomos, al no encontrarse en un estado de equilibrio termodinámico, condensan en la superficie del sustrato al chocar con el mismo (Figura 1.14). El proceso tiene lugar en una cámara donde se ha generado un alto vacío.

Figura 1.14.- Representación esquemática del mecanismo que tiene lugar durante la formación de una lámina delgada por *sputtering*.

Esta técnica a dado muy buenos resultados en la búsqueda de láminas delgadas de BiFeO_3 . Rojas *et al.* [163] por ejemplo, han conseguido recientemente obtener láminas

delgadas de BiFeO_3 dopado con bario y níquel donde observan como un aumento de la presión parcial de oxígeno induce cambios morfológicos importantes y una reducción del espesor de la lámina (Figura 1.15).

Figura 1.15.- Micrografías FESEM adaptadas del trabajo de Rojas *et al.* (ref. [163]) de la superficie y el corte transversal de láminas de BiFeO_3 dopadas con bario y níquel obtenidas a una presión de (a, c) $1,8 \cdot 10^{-2}$ Torr y (b, d) $3,6 \cdot 10^{-2}$ Torr.

Además, han sido capaces de observar una buena respuesta ferroeléctrica a pesar de haber observado una distorsión de la simetría romboédrica. Estos autores emplearon una variante del *sputtering* convencional conocida como *rf sputtering*. Esta variante se basa en la alternancia del campo eléctrico en la cámara de vacío con el empleo de radiofrecuencias para evitar así una acumulación de carga en ciertos tipos de *targets*. El *rf sputtering* también ha sido utilizado por otros autores para la obtención de láminas de BiFeO_3 , como Kaya *et al.* [164], que consiguieron una lámina de unos 300 nm de espesor con propiedades dieléctricas óptimas para ser utilizadas en capacitores con un determinado rango de voltajes aplicados. Otra variante del *sputtering* muy utilizada para la fabricación de láminas de BiFeO_3 es el *magnetron sputtering*. En esta variante se aplica un campo magnético perpendicular al campo eléctrico para aumentar el porcentaje de iones que deben golpear el *target*, ya que la descarga eléctrica que se

emplea para tal fin en el sputtering convencional a menudo no es suficiente. Autores como Somrani *et al.* [165] la han utilizado consiguiendo láminas de BiFeO_3 libre de fases secundarias y con interesantes propiedades ópticas, aunque requirieron de una calcinación a $700\text{ }^\circ\text{C}$ posterior a la deposición. De cualquier modo, es importante añadir que la técnica no siempre ha dado resultados tan óptimos. Couture *et al.* [162] por ejemplo, han observado como después de la deposición por *sputtering* a temperatura ambiente y una posterior calcinación, obtienen una lámina de BiFeO_3 con un alto contenido en fases de hierro como magnetita y meghamita, que son las responsables del supermagnetismo encontrado y de la baja magnetización de saturación que obtienen.

Otra técnica dentro de las comúnmente conocidas como PVD sería la Deposición por Laser Pulsado (PLD; “*Pulsed Laser Deposition*”). En esencia, la técnica es muy parecida al *sputtering*, solo que en ésta es un láser pulsado (pulso a pulso) de alta potencia el que incide en el sólido para sublimarlo produciéndose una interacción láser-*target*. Esta técnica también requiere un alto vacío y ha sido ampliamente utilizada para la obtención de láminas de BiFeO_3 . Crassous *et al.* [166] logran láminas de BiFeO_3 dopadas con La^{3+} con distintos espesores y todos ellos por debajo de los 100nm , observando cómo los dominios ferroeléctricos varían con respecto a este espesor. Otros autores como Prashanthi *et al.* [167] obtuvieron también por PLD láminas de BiFeO_3 con características fotoluminiscentes con una calcinación posterior necesaria, y Ryu *et al.* [142] obtuvieron láminas de BiFeO_3 con la intención de estudiar como afectaba el espesor a la magnetización de saturación, observando cómo ésta aumentaba con la disminución del mismo. Recientemente Han *et al.* [168] han publicado un trabajo en el que consiguen alcanzar el MPB en láminas de BiFeO_3 por PLD sin dopar con cationes de tierras raras. Afirman que la coexistencia de ambas fases se debe al acoplamiento interfacial entre los octaedros de oxígeno de la fase romboédrica del BiFeO_3 con los octaedros de una fase ortorrómbica Pnma que constituye el sustrato.

Otra técnica que no conlleva una reacción química para la deposición de láminas delgadas y que por lo tanto se incluye entre las técnicas de PVD, sería la Epitaxia de Haces Moleculares (MBE, “*Molecular Beam Epitaxy*”). En esta, a diferencia de las anteriores, el sólido es sublimado por efecto de la temperatura. Cuando las condiciones son adecuadas, la lámina delgada crece reproduciendo la estructura cristalina en la superficie del sustrato, de ahí la denominación de epitaxia o crecimiento epitaxial (del

griego “epi”= sobre y “taxis”= orden) [171]. Algunas de las ventajas que presenta la técnica es que permite obtener materiales con una extraordinaria pureza y modular el nivel de dopado en cada material de manera intencionada [154]. Permite también controlar el espesor de las capas depositadas a lo largo de la dirección de crecimiento con resolución atómica y de forma reproducible. De hecho, se tiene la posibilidad de controlar la deposición de una capa de átomos sobre otra capa de átomos, lo que hace que hoy en día sea una de las técnicas más prometedoras, sobre todo en el área de las heteroestructuras (crecimiento epitaxial) donde se requiere un control preciso de la deposición de capas. Otras ventajas serían la versatilidad y simplicidad de operación, la direccionalidad de los haces de átomos o moléculas hacia el sustrato donde se forma la capa cristalina y por último la posibilidad de realizar medidas de caracterización “in situ” (espectroscopía de masas, espectroscopía de electrones Auger (AES), espectroscopía de masa de iones secundarios (SIMS), microscopía de visualización electrónica (SEM), difracción de rayos X, etc.) que permitan estudiar los procesos fundamentales que tienen lugar en el crecimiento del cristal. El mayor inconveniente sin embargo reside en el ultravacío que se requiere, así como en el coste del equipo dado su elevada sofisticación. La técnica ha sido ampliamente utilizada para la obtención de láminas de BiFeO_3 como se ha registrado por ejemplo en los trabajos de Ihlefeld *et al.* [169, 172] o el de Laughlin *et al.* [170], que lograron láminas de BiFeO_3 libre de fases secundarias y con respuesta funcional interesante. Por concretar un poco más, Laughlin *et al.* [170] lograron láminas de BiFeO_3 con muy alta cristalinidad que pudieron observar por microscopía electrónica de transmisión. Observaron que el BiFeO_3 en lámina cristalizaba con una estructura romboédrica distorsionada y confirmaron su respuesta multiferroica al observar ferroelectricidad por PFM y el antiferromagnetismo de tipo G característico del BiFeO_3 con un comportamiento ferromagnético residual que disminuía con el aumento del espesor. Sin embargo, a pesar de lo prometedora que resulta la técnica, Ihlefeld *et al.* [169] aseguran que los resultados que obtuvieron, especialmente en cuanto a respuesta funcional se refiere, son los mismos que se pueden llegar a obtener por PLD, y otros autores como Deepak *et al.* [173], no dudan en afirmar que la técnica, a pesar de proporcionar un buen control sobre el crecimiento de láminas de BiFeO_3 , tiende a originar vacantes de oxígeno como consecuencia de la incompleta oxidación metálica, lo que conduce a una conductividad de tipo-n.

Como se ha comentado al comienzo de este apartado, el segundo método que emplea un medio en fase vapor o plasma para la deposición de láminas delgadas es el CVD. Este método requiere una reacción química entre los precursores en fase vapor sobre el sustrato y aunque quizá resulte menos precisa que otras como el MBE, no se requieren presiones de tan alto vacío, el coste del equipo no es tan caro y también se consiguen monocapas del material a depositar. El mayor inconveniente reside en que no siempre es posible encontrar los gases precursores adecuados o las condiciones idóneas de reacción para dar un producto con la composición y estequiometría apropiada. En el caso concreto del BiFeO_3 pueden aparecer problemas debido a la facilidad del bismuto para volatilizarse por lo que es esencial el precursor de bismuto que se elija. Aún así, el CVD ha sido también ampliamente utilizado para la obtención de láminas delgadas de BiFeO_3 [155, 173, 174], donde es merecido mencionar el trabajo desarrollado por Moniz *et al.* [155]. Estos autores aseguran conseguir láminas delgadas de BiFeO_3 con orden ferromagnético y ferroeléctrico a temperatura ambiente, y como novedad, afirman haberlo logrado partir de un precursor complejo no volátil. Se trata del $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{BiCl}_2]$, que resultó de la reacción química entre el $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ y el BiCl_3 . Además, estudiaron distintas temperaturas de calcinación observando en todas ellas fases secundarias hasta que a 700 °C confirman su desaparición mediante difracción de rayos X y espectroscopía raman.

Existe una variante del método CVD en la que se inyecta en el sistema un líquido metalorgánico como precursor. Este contiene reactivos organometálicos que reaccionarán y condensarán en la superficie del sustrato [173, 174]. Esta variante es conocida como MOCVD (“*Metalorganic Chemical Vapor Deposition*”), y permite un mayor control del espesor y dopado de las láminas obtenidas [154]. El MOCVD ha sido también muy utilizado para preparar láminas delgadas de BiFeO_3 y como buenos ejemplos podemos encontrar los trabajos de Deepak *et al.* [173] o de Thery *et al.* [174]. Los primeros [173] lograron obtener láminas de BiFeO_3 con respuesta ferroeléctrica evidenciada por PFM, empleando $\text{Fe}(\text{thd})_3$ como precursor de hierro con el que según ellos es posible controlar la volatilización del bismuto y por consiguiente la estequiometría buscada. Los segundos [174], utilizaron en cambio $\text{Fe}(\text{tmhd})_3$ como precursor de hierro y dos precursores de bismuto distintos, el $\text{Bi}(\text{tmhd})_3$ y el $\text{Bi}(\text{mmp})_3$. Afirman que el segundo resulta más efectivo que el primero, aunque aconsejan el uso de un solo precursor que

contenga tanto bismuto como hierro para tratar de controlar mejor la estequiometría. Estos autores no logran una lámina de BiFeO_3 libre de fases secundarias. Análisis llevados a cabo por difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión sugirieron la ausencia de posibles fases parásitas, sin embargo, los análisis llevados a cabo por XPS revelan la presencia de fases ricas en hierro que junto con la presencia de un balance observado $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, puede ser responsable de la mejora en la respuesta magnética con respecto a las muestras de BiFeO_3 en volumen.

Quedan por tanto al descubierto algunos inconvenientes que visiblemente conllevan el uso de cualquiera de estas técnicas de deposición en fase vapor o plasma. Para empezar, a pesar de que en la mayor parte de la bibliografía consultada se ha logrado obtener láminas de BiFeO_3 con buena cristalinidad y con respuesta funcional interesante, en muchas ocasiones el control de la estequiometría ha resultado ser un problema. La elevada volatilidad del bismuto parece que puede verse incluso más acusada con el uso de algunas de estas técnicas y a menudo la dificultad para reducir o eliminar la presencia de fases secundarias sigue presente. Sin embargo, el mayor de los inconvenientes radica en el elevado consumo energético en términos de presión y temperatura, así como en el alto coste económico que todas estas técnicas implican. Se trata de equipos muy sofisticados que requieren presiones de alto vacío y muy elevadas temperaturas para la obtención de láminas delgadas, y aunque es cierto que en el método de CVD el requerimiento de presión de vacío es algo menor en comparación con las demás técnicas, también implica el procesamiento con muy bajas presiones. Se considera por tanto necesaria la búsqueda de métodos sostenibles (desde un punto de vista energético y económico) para el procesamiento de láminas delgadas, que puedan reportar beneficios superlativos como simplicidad, eficiencia económica, o benevolencia medioambiental. Además, al reducir la energía implicada en el procesamiento, el espectro de materiales que pudieran ser accesibles se ampliaría considerablemente (las técnicas de deposición mencionadas son métodos de gran utilidad para materiales térmicamente estables, pero puede que no sean aplicables a sustancias volátiles o metaestables como el BiFeO_3) [175]. De todos modos, la preocupación por el empleo de métodos sostenibles durante el procesamiento de materiales cerámicos avanzados está en auge, y no solo en la síntesis de láminas delgadas. Esta preocupación en aumento es consecuencia del elevado consumo

energético que supone la producción, uso y empleo de los materiales avanzados con los que la sociedad ha evolucionado [176].

1.4.2 Métodos de deposición a partir de disoluciones

Los métodos anteriormente descritos son de gran utilidad para obtener láminas de BiFeO_3 con un alto control sobre el hábito de crecimiento cristalino del material depositado, es decir sobre factores microestructurales que son fundamentales a la hora de definir la respuesta funcional del material: morfología, cristalinidad y orientación cristalográfica. Eso sí, al implicar la formación de gases o plasmas de átomo o iones en condiciones de alto vacío, no dejan de ser métodos muy complejos, caros y con un elevado coste energético. En este contexto, una alternativa sería el empleo de métodos más sostenibles [176], entre los que podemos encontrar los métodos de deposición en disolución, que suelen integrarse dentro de un grupo conocido con las siglas CSD “*Chemical Solution Deposition*”. Estos métodos se caracterizan principalmente porque en ellos es un líquido el que transporta los precursores hasta el sustrato. Los precursores son disueltos en una primera etapa del proceso y en una segunda etapa la disolución se deposita sobre el sustrato. Finalmente, un tratamiento térmico a una temperatura relativamente baja permite la obtención de una lámina delgada homogénea, consolidada con elevada densidad y continua a lo largo de todo el sustrato (Figura 1.16).

Figura 1.16.- Esquema adaptado del la ref. [177] con los pasos a seguir en el método de deposición a partir de disolución para la obtención de láminas delgadas.

Además del bajo consumo energético, al no requerir altas temperaturas ni presiones de alto vacío, los métodos CSD proporcionan elevada homogeneidad del producto obtenido [178], así como un elevado control morfológico sobre la lámina depositada

variando la composición, la viscosidad de la disolución, el pH de la misma, o su concentración.

Como se ha indicado los métodos CSD fundamentalmente constan de dos etapas. La primera de ellas consiste en la disolución de los precursores, para lo cual existen distintas técnicas como el proceso sol-gel, los procesos de quelación, o los llamados procesos de descomposición metalo-orgánica (MOD, “*Metallo-Organic Decomposition*”). La segunda etapa corresponde a la deposición sobre el sustrato de la disolución formada en la primera etapa, para lo que se pueden emplear también distintas técnicas entre las que se podría destacar la deposición por aerosol o *spray-coating*, el recubrimiento por inmersión o *dip-coating*, o la deposición por centrifugado, más conocido como *spin-coating* [177].

De entre todas estas posibilidades, la combinación más frecuente para preparar láminas de BiFeO_3 es aquella que utiliza el proceso sol-gel para la primera etapa de preparación de disoluciones y el *dip-coating* o el *spin-coating* para la deposición. En cuanto a la etapa por sol-gel, pueden distinguirse dos vías diferentes, una a partir de dispersiones coloidales y otra a partir de alcóxidos [179]. La primera vía se basa en la dispersión de partículas coloidales, aisladas o mezcladas con iones alcalinos o alcalinotérreos, en un medio líquido. La desestabilización del “sol” por medio de la adición de electrolitos provoca la gelificación. El gel se seca y se sinteriza, normalmente, a temperaturas próximas a los 1000 °C [179]. La segunda vía es la más utilizada y consiste en la preparación de “soles” por reacciones de hidrólisis y policondensación de derivados metalorgánicos en soluciones alcohólicas. Esta vía normalmente implica por tanto el uso de alcoholes para disolver los precursores metálicos y formar así alcóxidos metálicos, que presentan una alta reactividad en presencia de agua. Los alcoholes comúnmente utilizados son metanol, etanol, 2-metoxietanol y 1,3-propanodiol [180, 181]. La selección de los componentes catiónicos y del disolvente es crucial para controlar la hidrólisis y la reacción de condensación subsiguientes, que es la base para el desarrollo de especies poliméricas y el enlace metal-oxígeno-metal (M-O-M) tras el tratamiento térmico [177]. La primera evolución de las redes inorgánicas se produce a través de la reacción entre una molécula de agua y el alcóxido, reemplazando un ligando OR (siendo R un grupo alquilo) por un grupo hidroxilo –OH. Una vez iniciada la reacción de hidrólisis, dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden unirse mediante

una reacción de condensación, produciéndose cadenas de naturaleza M-O-M, liberando una molécula de agua o alcohol. Mediante las reacciones de hidrólisis y condensación es posible crear estructuras más o menos ramificadas (gel). De hecho, una completa condensación llegaría a producir óxidos compactos [179, 182, 183]. Se suelen emplear también ácidos o bases que actúen como catalizadores del proceso. El alcohol 2-metoxietanol es ampliamente utilizado para la reacción de intercambio de grupos -OH en la que se forma el alcóxido metálico debido a su naturaleza bidentada. Por lo tanto, el alcóxido recién generado es menos propenso a la hidrólisis, lo que permite la fácil formación de gel en lugar de precipitar [184]. En la mayoría de los trabajos estudiados en la bibliografía, el 2-metoxietanol es utilizado conjuntamente con el ácido acético que actúa como agente quelante [147] o incluso como catalizador [185]. En cuanto a la segunda etapa como decíamos es habitual encontrar trabajos que depositan las disoluciones precursoras de BiFeO_3 bien por *dip-coating*, o bien por *spin-coating*. En el caso del *dip-coating*, se trata de un proceso sencillo de deposición de la disolución precursora que consiste en la inmersión del sustrato en la misma disolución. Cuando éste se extrae, se arrastra una película del líquido que permanece adherida al sustrato cubriéndolo por completo. Se procede a continuación a los consiguientes tratamientos de secado y cristalización. El proceso de formación de la película obedece al equilibrio mecánico del fluido entre la película arrastrada y el líquido que retrocede. El equilibrio está gobernado por varias fuerzas; la resistencia viscosa y las fuerzas gravitatorias desempeñan el papel más importante, pero también juegan un papel relevante fuerzas como la tensión superficial, la fuerza de inercia o la presión [186]. Una competencia entre estas fuerzas en la región de deposición de la lámina gobierna su espesor [177]. Como ejemplo, Hu *et al.* [187] prepararon láminas de BiFeO_3 y de BiFeO_3 dopado con un 30% de La^{3+} mediante sol-gel+*dip-coating* sobre sustratos de ITO (formado por óxido de indio y estaño). Observaron una estructura de tipo perovskita romboédrica en la muestra sin dopar y una estructura distorsionada en la muestra dopada. Además, confirmaron una mejora tanto en la respuesta magnética como en la ferroeléctrica con el dopado del material. Otro trabajo muy interesante fue el que llevaron a cabo Fruth *et al.* [188] en el que obtuvieron láminas de BiFeO_3 por sol-gel+*dip-coating* sobre sustratos de SiO_2 (Figura 1.17). Utilizaron dos agentes quelantes distintos, ácido cítrico y alcohol de polivinilo, y variaron algunos de los parámetros del procesamiento durante la

preparación de las disoluciones por sol-gel para ver como afectaban al espesor, a la densidad o a las constantes ópticas de las mismas.

Figura 1.17.- Micrografía FESEM adaptada del trabajo de Fruth *et al.* (ref. [188]) de una lámina de BiFeO_3 obtenida por sol-gel+*dip-coating* usando alcohol de polivinilo como agente quelante.

En cuanto al *spin-coating*, el proceso consiste en depositar o verter la disolución precursora sobre un sustrato que gira en un plano horizontal a una velocidad determinada y durante un tiempo determinado. Las fuerzas centrífugas generadas por el disco giratorio expanden la disolución por todo el sustrato hasta cubrirlo por completo [189]. El sustrato se mantiene fijo sobre el disco giratorio aplicando un pequeño vacío sobre su parte inferior, y así de esta manera cuando el disco gira el sustrato gira también manteniéndose fijo en el disco. Durante el tiempo en el que el sustrato permanece girando, el exceso de líquido escurre por los bordes abandonando el sustrato en un proceso de drenaje [179] y la velocidad de eliminación del líquido va disminuyendo conforme se incrementa el espesor de la película, debido al aumento de la viscosidad. Terminada la rotación, se da paso al tratamiento de secado para eliminar el disolvente [190] y finalmente al tratamiento de cristalización (Figura 1.18).

Figura 1.18.- Representación de un proceso de *spin-coating* para la deposición de la disolución precursora.

Una de las ventajas del *spin-coating* es que la película se vuelve uniforme en espesor durante la etapa de drenaje, ya que la viscosidad no depende de la cizalla y no varía sobre el sustrato. Durante el drenaje la fuerza centrífuga es mayor que la fuerza de la gravedad, generando un rápido adelgazamiento de la capa. La película alcanza su espesor final por evaporación después de que se vuelva lo suficientemente fina y viscosa como para que no fluya. Como se ha comentado, se conoce a la técnica con el nombre de sol-gel+*spin-coating* [191] y son muchos los autores que afirman conseguir una fase pura de BiFeO_3 con interesante respuesta funcional en forma de lámina delgada mediante esta técnica [143, 147, 192, 193]. En la mayoría de los trabajos consultados en la bibliografía se parte de nitrato de bismuto (con algo de exceso para compensar las posibles pérdidas de volatilización de Bi_2O_3) y de nitrato férrico como precursores para la preparación de las disoluciones en la primera etapa sol-gel. Se emplea 2-metoxietanol como disolvente y ácido acético como agente quelante, que evita la excesiva tendencia de los alcóxidos a reaccionar. En su mayor parte, los alcóxidos de metal de transición muestran polaridad con alta tendencia a hidrólisis y condensaciones rápidas, requiriendo ligandos acomplejantes o quelantes para limitar reacciones no controladas. Es por esta razón por la que se emplea el ácido acético, para bloquear el sitio de hidrólisis del alcóxido metálico [177]. Por último, en muchas ocasiones se añade etanolamina para ajustar la viscosidad de la disolución final, lo cual es fundamental de cara al posterior proceso de deposición por *spin-coating*. Las disoluciones se preparan típicamente desde unas concentraciones de 0.1 M a 0.3 M [147], siendo la concentración de 0.2M la más habitual [143]. Formadas las disoluciones, la deposición de las mismas se realiza sobre sustratos orientados en los que se ha observado un buen crecimiento epitaxial de los granos de BiFeO_3 . Algunos de estos sustratos son de Silicio metálico orientado en (100)

[147], $\text{SiO}_2(100)$ [148], $\text{SrTiO}_3(111)$ [142, 149, 150], $\text{Pt}(111)/\text{TiN}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(100)$ [151] o LaNiO_3 sobre Silicio [152, 153]. Das *et al* [78] consiguen láminas transparentes de BiFeO_3 por *spin-coating* sobre sustratos de vidrio tras unas condiciones de preparación de la disolución y de tratamiento térmico posterior controladas. Sin embargo, parece que los sustratos más utilizados son los de $\text{Pt}(111)/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ [144, 145] o de $\text{Pt}(100)/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ [146]. El método parece dar buenos resultados en lo que a la obtención de láminas delgadas de BiFeO_3 se refiere, en ausencia de fases secundarias y con una respuesta funcional interesante. Tang *et al.* [192] por ejemplo han publicado varios trabajos en los que han logrado obtener láminas bien consolidadas de BiFeO_3 donde se estudia cómo las propiedades eléctricas y magnéticas varían en función del tamaño de grano [192] y en función del espesor de la lámina [143]. De hecho, en uno de sus trabajos [147], describen cómo obtienen distintos espesores partiendo de disoluciones precursoras de distinta concentración, siendo mayor el espesor a mayor concentración. Estos autores demuestran además que la concentración de la disolución precursora tiene una influencia directa sobre la morfología de la lámina, sobre la microestructura y sobre sus propiedades físicas. En otro trabajo, Quan *et al.* [151], observan un notable aumento en la polarización remanente y un significativo descenso de las pérdidas dieléctricas al dopar láminas de BiFeO_3 con un 20% de Ce^{3+} . Atribuyen esta mejora de las propiedades eléctricas a la reducción de la volatilización del bismuto y a la reducción del balance $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Sin embargo, el método sol-gel+*spin-coating* también ha planteado inconvenientes, tal y como indican Singh *et al.* [194], pues de nuevo se observa la presencia de fases secundarias ricas en hierro al fabricar láminas delgadas de BiFeO_3 en sustratos de $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$. También observan eso sí cómo el aumento del espesor reduce esta fase secundaria lo que estaría en consonancia con el trabajo de Pavlovic *et al.* [144], que ha sido descrito al comienzo del apartado 1.4, en el cual se afirma que con el aumento del espesor disminuía la relación superficie-volumen, lo que puede reducir también la volatilización del bismuto evitando la formación de fases parásitas ricas en hierro.

Una alternativa más reciente para obtener láminas de BiFeO_3 de forma más sostenible se basa en aplicar el método sol-gel+*spin-coating* que se acaba de describir pero introduciendo una variante que consiste en preparar la disolución precursora (el “sol”) en medio acuoso. Con ello, además de reducir notablemente el consumo energético, se

evitarían los disolventes orgánicos tóxicos que habitualmente emplea el método sol-gel convencional para disolver los precursores metálicos como el ya mencionado 2-metoxietanol. Haciendo por tanto hincapié en la sostenibilidad del proceso, esta alternativa implicaría una mejora, quizá no tanto desde el punto de vista energético pero sí desde el ecológico. El método se basa en que los precursores utilizados son disoluciones acuosas, en las que los iones metálicos de interés se estabilizan en complejos con ligandos quelantes tales como peróxidos o citratos [195]. Estas disoluciones precursoras homogéneas son estables en condiciones ambientales durante periodos prolongados de tiempo, y una vez se han formado están en disposición de depositarse sobre un sustrato adecuado por *spin-coating* para obtener láminas delgadas. Después de la deposición, los restos de disolventes o agentes añadidos a la disolución se eliminan termo-oxidativamente mediante un tratamiento térmico optimizado para producir así la fase pura del óxido metálico. Esta ruta proporciona un control de la composición excelente (debido al alto grado de homogeneidad), es relativamente barata y permite una deposición sencilla de láminas con un espesor que varía desde varios cientos de nanómetros hasta unos pocos nanómetros [196]. Ya existen algunos trabajos muy recientes en los que logran la obtención de láminas delgadas de BiFeO_3 con un buen control sobre las fases parásitas, evitando el uso de disolventes orgánicos disolviendo los precursores metálicos en un medio acuoso [144, 197, 198]. Entrando un poco más en detalle y enfocando el método hacia la obtención de láminas de BiFeO_3 , este procedimiento sol-gel acuoso + *spin-coating* comprende una primera etapa en la que los precursores de los metales de interés se disuelven individualmente en un medio acuoso. En el caso del BiFeO_3 , en esta primera etapa se prepara una disolución monometálica de Bi^{3+} por un lado y de Fe^{3+} por otro, para combinarlas posteriormente entre sí en una segunda etapa con una estequiometría 1:1 Fe:Bi, logrando así la disolución multimetálica precursora de la lámina de BiFeO_3 . Los precursores de bismuto y de hierro más utilizados son el citrato de bismuto ($\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_3$) y el citrato férrico ($\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_3$) respectivamente. Este proceso de disolución también implica el uso de agentes quelantes para formar complejos estables, estando el ácido cítrico y citratos derivados entre los más utilizados para tal fin [197, 199-201]. El siguiente paso consiste en depositar esta disolución multimetálica sobre el sustrato por *spin-coating* para a continuación llevar a cabo el correspondiente tratamiento de secado y de cristalización. Se debe tener en cuenta que el tratamiento de secado debe dividirse en varias etapas, de

lo contrario se podrían generar defectos morfológicos como micro-grietas por la evaporación súbita o la descomposición de todos los compuestos de la disolución simultáneamente [202]. En cuanto al tratamiento de cristalización, Pavlovic *et al.* [144] afirman que no se debe superar la temperatura de 600 °C durante la cristalización final de la lámina de BiFeO_3 , de lo contrario aparecerían fases secundarias ricas en hierro, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (Figura 1.19), cuya presencia se sabe que puede afectar a la respuesta multiferroica del material. Estas fases se relacionan con la facilidad de volatilización del bismuto, que a temperaturas superiores a 600 °C comienza a evaporarse cambiando la estequiometría del material por deficiencia de bismuto y dando lugar a estas fases secundarias ricas en hierro. Además, la interacción con el Pt del sustrato a temperaturas superiores a 600 °C también puede contribuir a este efecto.

Figura 1.19.- Micrografías FESEM de láminas de 3 capas de BiFeO_3 adaptadas del trabajo de Pavlovic *et al.* (ref. [144]) tratadas a (a) 600 °C, (b) 650 °C y (c) 700 °C durante una hora.

En cuanto al número de deposiciones en una misma lámina de BiFeO_3 estos mismos autores evidencian que trabajar con sólo una o dos deposiciones puede afectar fuertemente a la estabilización de la fase de BiFeO_3 , dando lugar a la aparición de una gran cantidad de fases secundarias. Debido a la elevada relación superficie-volumen, el óxido de bismuto puede evaporarse fácilmente durante el tratamiento térmico final de cristalización. En consecuencia, se produciría una pérdida en la estequiometría y esto induciría la formación de la fase característica rica en hierro $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ de nuevo. Esta situación puede ser parcialmente modificada con el aumento de la cantidad de capas depositadas, y de hecho en este trabajo se muestra cómo a partir de las ocho deposiciones (Figura 1.20) la presencia de las fases ricas en hierro han disminuido notablemente. Por otro lado, Tang *et al.* [143] indican que no se debe exceder mucho en

el número de deposiciones, pues una mayor cantidad de deposiciones también puede producir la aparición de micro fisuras en las láminas, causadas por la tensión residual creada debido al desajuste de los coeficientes de expansión térmica entre las capas depositadas (se debe tener en cuenta que después de cada deposición se ha llevado a cabo un proceso de secado y que por lo tanto las capas inferiores acumulan muchos tratamientos térmicos).

Figura 1.20.- Imágenes SEM de superficie de láminas de BiFeO_3 formadas con (a) una, (b) seis y (c) ocho deposiciones; así como imágenes SEM del corte transversal de láminas de BiFeO_3 formadas con (d) seis y (e) ocho deposiciones. Finalmente se muestra una imagen SEM (f) que corresponde al sustrato de $\text{Pt/TiO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$. Todas las muestras tratadas a 700°C durante una hora. Figura adaptada de la ref. [144].

Otro parámetro crítico cuando se trabaja con esta metodología innovadora es el tratamiento previo del sustrato sobre el que se va a depositar la lámina. Es necesario conseguir que la superficie de éste sea hidrofílica, pues es una disolución acuosa la que se va a depositar y por tanto partiendo de una superficie hidrofílica la disolución se repartirá homogéneamente a lo largo de todo el sustrato. De no tratarse la superficie, la disolución se concentraría únicamente en el punto del sustrato en el que caiga. Para lograr una superficie hidrofílica existen varios tratamientos. Uno de ellos consiste en tratar los sustratos bajo una lámpara de ultravioleta que rompe el oxígeno atmosférico haciendo que los radicales libres reaccionen con otras moléculas de O_2 generando O_3

que se adhiere a la superficie del sustrato convirtiéndolo en hidrofílico. Otra práctica consiste en introducir el sustrato en una mezcla de ácido sulfúrico y agua oxigenada en una proporción 4:1 respectivamente. Con esto se consigue que grupos O-H se adhieran a la superficie convirtiéndola en hidrofílica también [203, 204].

Con todo esto, queda claro que algunas de las principales ventajas de la metodología de deposición sol-gel acuoso, además de la ya mencionada posibilidad de eludir disolventes orgánicos, residen en que permite obtener láminas homogéneas y uniformes a temperaturas relativamente bajas [198, 205]. No obstante, hasta la fecha, en estos trabajos tan novedosos sobre obtención de láminas delgadas de BiFeO_3 a partir de procesos en medio acuoso, no se ha evaluado su respuesta funcional [191, 193]. Esto abre las puertas no solo a la optimización de estos procesos sino también a la modificación de las láminas obtenidas por ejemplo mediante dopado de cara a obtener láminas de BiFeO_3 con buena respuesta multiferroica, siendo este el objetivo principal de este trabajo de tesis.

Capítulo 2

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Preparación de los materiales

La preparación de los materiales llevada a cabo en este trabajo de tesis se puede dividir en dos grandes bloques. En el primero de ellos, que ha sido recogido en los Capítulos 3 y 4, se han preparado materiales basados en BiFeO_3 en volumen. En el segundo bloque en cambio, recogido en los *capítulos* 5 y 6, se han preparado materiales basados en BiFeO_3 en forma de lámina delgada. En ambos bloques, el BiFeO_3 ha sido dopado con un 12 % en mol de Sm^{3+} por un lado y con un 15 % en mol de Nd^{3+} por otro. También se han preparado en ambos bloques materiales de BiFeO_3 co-dopados con un 12 % en mol de Sm^{3+} y un 5 % en mol de Ti^{4+} , así como materiales de BiFeO_3 co-dopados con un 15 % en mol de Nd^{3+} y un 5 % en mol de Ti^{4+} . Por último, se han preparado también materiales de BiFeO_3 dopado únicamente con un 5 % en mol de Ti^{4+} y materiales de BiFeO_3 sin dopar para que sirvan de referencia durante la caracterización funcional llevada a cabo.

En cuanto al método empleado para su preparación, los materiales en volumen han sido obtenidos siguiendo un método ampliamente conocido en el campo de los materiales cerámicos como es la mezcla de óxidos en estado sólido. Este método se describe de manera detallada en el Capítulo 3. En el presente trabajo de tesis se ha empleado también un método alternativo que incorpora el Ti^{4+} después de haber obtenido el material en volumen de BiFeO_3 dopado con Sm^{3+} o Nd^{3+} por estado sólido. Se conoce a este método como modificación superficial y se describe ampliamente en el Capítulo 4. Por otro lado, los materiales basados en BiFeO_3 en forma de lámina delgada han sido preparados siguiendo un método de deposición en medio acuoso que consta de dos etapas. Una primera etapa de preparación de las disoluciones precursoras a partir de un método sol-gel acuoso y una segunda etapa de obtención de láminas delgadas por *spin-coating* (deposición por centrifugado si se permite la traducción). El método completo ha sido denominado como sol-gel acuoso + *spin-coating* y se describe con amplitud en el Capítulo 5.

2.2 Técnicas y métodos de caracterización

2.2.1 Caracterización estructural y microestructural

2.2.1.1 Medida del tamaño de partícula: Laser-Coulter

El tamaño medio de partícula y la distribución del tamaño de partícula de los materiales de partida y de las composiciones homogeneizadas por molienda se obtuvieron empleando un analizador de pulso láser de la casa comercial Malvern, modelo Mastersizer S (Reino Unido). Este equipo evalúa tamaños medios de partícula comprendidos entre 0.20 y 880 μm , basándose en la teoría de la dispersión de luz láser de bajo ángulo (LALLS). La fuente de luz es un láser de He–Ne con una longitud de onda $\lambda=632.8$ nm. El haz del láser interacciona con las partículas de sólido en suspensión, dispersándose a determinados ángulos en función del tamaño de las partículas. Para llevar a cabo la medida las muestras se dispersaron en etanol en un baño de ultrasonidos durante 15 minutos añadiendo como defloculante Dolapix CE64. Para el tratamiento de los datos es necesario emplear la teoría de Mie, que describe la dispersión de la luz para esferas ópticamente homogéneas, siendo necesaria la introducción del índice de refracción de la fase sólida dispersa y del medio de dispersión. En el caso de polvos de óxidos mixtos cuyo índice de refracción no es conocido se empleó la teoría de Fraunhofer. Según esta aproximación las características de la dispersión de la luz no dependen de las propiedades ópticas de la muestra y aunque introduce serios errores en la medida de partículas submicrónicas es un método válido para los tamaños de entre 1 y 5 μm con los que se ha trabajado.

2.2.1.2 Análisis Termogravimétrico-Termodiferencial

El análisis térmico diferencial (ATD) se basa en el registro de los cambios de temperatura, que con respecto a una sustancia de referencia térmicamente inerte (Al_2O_3), tienen lugar en una muestra cuando es calentada o enfriada a una velocidad constante en atmósfera controlada. La termogravimetría (TG) detecta variaciones de peso que se producen en la muestra, al someterla a un tratamiento térmico, referido al mismo patrón. Estos análisis permiten obtener información acerca de la estabilidad térmica de las composiciones bajo estudio. La variación de la masa con la temperatura

puede ser debida a distintos procesos tales como: descomposición, sublimación, reducción, desorción, adsorción y vaporización [206]. Las curvas ATD-TG se registraron en un equipo Netzsch modelo STA- 409 que incorpora un controlador de temperatura TASC 414/2 Netzsch para el horno. Para realizar los ensayos se utilizaron entre 80 y 100 mg de masa de muestra que se depositaron sobre crisoles de platino, empleándose alúmina (α -Al₂O₃) calcinada como material de referencia. Los análisis se realizaron en un intervalo de temperatura entre ~ 30 y 900 °C, bajo un flujo de aire de 0.04 l/min y una velocidad de calentamiento de 3 °C/min.

2.2.1.3. Medida de la densidad

La densidad aparente de las muestras sinterizadas se calculó mediante el método de inmersión. Este método basado en el principio de Arquímedes consiste en la medida del empuje que sufre un cuerpo al sumergirlo en un líquido, agua desionizada en este caso. El cálculo se realiza mediante la expresión [2.1].

$$\rho \text{ (aparente)} = \frac{m_1}{(m_1 + m_2)} \cdot \rho(\text{agua}) \quad [2.1]$$

Donde m_1 es el peso de la muestra seca, m_2 el peso de la muestra sumergida y ρ_{H_2O} la densidad del H₂O desionizada a la temperatura de medida.

2.2.1.4. Espectrometría de emisión de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

Esta técnica se considera como la más apropiada para realizar un análisis químico completo de muestras complejas, que requieren la cuantificación de un gran número de componentes y en muy distinta concentración desde macro-constituyentes a trazas. La técnica emplea un plasma, concretamente un gas (Argon) ionizado mediante un campo magnético oscilante inducido por una corriente de alta frecuencia. En el interior del plasma se pueden llegar a alcanzar temperaturas de hasta 8000 K y en estas condiciones, los átomos presentes en la muestra son ionizados/excitados. Al volver a su estado fundamental, estos iones o átomos excitados emiten radiaciones de una longitud de onda que es característica de cada elemento. Esta radiación pasa a través de un sistema óptico

que separa la radiación según su longitud onda y a continuación un detector mide la intensidad de cada una de las radiaciones relacionando ésta con la concentración de cada elemento en la muestra. En el presente trabajo se ha empleado un equipo de análisis multielemental, Termo Jarrel Ash modelo IRIS ADVANTAGE con sistema de visualización axial y óptica auxiliar para una visión radial, que utiliza una fuente de radiofrecuencia de 40.68 MHz. Posee red de difracción del tipo Echelle, dispersión cruzada por prisma y único mecanismo de inyección de carga (CID) como detector de estado sólido. Este equipo permite determinar de forma simultánea todos los elementos cuyas líneas analíticas están entre 175 y 270 nm y unos segundos después, y también de forma simultánea, las comprendidas entre 220 y 900 nm. El análisis se realizó sobre las disoluciones monometálicas de Bi^{3+} , Fe^{3+} , RE^{3+} ($\text{RE} = \text{Sm/Nd}$) y Ti^{4+} para averiguar con precisión su concentración molar.

2.2.1.5. Difracción de rayos X

La identificación de las distintas fases cristalinas presentes en las muestras, se realizó mediante difracción de rayos X (DRX), a temperatura ambiente. Esta técnica se basa en la reflexión de las ondas electromagnéticas incidentes por planos sucesivos de átomos en un cristal. Al incidir un haz de rayos X según un ángulo θ , parte de la radiación difracta constructivamente. La condición de reflexión establecida por Bragg [207] indica que la diferencia de caminos recorridos es un múltiplo entero de la longitud de onda según la expresión [2.2].

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad [2.2]$$

Donde λ es la longitud de onda de la radiación, d es el espaciado entre planos atómicos y θ es el ángulo del haz incidente. Los patrones de difracción suministran información de la estructura cristalina. La posición angular de los máximos de difracción se relaciona con los parámetros de la celda unidad, mientras que las intensidades reflejan la simetría de la red y la densidad electrónica dentro de la celda unidad [207]. La asignación de los máximos de difracción se llevó a cabo por comparación del espectro experimental con las fichas del ICDD (International Centre for Diffraction Data) usando la aplicación EVA del software Diffrac.SuiteTM (Bruker Corporation, Germany).

2.2.1.5.1 Difracción de rayos X con barrido Θ - 2Θ

Los difractogramas de rayos X para la determinación de fases cristalinas presentes se registraron en un rango de 2Θ de 15 a 65°, con un paso de 0.015° y un tiempo por paso de 0.5 s. Para ello se utilizó un difractómetro de polvo Bruker D8 Advance con radiación $K\alpha$ de Cu y con detector rápido “ojo de lince” (Bruker, Germany) con radiación y condiciones de 40 kV de voltaje y 40 mA de intensidad.

2.2.1.5.2 Difracción de rayos X en ángulo de incidencia rasante

Para la caracterización estructural de las láminas delgadas se empleó la difracción de rayos X con un barrido de incidencia rasante, con un ángulo fijo γ de entre 0.3 y 1° (en función del espesor que se deseaba analizar en cada caso). El ángulo de incidencia está relacionado con la penetración de los rayos x. La profundidad (x) de penetración para un ángulo de incidencia fijo se calcula utilizando el programa ABSORBDX Diffracplus (Bruker AXS, Alemania), según la expresión [2.3].

$$x = -Ln(1 - p) \cdot [\mu(\lambda) \cdot d \cdot \left(\frac{1}{\text{Sen}(\gamma)} + \frac{1}{\text{Sen}(2\theta - \gamma)} \right)]^{-1} \quad [2.3]$$

En este cálculo se considera que la relación de intensidad entre el haz incidente y el difractado es un 90% ($p=0.9$), μ es el coeficiente de absorción de masa del material en función de la longitud de onda del haz incidente y d la masa específica del material. Además se considera que el material es homogéneo y que la geometría de incidencia es tipo Bragg-Brentano, donde γ es el ángulo entre el haz incidente y la superficie de la muestra y 2θ la desviación del haz.

2.2.1.5.3 Preparación de muestras en volumen para su análisis por DRX

Las muestras en polvo se prepararon para su análisis por difracción de rayos X mediante molturación en un mortero de Ágata. Posteriormente, el polvo se disponía sobre un portamuestras de resina de la casa comercial Bruker. En los materiales basados en

bismuto, son comunes los problemas de descomposición en superficie durante los tratamientos térmicos de sinterización como consecuencia de la volatilización de Bi_2O_3 [208]. Estos fenómenos resultan en una capa superficial en los materiales (de espesor variable) donde el contenido en bismuto ha cambiado con respecto al interior de la muestra. Bernardo [209] evaluó este posible efecto en los materiales basados en BiFeO_3 durante la realización de su tesis doctoral, donde mostraba dos difractogramas de rayos X de una misma muestra de composición BiFeO_3 sinterizada a 900°C durante 2 horas (Figura 2.1). Uno de ellos se había realizado directamente sobre la superficie del material expuesta al aire durante la sinterización (Figura 2.1a) y el otro se había realizado sobre el polvo obtenido de la molturación de la muestra sinterizada en un mortero de carburo de wolframio (Figura 2.1b).

Figura 2.1.- Difractogramas de rayos X de una muestra de BiFeO_3 realizado de distintos modos: (a) en la superficie intacta después de la sinterización y (b) en la muestra en polvo obtenido por la molturación de la pastilla. Se identifica la fase de BiFeO_3 con rombos rojos, la fase de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ con cuadrados azules y la de $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ con un triángulo verde. Figura adaptada de la ref. [209].

De la comparación de estos difractogramas se deduce que la forma de preparación de la muestra para la caracterización de rayos x puede ser muy determinante en el resultado obtenido. Mientras que en el difractograma realizado a partir de muestra en polvo únicamente se observan los máximos de difracción de la fase BiFeO_3 acompañados de una pequeña cantidad de las fases secundarias, los difractogramas realizados en la superficie de este material indican una proporción claramente mayor de la fase secundaria rica en hierro $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Por tanto, en vista de estos efectos en superficie, para la caracterización por rayos x de los materiales densos en volumen se ha seguido siempre el mismo protocolo de preparación de muestras. Este protocolo consiste en la

molturación del material sinterizado en mortero, realizando posteriormente los análisis del mismo modo que para muestras en polvo.

2.2.1.5.4 Cálculo de los parámetros de red por el método de LeBail

Para algunas de las muestras preparadas a lo largo de esta memoria se calcularon los parámetros cristalinos a partir del refinamiento de los difractogramas de rayos X usando el método de LeBail [210]. Mediante este método el difractograma experimental se ajusta a uno teórico, calculado utilizando un modelo estructural aproximado, refinando la posición y la forma de los máximos pero no las intensidades. En algunos casos se trató el refinamiento de los difractogramas por el método de Rietveld, pero los intentos realizados teniendo en cuenta distintas variables y efectos no dieron lugar a mejores factores de fiabilidad. De hecho, cuando se trata con estructuras complejas difíciles de describir la utilización del método de LeBail para la determinación de los parámetros de red es más fiable [210]. Para llevar a cabo el ajuste se utilizó el software FullProff [211] en el modo “profile matching” que permite el cálculo de los parámetros de red mediante el método de LeBail. Los máximos de difracción se ajustaron a funciones de tipo “Pseudo-Voigh” refinando los siguientes parámetros: Zero (factor que define el desplazamiento del difractograma en el eje X), η_0 (parámetro que define las contribuciones de las funciones gaussiana y lorentziana en función del valor del ángulo Θ), W (que define la forma de los máximos de difracción independientemente del valor de Θ), X, U y V (que definen la forma de los máximos de difracción con más influencia para mayores valores de Θ); y a, c y γ (que definen los valores de los parámetros de red). La calidad del ajuste viene dada por los parámetros de fiabilidad R_p , R_{exp} y R_{wp} ; asimismo se revisó visualmente el ajuste entre el difractograma experimental y el calculado.

2.2.1.6. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido permite determinar de manera directa el tamaño de partícula o de grano y analizar la microestructura de un material. En esta microscopía un haz de electrones se enfoca sobre la muestra y barre una pequeña área rectangular. Los electrones que conforman el haz interactúan con la muestra produciendo electrones secundarios, corrientes internas, emisión de fotones, etc., que son apropiadamente

detectados y utilizados para generar una imagen de la zona que barre el haz. En este trabajo se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM, del inglés *Field Emmission Scaning Electron Microscopy*) Hitachi S-4700. Este microscopio cuenta con una resolución de 1.5 nm a 15 kV, que permite una variación en el voltaje de aceleración de 0.5 a 30 kV. El voltaje de trabajo empleado para las muestras se encuentra en el rango 20-25 kV. El equipo incorpora una microsonda EDS Noran provista de software de adquisición de datos System Six.

2.2.1.6.1 *Análisis por EDS*

Además del análisis microestructural de los materiales, se realizaron análisis cualitativos y semicuantitativos simultáneos mediante microanálisis puntual por dispersión de energía de rayos X, (EDX o EDS del inglés *Energy Dispersion Spectroscopy*). Esta técnica de caracterización se basa en la emisión de rayos X por parte de la muestra debido a la interacción con el haz de electrones. Esta emisión nos permite conocer la composición del material con una precisión aproximada del 1% en la composición atómica y con una resolución espacial de aproximadamente $1\ \mu\text{m}^2$. El microanálisis de rayos X consiste en el análisis de la energía del fotón de rayos X. La energía de los fotones se determina a partir de la ionización que éstos producen al incidir sobre un monocristal semiconductor. El análisis por EDS permite conocer la composición atómica de pequeñas regiones de la muestra y proporciona información acerca del grado de homogeneidad de la misma. Para ello, los espectros obtenidos se analizan con un programa de corrección que tiene en cuenta la influencia del número atómico, la absorción del detector, y la fluorescencia de rayos X inducida en la muestra.

2.2.1.6.2 *Preparación de muestras en polvo*

Las muestras a caracterizar en forma de polvo se depositaron directamente sobre un portamuestras o bien se dispersaron en etanol depositando unas gotas de la suspensión con una pipeta sobre un vidrio pegado al portamuestras. Posteriormente se sometieron a un proceso de metalización para hacer su superficie conductora. Este proceso se lleva a cabo mediante *sputtering*, que consiste en la evaporación y deposición en vacío de una capa de plata u oro de aproximadamente 10 nm. Este espesor de recubrimiento metálico es suficiente para eliminar los efectos de carga durante la observación.

2.2.1.6.3 Preparación de materiales densos en volumen

Para la caracterización de muestras sinterizadas en volumen se realizó un proceso de desbastado y pulido hasta conseguir un brillo especular en la superficie de las mismas. Tras el pulido, se realizó un ataque de la superficie para revelar el borde de los granos que constituyen el material. En general, pueden realizarse dos tipos de ataques: químico y térmico. El ataque químico consiste en la inmersión de la muestra en disoluciones ácidas diluidas durante un tiempo determinado de forma que se consigue la disolución parcial del material de la muestra, poniendo de manifiesto ciertos aspectos microestructurales (y morfológicos) de la misma. El ataque térmico, en cambio, consiste en llevar la muestra pulida hasta una temperatura un 10 % inferior a la temperatura del tratamiento térmico empleado para la sinterización. Para los materiales basados en BiFeO_3 aquí preparados se llevaron a cabo únicamente ataques químicos, aunque en condiciones diferentes según la composición, después de haber llevado a cabo un proceso de optimización para cada material. En concreto, composiciones de $\text{Bi}_{0.88}\text{Sm}_{0.12}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$ y $\text{Bi}_{0.88}\text{Sm}_{0.12}\text{Fe}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ (con el Ti^{4+} incorporado por modificación superficial) fueron atacadas con una disolución de HCl diluido al 10 % en volumen durante 60 segundos; las composiciones de $\text{Bi}_{0.88}\text{Sm}_{0.12}\text{Fe}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ y $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Fe}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ (con el Ti^{4+} incorporado por estado sólido) fueron atacadas con una disolución de HCl diluido al 10 % en volumen durante 90 segundos; y por último la composición de $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Fe}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ (con el Ti^{4+} incorporado por modificación superficial) fue atacada con una disolución de HCl diluida al 20 % durante 45 segundos. En todos los casos, una vez finalizado el ataque, se metalizó la superficie de las muestras depositando mediante *sputtering* una capa de plata u oro de 10 nm aproximadamente.

2.2.1.6.4 Preparación de láminas delgadas

Para la caracterización de muestras en forma de lámina se realizó previamente un corte transversal sobre la superficie de la lámina depositada sobre el sustrato, empleando un lápiz de diamante tal y como se observa en la Figura 2.2. A continuación, se adhirió una de las dos mitades resultantes del corte sobre un soporte de forma que se pueda observar

la sección transversal y la otra mitad se adhirió paralelamente a otro soporte para el estudio de la superficie de la lámina.

Figura 2.2.- Corte transversal de las láminas delgadas para el estudio de la superficie y de la sección transversal de la misma.

Una vez más las muestras se metalizaron ambas mediante *sputtering*, depositando una capa de plata u oro de aproximadamente 10 nm de espesor.

2.2.2 Caracterización funcional

2.2.2.1 Medidas eléctricas en materiales en volumen

2.2.2.1.1 Espectroscopía de impedancia compleja: Caracterización de la conductividad eléctrica en a. c.

La espectroscopía de impedancia compleja es un potente método de caracterización de muchas de las propiedades eléctricas de los materiales y de las interfases entre éstos y sus electrodos. El procedimiento general consiste en aplicar un estímulo eléctrico (un voltaje o una corriente conocidos) a los electrodos de la muestra y analizar la respuesta (la corriente o el voltaje resultantes). Una multitud de procesos fundamentales tienen lugar en el material cuando se le estimula eléctricamente. El flujo de carga que atraviesa el sistema muestra-electrodos depende de la resistencia del electrodo y de la muestra y de las reacciones electroquímicas de su interfase. Este flujo puede ser alterado, además, por la presencia de segundas fases en bordes de grano, así como por defectos puntuales a lo largo de todo el material. En un análisis estándar se mide la impedancia directamente en un cierto rango de frecuencias, aplicando un voltaje a una frecuencia fija sobre el sistema y midiendo la amplitud y el desfase de la señal recogida en relación

con la señal aplicada a esa frecuencia. Cualquier propiedad intrínseca que influya en la conductividad del sistema material-electrodos puede ser estudiada mediante esta técnica. Los parámetros derivados de un espectro de impedancia se pueden agrupar generalmente dentro de uno de los dos grupos siguientes: (a) los que se refieren sólo al material propiamente dicho y, (b) aquellos que pertenecen a la interfase material-electrodo. La forma de diferenciar entre comportamientos pertenecientes a cada uno de ellos es acudir al dominio de la frecuencia, considerando que cada uno de estos parámetros tiene una ventana de frecuencias propia.

En este trabajo las propiedades eléctricas se determinaron en muestras plano-paralelas, empleando los analizadores de impedancia modelo HP4192A y HP4294A controlados por un ordenador. Estos analizadores permiten un barrido de frecuencias de 5 Hz a 13 MHz con una resolución de 1 mHz [212]. El voltaje de señal aplicado fue de 1 V. Las conexiones entre muestra e impedancímetro se realizaron con cables coaxiales, cortocircuitando sus conductores exteriores y conectándolos al terminal de tierra del impedancímetro. Todas las medidas en corriente alterna se realizaron usando un circuito equivalente RC en paralelo. El analizador de impedancia proporciona los valores del módulo de la capacidad, C, y conductancia, G, para la frecuencia, f, del campo aplicado. A la hora de caracterizar la conductividad eléctrica del material, la conductividad compleja $\sigma^*(\omega)$ está definida en la expresión [2.4] [213].

$$\sigma^*(\omega) = i \cdot \varepsilon_0 \cdot \omega \cdot \varepsilon^* = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega) \quad [2.4]$$

En esta expresión, $\omega = 2\pi f$, la constante dieléctrica $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$ [213], la parte real de la conductividad ($\sigma'(\omega) = \varepsilon_0\omega\varepsilon''$) corresponde a la conductividad resultante del movimiento de cargas libres que puede medirse en corriente directa y, en cambio, la parte imaginaria ($\sigma''(\omega) = \varepsilon_0\omega\varepsilon'$) está determinada por la corriente de desplazamiento en campo alterno.

El cálculo de la conductividad en campo alterno se ha realizado con el método de impedancia compleja. Físicamente, la impedancia se define como el cociente entre el voltaje aplicado a un circuito y la intensidad de corriente generada. Dado el desfase que

existe entre estas dos magnitudes, conviene expresarla como cantidad compleja según la expresión [2.5] [214].

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) = \left(\frac{1}{G}\right) + i\left(\frac{1}{\omega C}\right) \quad [2.5]$$

Para un circuito ideal RC paralelo con un único tiempo de relajación $\tau = RC$, las partes real Z' e imaginaria Z'' de la impedancia están determinadas por las expresiones [2.6] y [2.7].

$$Z'(f) = \frac{G}{[G^2 + 4\pi^2 f^2 C^2]} \quad [2.6]$$

$$Z''(f) = \frac{2\pi f C}{[G^2 + 4\pi^2 f^2 C^2]} \quad [2.7]$$

En este caso, el lugar geométrico de la representación en el plano complejo de la impedancia, es decir, Z'' frente a Z' para cada frecuencia f , es una semicircunferencia centrada en el eje real, y cuya intersección con éste es inversamente proporcional a la conductividad “ca” de la muestra (Figura 2.3).

Figura 2.3.- Diagrama de impedancias para un dieléctrico ideal.

En materiales no ideales se produce una distribución de tiempos de relajación y entonces el arco de circunferencia aparece achatado y/o su centro se localiza bajo el eje real. En los materiales cerámicos dieléctricos, donde hay más de una fase o estructuras diferentes (grano y borde de grano, por ejemplo), se observan arcos sucesivos o solapados (Figura 2.4), dependiendo del grado de diferencia microestructural entre las fases y de la homogeneidad de cada una de ellas. Así, un material dieléctrico puede

asimilarse a un circuito RC paralelo o a varios circuitos RC paralelo ubicados en serie. El método de impedancia compleja descrito en varios artículos [213-215] consiste en representar la impedancia en el plano complejo, ajustar matemáticamente con una semicircunferencia los arcos que aparecen en la representación, y calcular la conductividad a partir de la intersección de la semicircunferencia con el eje real. Si los resultados de medida corresponden a una distribución de tiempos de relajación para una fase dada, entonces los cálculos posibles proporcionan valores promedio de conductividad para dicha fase. El solapamiento de arcos es la principal fuente de error en el cálculo de la conductividad por este método, influye en mayor grado sobre el arco menos definido, y en ocasiones no permite realizar cálculos con un error aceptable.

Figura 2.4.- Diagrama de impedancias para un dieléctrico con una distribución de tiempos de relajación.

Al representar el logaritmo de la conductividad frente al inverso de la temperatura, usualmente los datos se ajustan a una recta, y con ello a un modelo de semiconducción expresado por la expresión [2.8].

$$\sigma \propto e^{-\frac{E_a}{KT}} \quad [2.8]$$

A partir de esta expresión es posible extraer el valor de la energía de activación E_a del proceso involucrado. En el caso más desfavorable, el error en el cálculo de E_a está en torno al 10% para los materiales estudiados.

El método es aplicable en un intervalo de temperatura en el que es posible obtener un arco al menos parcial en las medidas experimentales. Para el análisis de conductividad, las frecuencias utilizadas estuvieron en el intervalo entre 0.1 KHz y 10 MHz. En todas las medidas realizadas a diferentes temperaturas, se utilizó un portamuestras con

electrodos de platino ubicado en un horno tubular apantallado exteriormente [212]. El termopar utilizado es de aleación Chromel-Alumel, colocado a una distancia menor de 6 mm de la muestra. La medida de conductividad se realizó en el rango de temperaturas de 250 °C a 450 °C. El control automático de medidas con temperatura variable de las magnitudes dieléctricas y de conducción se realizó mediante programas desarrollados en el Departamento de Electrocerámica – Instituto de Cerámica y Vidrio (C.S.I.C.).

2.2.2.1.2 Medida de la conductividad d. c.

La medida de la conductividad de los materiales en corriente continua se llevó a cabo con temperatura para favorecer los movimientos de carga y después de realizar numerosas medidas a diferentes temperaturas se observó que a 220 °C la medida se llevaba a cabo de forma satisfactoria. Para la medida de la conductividad eléctrica en corriente continua se utilizó un multímetro Keithley 2410 controlado por un ordenador. Para comprobar la reproducibilidad de los resultados, en cada caso las medidas se realizaron repetidas veces sobre varias muestras obtenidas en condiciones análogas. Las medidas se llevaron a cabo con un intervalo de voltaje entre 20 y 200 V.

2.2.2.1.3 Medidas de histéresis ferroeléctrica

Las propiedades ferroeléctricas se determinaron a partir de las medidas de los ciclos de histéresis ferroeléctrica de las diferentes muestras en volumen. El equipo experimental utilizado fue un histeresímetro modelo RT6000HVS (Radiant Technologies) en la configuración de alto voltaje y con la aplicación de un campo eléctrico en forma de pulsos. Las muestras se sumergieron en aceite de silicona para prevenir descargas entre los electrodos durante la medida.

2.2.2.1.4 Medidas piezoeléctricas

Las medidas se llevaron a cabo a partir del método de Resonancia-Antirresonancia a temperatura ambiente y se empleó para ello un analizador de impedancias. En primer lugar se determinaron las frecuencias de resonancia (f_r), también conocidas como frecuencias de mínima impedancia (f_m), y las de antirresonancia (f_a), conocidas también

como frecuencias de máxima impedancia (f_n). Conocidos estos, se determina un rango de frecuencias para un barrido lineal de $Z(f)$ vs f , lo que permite la adquisición de los valores f_m y f_n con la mayor exactitud posible. A partir de f_m y f_n se calculan los factores de acoplamiento electromecánicos k_{31} y k_{33} mediante las expresiones [2.9] y [2.10].

$$K_{31}^2 = \frac{\left(\frac{\pi}{2}\right) \cdot \left(\frac{f_n}{f_m}\right) \cdot \tan\left(\left(\frac{\pi}{2}\right) \cdot \frac{(f_n - f_m)}{f_m}\right)}{1 + \left(\frac{\pi}{2}\right) \cdot \left(\frac{f_n}{f_m}\right) \cdot \tan\left(\left(\frac{\pi}{2}\right) \cdot \frac{(f_n - f_m)}{f_m}\right)} \quad [2.9]$$

$$K_{33}^2 = \left(\frac{\pi}{2}\right) \cdot \left(\frac{f_n}{f_m}\right) \cdot \tan\left(\left(\frac{\pi}{2}\right) \cdot \frac{(f_n - f_m)}{f_m}\right) \quad [2.10]$$

A partir de estos parámetros y conociendo la constante dieléctrica del material, así como las dimensiones y densidad de la muestra (ρ), se obtienen los coeficientes piezoeléctricos d_{31} y d_{33} a partir de las expresiones [2.11] y [2.12].

$$d_{31} = \varepsilon_{33}^T \cdot g_{31} \quad [2.11]$$

$$d_{33} = \varepsilon_{33}^T \cdot g_{33} \quad [2.12]$$

Donde g_{31} y g_{33} vienen definidos por las expresiones [2.13] y [2.14].

$$g_{31} = K_{31} \cdot \sqrt{\frac{S_{11}^E}{\varepsilon_{33}^T}} \quad [2.13]$$

$$g_{33} = K_{33} \cdot \sqrt{\frac{S_{33}^E}{\varepsilon_{33}^T}} \quad [2.14]$$

Así como S_{11}^E y S_{33}^E derivan de las expresiones [2.15] y [2.16].

$$S_{11}^E = \frac{1}{4} \cdot \rho \cdot N_R^2 \quad [2.15]$$

$$S_{33}^E = \frac{\frac{1}{4} \cdot \rho \cdot N_T^2}{(1 - K_{33}^2)} \quad [2.16]$$

Por último, las expresiones [2.17] y [2.18] definen N_R y N_T .

$$N_R = f_m \cdot \text{diámetro} \quad [2.17]$$

$$N_T = f_n \cdot \text{espesor} \quad [2.18]$$

2.2.2.1.5 Preparación de muestras sinterizadas en volumen

Las propiedades eléctricas de todas las muestras en volumen se determinaron sobre materiales sinterizados y mecanizados en forma de discos plano-paralelos. El protocolo para la preparación de las muestras es el siguiente: en primer lugar las muestras se desbastaron con papel de carburo de silicio por ambas caras y por los laterales con el fin de eliminar posibles defectos de las capas superficiales que pudieran influir en las propiedades eléctricas macroscópicas del material. Tras el desbastado, se depositaron electrodos en la superficie superior e inferior de las muestras manteniendo un anillo de guarda a fin de evitar fenómenos de conducción por la superficie de la muestra. Dado que las medidas se llevaron a cabo a elevadas temperaturas, los electrodos debieron sinterizarse previamente, por lo que es fundamental tener en cuenta la posible descomposición del material y/o el cambio de la proporción de fases presentes en la superficie del mismo. Por una parte, el uso de electrodos, necesario para llevar a cabo las medidas eléctricas, puede dar lugar a efectos no deseados de interacción con el material. Por ello se usaron electrodos de Ag-Pd, que son los menos reactivos con este material. Además, por otra parte, la aplicación de tratamientos térmicos a los materiales de BiFeO_3 (bien para la sinterización de los electrodos o bien durante las propias medidas eléctricas) puede dar lugar a un cambio en la proporción de fases presente en el material. Sin embargo, Bernardo [209] comprobó como la descomposición del BiFeO_3 , que origina fases secundarias ricas en hierro y bismuto durante el tratamiento de sinterización del electrodo o durante las medidas eléctricas, se produce únicamente en la

superficie y no tiene especial relevancia sobre los resultados de caracterización funcional de los materiales en volumen.

2.2.2.2 Medidas eléctricas en láminas delgadas

2.2.2.2.1 Medidas de histéresis ferroeléctrica

Para la medida de los ciclos de histéresis ferroeléctrico en láminas delgadas basadas en BiFeO_3 se ha utilizado una instalación que consta de un osciloscopio digital Tektronic TDS 520, un generador programable de pulsos y funciones HP 8116 A y un amplificador de corriente Keithley K428, conectados a través de la interfaz GPIB IEEE488 a un ordenador. El generador aplica un voltaje (campo eléctrico) a la muestra que emite una señal en forma de corriente eléctrica, la cual es amplificada en el amplificador y transformada en voltaje que el osciloscopio es capaz de medir. Completan el hardware de la instalación el portamuestras y los circuitos de conexión. La incertidumbre en las mediciones con esta instalación se ha estimado mediante el método propuesto por Ramos [216]. Para la medida de los ciclos de histéresis hay que tener en cuenta las desviaciones estándar al medir los voltajes con el osciloscopio, las desviaciones estándar al medir las corrientes con el amplificador y la de la superficie del electrodo, por lo que se han estimado que nuestras incertidumbres son aproximadamente de 6% para P_r (polarización remanente) y E_c (campo coercitivo).

2.2.2.2.2 Preparación de muestras en forma de lámina delgada

Para empezar, a la hora de depositar la lámina delgada sobre el sustrato de Pt en el proceso de obtención de las mismas, se dejó libre una zona de este para que pudiera servir como electrodo inferior. Una vez que el proceso de síntesis había concluido, se depositaron los electrodos sobre la superficie de la lámina mediante “sputtering”, empleando un *target* de oro. Se colocó una malla metálica con orificios de 100 μm de diámetro sobre la lámina para que sólo el oro pudiera atravesar estos orificios durante el proceso. Depositados los electrodos, se midió la capacidad eléctrica y las pérdidas dieléctricas de cada electrodo depositado (uno a uno) con la intención de averiguar si estos están en corto o si almacenan la suficiente carga como para poder realizar la

medida del ciclo de histéresis sobre el mismo. Para ello, la lámina delgada se introduce en la celda o portamuestra y se hace contacto por un lado en la zona del sustrato de Pt que se dejó libre de lámina durante la preparación de la misma (electrodo inferior), y por otro lado en cada uno de los electrodos depositados (electrodo superior). Para obtener el valor de la capacidad eléctrica de cada electrodo y el valor de las pérdidas se emplea un puente de medidas desde el que se hace contacto en cada electrodo y si la capacidad medida está en torno a 100-600 pF con pérdidas de en torno a 0.01-0.3 se considera el electrodo apto para medir.

2.2.2.3 Medidas magnéticas para materiales en volumen y láminas delgadas

2.2.2.3.1 Magnetometría de muestra vibrante (VSM)

Esta es una técnica de inducción que mide el momento magnético de una muestra detectando el campo en corriente alterna que esta genera cuando es sometida a una oscilación armónica en el eje vertical y a un campo magnético perpendicular generado por un electroimán formado por bobinas superconductoras.

En este trabajo se utilizó un MagLabVSM Oxford Instruments MLVSM9 que contiene un vibrador que hace que la muestra oscile con una frecuencia constante de 55 Hz y amplitud entre 0.1 y 1.5 mm. Durante el movimiento armónico de la muestra, se aplica, mediante bobinas superconductoras, un campo magnético máximo de 6 T paralelo a la dirección de vibración. El movimiento oscilatorio de la muestra cambia el flujo en el área de detección, donde cuatro bobinas de detección miden la fuerza electromotriz inducida por este cambio de flujo siguiendo la ley de Faraday. La fuerza electromotriz inducida que detectan las bobinas es proporcional al momento magnético de la muestra [217]. Este VSM permite medir cualquier cambio en la magnetización de la muestra como una función de parámetros como el campo magnético aplicado, la temperatura o el tiempo con una resolución de aproximadamente $1 \cdot 10^{-6}$ emu y un ruido de $4 \cdot 10^{-7}$ emu. En el presente trabajo de tesis se midió tan solo el cambio de la magnetización como una función del campo aplicado (M vs H) y no como una función de la temperatura o el tiempo. Las medidas se llevaron a cabo a temperatura ambiente bajo un campo magnético desde -6 T hasta 6 T.

2.2.2.3.2 Magnetometría SQUID

Las medidas magnéticas practicadas en las láminas delgadas de BiFeO_3 se llevaron a cabo con un magnetómetro comercial de interferencia cuántica *SQUID* (del inglés Superconducting Quantum Interference Device) de Quantum Design modelo MPMS-5T [218]. Este equipo permite realizar medidas en un rango de temperaturas desde 1.7 a 400 K. La sensibilidad en momento magnético es del orden de 10^{-7} emu.

En este dispositivo la muestra oscila armónicamente a través de un sistema de bobinas y se imana por la acción de un electroimán. El momento magnético de la muestra induce una corriente eléctrica en las bobinas de detección y esta fluye hacia el sensor del *SQUID* que la transforma en voltaje. Cualquier cambio de flujo magnético en la bobina de detección produce un cambio proporcional en la corriente presente en el circuito de detección. Dado que el *SQUID* funciona como un convertidor de corriente a voltaje altamente lineal, las variaciones en la corriente en las bobinas de detección producen variaciones correspondientes en el voltaje de salida del SQUID que son proporcionales al momento magnético de la muestra.

Se llevaron a cabo dos tipos de medidas: medidas de magnetización frente a la temperatura y medidas de magnetización frente al campo aplicado. En el primero de los casos, la evolución térmica de la imanación (M vs T) se midió bajo condiciones ZFC (“Zero Field Cooled”) y FC (“Field Cool”). Las medidas bajo condiciones ZFC se realizaron enfriando la muestra hasta 4 K sin la aplicación de un campo magnético, sometiendo a continuación la muestra a un campo de 1000 Oe y midiendo la variación de la imanación de la muestra al aumentar la temperatura hasta 300 K. A continuación, para la medida FC, se llevó de nuevo la muestra a una temperatura de 4 K pero en este caso con el mismo campo que ya se ha aplicado durante el calentamiento en ZFC y se registró de nuevo el momento magnético que genera la muestra como una función de la temperatura mientras esta ascendía nuevamente hasta 300 K. Por otro lado, la medida de la magnetización como una función del campo aplicado (M vs H) se llevó a cabo a las temperaturas de 4 K y de 300 K bajo un campo magnético aplicado desde -50 KOe hasta 50 KOe.

Capítulo 3

**ESTUDIO DE LOS MATERIALES CANDIDATO EN
VOLUMEN: SISTEMA BiFeO_3 DOPADO
PREPARADO POR ESTADO SÓLIDO**

3.1 Introducción

Como ya ha sido descrito en la introducción del presente trabajo de tesis, es habitual encontrar en la bibliografía el dopado de BiFeO_3 con Ti^{4+} en las posiciones del Fe^{3+} buscando distintos objetivos, entre los que encontramos la reducción de fases secundarias [70], la mejora de la respuesta magnética [70, 103, 104, 119] y principalmente la disminución de la conductividad eléctrica del material [17, 70, 103, 104, 119]. Uno de los estudios más interesantes sobre el dopado de BiFeO_3 con Ti^{4+} lo encontramos en el trabajo de Bernardo *et al.* [128], que preparan cerámicas de BiFeO_3 en volumen dopadas con Ti^{4+} a través del método de mezcla de óxidos. Empleando la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, estos autores evidencian la formación de una microestructura peculiar, formada por granos con una nanoestructura interior donde el Ti^{4+} se encuentra principalmente segregado en el borde de los nanogranos. Esto apunta a que el límite de disolución sólida del Ti^{4+} en la red de BiFeO_3 es bajo, pues tan solo una pequeña proporción de Ti^{4+} penetra en su estructura cristalina. El resto se segrega hacia el exterior generando intercaras ricas en titanio que conforman barreras de potencial que son eléctricamente bloqueantes. Además, la existencia de los dominios estructurales en la escala de decenas de nanómetros provoca un comportamiento del tipo antiferromagnético frustrado con un campo coercitivo del orden de 20 kOe.

Por otra parte, tal y como también ha sido descrito en la introducción del presente trabajo de tesis, el dopado del BiFeO_3 con iones trivalentes de tierras raras en las posiciones A que ocupa el Bi^{3+} está dando resultados prometedores [63, 72, 73, 110, 111, 114, 130, 136]. El Sm^{3+} y el Nd^{3+} son ligeramente más pequeños que el Bi^{3+} (radio del $\text{Bi}^{3+} = 1,36 \text{ \AA} > \text{radio del Nd}^{3+} = 1,31 \text{ \AA} > \text{radio del Sm}^{3+} = 1,28 \text{ \AA}$ [137]), por lo que el dopado del BiFeO_3 con cualquiera de ellos haría que se distorsionase el enlace Fe-O-Fe disminuyendo el factor de tolerancia de Goldschmid (t) y resultando en una modificación de sus propiedades conductoras [17]. Además, tal y como describen diferentes autores [63, 71, 110, 114, 130, 136], el dopado de BiFeO_3 con Sm^{3+} y Nd^{3+} produce una transición desde la fase romboédrica R3c del BiFeO_3 puro a una fase ortorrómbica con grupo espacial Pbam primero, y a mayor contenido en dopante a otra fase ortorrómbica de grupo espacial Pnma (o Pbnm) isoestructural con REFeO_3 . En la ruta desde la fase R3c a la fase Pbam hay un momento en el que se tiene una mezcla de

ambas fases o MPB (“*Morphotropic Phase Boundary*”) y en él, propiedades eléctricas como la constante dieléctrica, los coeficientes piezoeléctricos, la polarización remanente o el campo coercitivo aumentan de forma comparable a como sucede en el MPB del PZT [17]. En realidad, para composiciones dentro de dicho MPB, la coexistencia de ambas fases del BiFeO₃ consigue que se aumenten los grados de libertad lo que hace que los cationes puedan ocupar diferentes posiciones y esto abre muchas posibilidades desde el punto de vista ferroeléctrico y piezoeléctrico [101-112].

A la vista de lo aquí expuesto, queda por tanto claro que el dopado con cationes trivalentes de tierras raras, como Sm³⁺ o Nd³⁺ origina modificaciones de forma totalmente diferente a las que se originan cuando se dopa con Ti⁴⁺. En el primero de los casos, el catión de tierra rara se incorpora a la red cristalina del BiFeO₃ lo que genera cambios estructurales que se traducen en un cambio relevante de su respuesta eléctrica y magnética. Sin embargo, el Ti⁴⁺ se segrega en los bordes de grano generando cambios microestructurales que llevan a una disminución de las pérdidas por conducción. En resumen, según lo consultado en la bibliografía, parece interesante investigar si es posible mejorar la respuesta funcional del BiFeO₃ dopándolo simultáneamente con Sm³⁺ o Nd³⁺, y con Ti⁴⁺. Para ello, el objetivo fundamental de este capítulo es el análisis de las posibles interacciones entre todos los componentes que se utilizan durante la preparación de los materiales. La complejidad implícita del sistema, formado por tres cationes, Bi³⁺, Fe³⁺ y RE³⁺, al que posteriormente se va a incorporar un cuarto catión, el Ti⁴⁺, invita a estudiar dichas interacciones en materiales obtenidos por el método de estado sólido. Se estudiará específicamente la síntesis, evolución estructural y microestructural de los materiales, así como sus propiedades finales. Estos resultados establecerán las bases para abordar posteriormente la preparación de láminas delgadas de los sistemas candidato de interés.

3.2 Síntesis de BiFeO₃ dopado con RE³⁺ (RE = Sm o Nd) y co-dopado con RE³⁺ y Ti⁴⁺ por estado sólido

La selección de las composiciones se ha llevado a cabo en función del conocimiento previo registrado en la bibliografía en relación a la obtención de un material con propiedades interesantes [63, 110, 114, 115, 128, 136, 209]. Se prepararon para empezar dos composiciones de referencia, la de BiFeO₃ sin dopar y BiFeO₃ dopado con Ti⁴⁺, ambas ampliamente descritas en la bibliografía [128, 209]. También se prepararon materiales de BiFeO₃ dopado con Sm³⁺ y con Nd³⁺. El primero de los dopantes, el Sm³⁺, se ha utilizado en menor concentración buscando obtener un material monofásico de BiFeO₃ con una simetría de grupo espacial R3c dopado con un catión de tierra rara [110, 136], mientras que el Nd³⁺ en cambio, ha sido utilizado en mayor proporción con objeto de obtener un material cuya composición se encuentre dentro del MPB donde coexisten la estructura R3c y Pbm de del BiFeO₃, de acuerdo con lo registrado en la bibliografía [114, 115]. De forma paralela, se prepararon composiciones que contienen Sm³⁺ y Ti⁴⁺ por un lado, así como Nd³⁺ y Ti⁴⁺ por otro, con el objeto de estudiar el efecto del dopado simultáneo.

El conjunto de materiales que se prepararon fueron los que se enumeran a continuación:

- BiFeO₃ (BFO)
- BiFe_{0.95}Ti_{0.05}O_{3.025} (TiBFO)
- Bi_{0.88}Sm_{0.12}FeO₃ (SmBFO)
- Bi_{0.85}Nd_{0.15}FeO₃ (NdBFO)
- Bi_{0.88}Sm_{0.12}Fe_{0.95}Ti_{0.05}O_{3.025} (SmTiBFO)
- Bi_{0.85}Nd_{0.15}Fe_{0.95}Ti_{0.05}O_{3.025} (NdTiBFO)

El proceso de síntesis se llevó a cabo por el método de estado sólido (también conocido como método cerámico) de acuerdo con el diagrama de flujo que se exhibe en la Figura 3.1.

Figura 3.1.- Diagrama de flujo que describe la síntesis del polvo cerámico de partida por el método de estado sólido.

Tal y como refleja el diagrama, se mezclaron primero las cantidades estequiométricas de los óxidos de partida correspondientes y se homogeneizaron por molienda de atrición empleando etanol como medio líquido, bolas de ZrO_2 de 1 mm de diámetro como medio de molienda y *dolapix CE64* como dispersante orgánico en un 0.3% en peso de la masa total de los reactivos. Tras la molienda, las mezclas correspondientes a las distintas composiciones se secaron a 60 °C en la estufa durante 24 horas y se tamizaron a través de una malla de 100 μm.

Todas las composiciones preparadas se sometieron al mismo ciclo de calcinación de 800 °C durante 2 horas. Este tratamiento térmico de síntesis se seleccionó en función de la información que ya se conoce en relación a la síntesis de BiFeO_3 dopado con RE^{3+} o Ti^{4+} en volumen [63, 110, 128, 130, 209]. No conviene utilizar una temperatura de síntesis inferior a 800 °C ya que por debajo de esta temperatura se ha visto cómo la formación del BiFeO_3 no termina de completarse y se observa una gran cantidad de la fase tipo silenita rica en bismuto [45]. Por el contrario, temperaturas superiores a 800 °C pueden no ser adecuadas teniendo en cuenta que posteriormente se someterá el polvo obtenido a un tratamiento térmico superior para consolidar el material y el empleo de tratamientos prolongados a temperaturas muy altas pueden ocasionar problemas de

volatilización de bismuto[45, 209]. El tratamiento térmico de síntesis a 800 °C es por tanto un compromiso razonable según lo consultado en la bibliografía, ya que a priori la síntesis del BiFeO_3 está totalmente completada o prácticamente completada. Terminado este tratamiento, se sometió de nuevo el material a un proceso de molienda de atrición idéntico al que se acaba de describir con objeto de fraccionar los posibles aglomerados y agregados de partículas formados durante el tratamiento de síntesis. Tras la molienda, las mezclas correspondientes a las distintas composiciones se secaron de nuevo a 60 °C durante 24 horas y se tamizaron a través de una malla de 100 μm para dar lugar al polvo cerámico de partida para obtener después los materiales densos.

La Figura 3.2 exhibe los difractogramas de rayos X obtenidos para todas las muestras en polvo tras el proceso de síntesis. En todos los casos se observa la fase romboédrica del BiFeO_3 (ICDD n° 071-2494) como fase principal, acompañada de la fase tipo silenita rica en bismuto (ICDD n° 046-0416) y de la fase de NdFeO_3 (ICDD n° 025-1149), en las muestras que se doparon con Nd^{3+} , así como de la fase de SmFeO_3 (ICDD n° 039-1490), en las muestras que se doparon con Sm^{3+} .

Figura 3.2.- Difractogramas de rayos X de las muestras en polvo de (a) SmBFO, (b) NdBFO, (c) SmTiBFO y (d) NdTiBFO, sintetizadas a 800 °C durante 2 horas.

Sin embargo, se espera que estas fases secundarias desaparezcan al completarse la reacción durante el tratamiento subsiguiente de sinterización a mayores temperaturas [110]. Con el aumento de la temperatura de síntesis la fase parásita rica en bismuto y la fase de SmFeO_3 deben desaparecer progresivamente coincidiendo con un desplazamiento de los máximos de BiFeO_3 hacia valores más altos de 2θ . Para verificar esta información, se sometió a las diferentes mezclas de óxidos formuladas a un tratamiento de síntesis a temperaturas superiores a 800°C . Los difractogramas de rayos X que se obtuvieron confirman la desaparición de estas fases secundarias y por lo tanto no se espera que estén presentes después del tratamiento de sinterización. La mezcla de óxidos de Bi_2O_3 , Fe_2O_3 y Sm_2O_3 , por ejemplo, se sometió a una temperatura de 850°C y al comparar el difractograma de rayos X obtenido a esta temperatura con el obtenido a 800°C (Figura 3.3) se observa cómo la fase de SmFeO_3 ha desaparecido coincidiendo con un desplazamiento de los máximos del BiFeO_3 . Además la fase tipo silenita se ha reducido considerablemente por lo que es de esperar que durante el tratamiento de sinterización termine por desaparecer.

Figura 3.3.- Comparación entre los difractogramas de rayos X correspondientes a SmBFO obtenidos a 800°C y 850°C durante 2 horas. En el difractograma obtenido a 850°C se ha señalado la ausencia de la fase secundaria SmFeO_3 .

En la muestra co-dopada con Ti^{4+} y Sm^{3+} , la fase de SmFeO_3 aún persiste a 850 °C pero ésta termina desapareciendo a 900 °C. La silenita ya no se observa a 850 °C. La Figura 3.4 exhibe la comparación entre estos difractogramas a 800 °C, 850 °C y 900 °C, donde se observa además el desplazamiento de los máximos de BiFeO_3 hacia ángulos superiores coincidiendo con la desaparición de estas fases.

Figura 3.4.- Comparación entre los difractogramas de rayos X correspondientes a SmTiBFO obtenidos a 800 °C, 850 °C y 900 °C durante 2 horas. En el difractograma obtenido a 900 °C se ha señalado la ausencia de las fases secundarias SmFeO_3 y $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$.

El hecho de que sea necesaria una temperatura más alta para eliminar la fase parásita de SmFeO_3 en la muestra que contiene Ti^{4+} es consistente con la información que proporciona el trabajo publicado por Bernardo *et al.* [128], en el que aseguran que el Ti^{4+} se acumula en los bordes de grano lo que dificultaría los procesos de difusión ralentizando el movimiento de los bordes de grano. Es por tanto lógico que se requieran temperaturas más elevadas que faciliten la cinética de difusión del Sm^{3+} .

La misma evolución ha sido observada en las muestras que contienen Nd^{3+} y también hay que elevar la temperatura hasta $900\text{ }^\circ\text{C}$ en la muestra que contiene Ti^{4+} para lograr la eliminación de las fases parásitas (Figura 3.5).

Figura 3.5.- Comparación entre los difractogramas de rayos X correspondientes a NdTiBFO obtenidos a $800\text{ }^\circ\text{C}$ y $900\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas. En el difractograma obtenido a $900\text{ }^\circ\text{C}$ se ha señalado la ausencia de silenita y de la fase secundaria NdFeO_3 .

Por otra parte, un dato muy relevante que se puede extraer de todos los difractogramas de rayos X obtenidos es la ausencia de la fase rica en hierro ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$). Todas las composiciones han sido sintetizadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas y en ninguna de ellas se ha detectado la fase con estructura tipo mullita por difracción de rayos X. La importancia de no haber detectado la fase tipo mullita reside precisamente en la elevada estabilidad que ésta presenta. Bernardo *et al.* [45], demostraron, en un trabajo sobre la estabilidad de la fase BiFeO_3 , cómo la reacción de formación de esta perovskita compite con el crecimiento de cristales muy estables de la fase tipo mullita, evitando que se produzca la completa reacción de formación del BiFeO_3 . Otro dato importante observado en estos difractogramas de rayos X es el desplazamiento de los máximos de BiFeO_3 hacia ángulos superiores coincidiendo con la progresiva eliminación de la fase REFeO_3 , tal y como ya observaron Walker *et al.* [110]. Este desplazamiento es consecuencia de la incorporación de los dopantes a la estructura del BiFeO_3 .

Igualmente, una característica común observada en todos los difractogramas es la disminución de la distorsión romboédrica a medida que se incorporan los dopantes en la estructura del BiFeO_3 con el aumento de la temperatura. Para verificar los cambios en los parámetros de red con el dopado se procedió a realizar un ajuste del perfil de difracción sobre cada difractograma obtenido a $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas por el método de LeBail (Figuras 3.6-3.9), calculando los parámetros de red usando el programa Fullprof [211]. Con este método tan solo se refinan las posiciones y la forma de los picos, no las intensidades. Las Figuras 3.6 a 3.9 muestran el resultado de tales refinamientos.

Figura 3.6.- Difractograma de rayos X y su refinamiento por el método de LeBail para la muestra de SmBFO obtenida por estado sólido y calcinada a $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas.

Figura 3.7.- Difractograma de rayos X y su refinamiento por el método de LeBail para la muestra de NdBFO obtenida por estado sólido y calcinada a 800°C durante 2 horas.

Figura 3.8.- Difractograma de rayos X y su refinamiento por el método de LeBail para la muestra de SmTiBFO obtenida por estado sólido y calcinada a 800°C durante 2 horas.

Figura 3.9.- Difractograma de rayos X y su refinamiento por el método de LeBail para la muestra de NdTiBFO obtenida por estado sólido y calcinada a 800 °C durante 2 horas.

Los valores obtenidos de los parámetros de red y el volumen de celda han sido recogidos en la **Tabla 3.1**, donde también se comparan con los obtenidos en una muestra sin dopar calcinada a 800 °C durante 2 horas para que sirva de referencia.

Composición nominal	a = b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Rp	Rwp	Rexp
Bi _{0.88} Sm _{0.12} FeO ₃	5.570 ± 0.004	13.82 ± 0.01	371.30 ± 0.05	6,93	9,89	5
Bi _{0.85} Nd _{0.15} FeO ₃	5.573 ± 0.006	13.83 ± 0.02	371.95 ± 0.09	9.26	14.2	7.15
Bi _{0.88} Sm _{0.12} Fe _{0.95} Ti _{0.05} O _{3.025}	5.579 ± 0.006	13.84 ± 0.02	373.07 ± 0.06	7,35	11	4.50
Bi _{0.85} Nd _{0.15} Fe _{0.95} Ti _{0.05} O _{3.025}	5.583 ± 0.008	13.84 ± 0.03	373.7 ± 0.1	9.74	15.7	4.51
BiFeO ₃	5.59 ± 0.02	13.90 ± 0.08	376.5 ± 0.1	22.5	17.1	4.21

Tabla 3.1.- Parámetros de red y volumen de celda de la fase R3c del BiFeO₃, obtenidos en los refinamientos de Lebail junto con los factores de fiabilidad, para todas las muestras calcinadas a 800 °C.

Se observa claramente cómo se produce una contracción del volumen de la celda unidad al añadir los distintos dopantes: la celda contrae un 1.3 % aproximadamente en las muestras que contienen Sm³⁺ y Nd³⁺, mientras que en las muestras que además contienen Ti⁴⁺ la contracción de la celda es de 0.8 % aproximadamente. Teniendo en cuenta que se pretendía sustituir el Bi³⁺ por el catión de tierra rara en las posiciones A de la estructura perovskita del BiFeO₃, sería esperable una contracción del volumen de celda porque el catión entrante presenta un radio iónico menor que el del Bi³⁺. El Sm³⁺ presenta un radio iónico de 1.28 Å para una coordinación 12 y el Nd³⁺ de 1.31 Å para esa misma coordinación, ambos inferiores al radio de 1.36 Å que presenta el Bi³⁺ en el BiFeO₃. La sustitución de un catión de mayor tamaño por otro isovalente de un tamaño menor originaría lógicamente la contracción del volumen de la celda unidad, lo que concuerda con lo que se ha observado experimentalmente. Los datos obtenidos por tanto confirman la incorporación de los dopantes a la estructura del BiFeO₃.

Se observa además menor contracción en las muestras co-dopadas. La presencia del Ti⁴⁺ posiblemente esté ralentizando los procesos de difusión lo que conduce a una menor evolución de la síntesis del material a 800 °C. A esta temperatura de síntesis en presencia del Ti⁴⁺ aún hay parte del Sm³⁺ y del Nd³⁺ formando parte de la fase REFeO₃, y por tanto aún no se han incorporado a la estructura del BiFeO₃.

3.3 Sínterización de los materiales de BiFeO₃ dopado con RE³⁺ (RE = Sm o Nd) y co-dopado con RE³⁺ y Ti⁴⁺

Realizada la síntesis del polvo de BiFeO₃ dopado con RE³⁺ y co-dopado con RE³⁺ y Ti⁴⁺ por estado sólido a 800 °C durante 2 horas, se procedió a la obtención de estos materiales densos en volumen. Es decir, las muestras obtenidas se sometieron al proceso de sinterización, que no es más que la etapa de consolidación de los polvos cerámicos de partida obtenidos tras la etapa de síntesis a través de un tratamiento térmico adicional a una temperatura lo suficientemente elevada como para poner en marcha los mecanismos de transporte de materia que llevan a la densificación del material y conforman su microestructura. El proceso de sinterización se llevó a cabo de acuerdo con el diagrama de flujo que se exhibe en la Figura 3.10, donde se describe cómo el polvo correspondiente a cada composición se mezcló con un 3 % de un aditivo de

prensado (*Paraloid B67*) con objeto de optimizar este proceso. Para facilitar la obtención de materiales altamente densos, dicho prensado se llevó a cabo en una prensa isostática, aplicando una presión de 250 MPa sobre discos previamente compactos. Seguidamente los discos obtenidos fueron sometidos a diferentes tratamientos de sinterización e inmediatamente después la densidad se caracterizó por el método de Arquímedes.

Figura 3.10.- Diagrama de flujo que describe el proceso de sinterización del polvo cerámico sintetizado (Fig. 3.1) para dar lugar a materiales consolidados.

Los distintos tratamientos de sinterización se llevaron a cabo en crisoles de alúmina densa sin sellar. En primer lugar, las muestras se sometieron a una temperatura de 500 °C durante 1 hora en un horno eléctrico (Termolab) y en atmósfera de aire, con una lenta velocidad de calentamiento de 0.5 °C/min para la progresiva eliminación del aditivo orgánico añadido sin producir defectos en las muestras. A continuación, se continuó con el calentamiento hasta las temperaturas de sinterización mencionadas con una velocidad de 3 °C/min, siendo está también la velocidad de enfriamiento. Tal y como se acaba de comentar, el método de Arquímedes sirvió para averiguar qué tratamiento de sinterización proporcionaba la mayor densidad. Los valores de densidad

obtenidos para cada composición y para cada uno de los tratamientos de sinterización practicados han sido recogidos en la **Tabla 3.2**, donde se observa cómo los tratamientos de sinterización que han dado lugar a materiales con valores de densidad más elevados han sido los de 925 °C/4 h para las muestras que solo han sido dopadas con RE³⁺ y de 925 °C/8 h para las muestras co-dopadas con RE³⁺ y Ti⁴⁺.

Muestra	T. Sinterización (°C)	Tiempo (h)	Densidad (g/cm ³)	% de ρ con respecto a ρ teórica
SmBFO $\rho(\text{teórica}) = 8.19 \text{ g/cm}^3$	830	2	7.91	96.58
	875	2	8.05	98.29
	900	2	8.00	97.68
	925	4	8.13	99.27
	1000	2	7.45	90.96
SmTiBFO $\rho(\text{teórica}) = 8.16 \text{ g/cm}^3$	830	2	5.78	70.83
	875	2	5.81	71.20
	900	2	5.98	73.28
	925	4	7.76	95.10
	925	8	7.83	95.96
	1000	2	7.81	95.71
NdBFO $\rho(\text{teórica}) = 8.10 \text{ g/cm}^3$	830	2	7.54	93.09
	875	2	8.03	99.13
	900	2	8.00	98.77
	925	4	8.07	99.63
	1000	2	7.55	93.21
NdTiBFO $\rho(\text{teórica}) = 8.08 \text{ g/cm}^3$	830	2	5.97	73.89
	875	2	5.30	65.59
	900	2	6.15	76.11
	925	4	6.83	84.53
	925	8	7.70	95.30
	1000	2	7.62	94.31

Tabla 3.2.- Densidades obtenidas a partir del método de Arquímedes para cada composición y para cada una de las condiciones de sinterización practicadas. Las filas en color verde indican las condiciones de sinterización que han proporcionado densidades más altas (muestras prensadas isostáticamente a 250 MPa).

Los tratamientos de sinterización con los que se han obtenido densidades más elevadas han sido identificados en color verde sobre la tabla, donde se observan densidades de 8.13 g/cm³, 7.83 g/cm³, 8.07 g/cm³ y 7.70 g/cm³ para las muestras de SmBFO, SmTiBFO, NdBFO y NdTiBFO respectivamente. Estas densidades equivalen a un

99.27%, 95.96%, 99.63% y 95.30% de la densidad teórica del $\text{Bi}_{0.88}\text{Sm}_{0.12}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0.88}\text{Sm}_{0.12}\text{Fe}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{3.025}$, $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$ y $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Fe}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{3.025}$ respectivamente; dichas densidades teóricas han sido calculadas a partir de la expresión [3.1] conociendo el volumen de la celda de cada composición tras llevar a cabo el refinamiento de LeBail sobre el difractograma de rayos X del polvo sintetizado a 800 °C durante 2 horas.

$$\text{Densidad teórica} = \frac{[(n^{\circ} \text{ de átomos por celda}) \cdot (Pm)]}{[(\text{Volumen de la celda}) \cdot (n^{\circ} \text{ de Avogadro})]} \quad [3.1]$$

La **Tabla 3.3** recoge, además de las condiciones de sinterización que proporcionan las densidades más elevadas, el porcentaje de masa que se pierde en cada muestra tras el tratamiento térmico respecto a los discos en verde.

Muestra	T. Sinterización (°C)	Tiempo (h)	Densidad (g/cm ³)	% de densidad	% pérdida masa
SmBFO	925	4	8.13	99.27	2.04
SmTiBFO	925	8	7.83	95.96	2.94
NdBFO	925	4	8,07	99.63	1.89
NdTiBFO	925	8	7.70	95.30	2.73

Tabla 3.3.- Condiciones óptimas de sinterización para cada composición junto con el % de pérdida de masa que se produce (muestras prensadas isostáticamente a 250 MPa).

Esta pérdida de peso experimental observada durante el tratamiento de sinterización se corresponde con la pérdida de peso esperada tanto por la descomposición del dispersante utilizado en la molienda del polvo sintetizado a 800 °C durante 2 horas como por la del aditivo de prensado utilizado para facilitar el prensado del material. Aun así, para verificar que esa pérdida de masa experimental observada no se debía a pérdidas de Bi_2O_3 debido a su volatilización a altas temperaturas, se llevaron a cabo análisis termogravimétricos de las muestras antes de sinterizar hasta 925 °C en aire. Con los resultados obtenidos se descartó cualquier pérdida de Bi_2O_3 al ver que a partir de 300 °C el material no muestra pérdidas de peso significativas. A modo de ejemplo, se muestran los análisis termogravimétricos llevados a cabo en las muestras de SmBFO (Figura 3.11a) y SmTiBFO (Figura 3.11b), donde las pérdidas de peso observadas se corresponden con las cantidades de los aditivos orgánicos añadidos.

Figura 3.11.- Análisis termogravimétricos de pastillas de (a) SmBFO y (b) SmTiBFO antes de sinterizar.

Ambos análisis revelan que no hay pérdidas de peso a temperaturas superiores a 800 °C que serían las temperaturas a las que el Bi_2O_3 podría volatilizarse. Esto nos lleva a la conclusión de que la estequiometría buscada no se ha visto alterada significativamente durante la sinterización.

A la vista de todos estos resultados, se han seleccionado los tratamientos de sinterización de 925 °C/4 h para las muestras dopadas con RE^{3+} y de 925 °C/ 8 h para las muestras co-dopadas, como los más idóneos para dar lugar a muestras de alta densidad. Por tanto a partir de ahora la caracterización estructural y microestructural, así como la respuesta funcional, se realizará sobre muestras en volumen obtenidas en estas condiciones.

3.4 Caracterización estructural y microestructural de los materiales densos en volumen

Para todas las composiciones preparadas se llevó a cabo un refinamiento de Le Bail sobre los difractogramas obtenidos con el objeto de conocer los parámetros de red y el volumen de celda de cada una de ellas. Estos resultados han sido recogidos en la **Tabla 3.4** junto con los que corresponden al material sin dopar.

Comp. nominal	a = b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Rp	Rwp	Rexp
SmBFO	5.567 ± 0.002	13.780 ± 0.007	369.85 ± 0.04	4.81	6.58	11.30
NdBFO	5.57 ± 0.01	13.91 ± 0.06	373.7 ± 0.2	14.3	23.4	4.12
SmTiBFO	5.58 ± 0.02	13.69 ± 0.09	369.1 ± 0.3	9.49	18.0	4.78
NdTiBFO	5.571 ± 0.008	13.80 ± 0.03	371.0 ± 0.1	7.17	10.9	4.01
BFO	5.59 ± 0.01	13.90 ± 0.02	376.5 ± 0.1	21.9	19.3	10.6

Tabla 3.4.- Parámetros de red y volumen de celda de la fase R3c del BiFeO₃, obtenidos en los refinamientos de Le Bail junto con los factores de fiabilidad, de todas las muestras sinterizadas en condiciones de máxima densidad.

La muestra en polvo de SmBFO, sinterizada a 925 °C durante 4 horas, proporcionó un difractograma de rayos X que revela una fase única de BiFeO₃ (ICDD n° 071-2494) en ausencia de fases secundarias y donde tampoco se observa la fase ortorrómbica Pbam del BiFeO₃. El refinamiento de Le Bail llevado a cabo sobre este difractograma (Figura 3.12) revela unos parámetros de red de $a = b = (5.567 \pm 0.002) \text{ Å}$ y $c = (13.780 \pm 0.007) \text{ Å}$, así como un volumen de celda de $V = (369.85 \pm 0.04) \text{ Å}^3$. Si se comparan estos resultados con los obtenidos para una muestra de BiFeO₃ sin dopar sinterizada con las condiciones que proporcionan una elevada densificación, es decir a 800 °C durante 2 horas: $a = b = (5.59 \pm 0.01) \text{ Å}$, $c = (13.90 \pm 0.02) \text{ Å}$ y $V = (376.5 \pm 0.1) \text{ Å}^3$, se observa cómo la celda se contrae un 1.8 % aproximadamente, algo más que lo que ya se había contraído durante la síntesis. Esto resulta consistente con la ya mencionada evolución del material a mayor temperatura. Con el tratamiento de sinterización la fase de SmFeO₃ ha desaparecido totalmente haciendo que el Sm³⁺ disponible haya seguido incorporándose en la red cristalina del BiFeO₃ sustituyendo al Bi³⁺ y provocando una mayor contracción de la celda unidad.

Figura 3.12.- Difractograma de rayos X y su refinamiento por el método de LeBail para la muestra de SmBFO sinterizada a 925 °C durante 4 horas. Todos los máximos de difracción observados corresponden con la fase romboédrica del BiFeO_3 .

Un difractograma muy parecido se observa en la muestra que contiene titanio además de samario (SmTiBFO), sinterizada a 925 °C durante 8 horas. Se observa de nuevo una fase única de BiFeO_3 (ICDD n° 071-2494) en ausencia de fases secundarias, y tampoco se observa la fase ortorrómbica Pbam del BiFeO_3 . El refinamiento de LeBail llevado a cabo sobre este difractograma (Figura 3.13) proporciona unos parámetros de red de $a = b = (5.58 \pm 0.02) \text{ \AA}$ y $c = (13.69 \pm 0.09) \text{ \AA}$, así como un volumen de celda de $V = (369.1 \pm 0.3) \text{ \AA}^3$. Nuevamente se observa cómo tras el tratamiento de sinterización el volumen de la celda se ha contraído mucho más respecto al material a 800 °C (se contrae un 2 % aproximadamente con respecto al BiFeO_3 sin dopar durante el tratamiento de sinterización mientras que tan solo un 0.8% durante el tratamiento de síntesis), lo que confirma que una mayor proporción de Sm^{3+} se ha incorporado a la red coincidiendo con la desaparición del SmFeO_3 . Además, la celda se contrae hasta un volumen muy parecido al que presenta la muestra dopada únicamente con Sm^{3+} , confirmando de nuevo la necesidad de aumentar la temperatura o el tiempo de sinterización en muestras que contienen Ti^{4+} para activar los procesos de difusión que permitan alcanzar la misma situación que alcanzan las muestras que no lo contienen. El hecho de que la contracción

de la celda en la muestra co-dopada sea tan parecida a la que se produce en la celda de la muestra dopada solo con Sm^{3+} evidencia además que el Ti^{4+} tiene muy poco efecto sobre los parámetros de red, lo que se traduce en una escasa incorporación en la estructura. Esto es consistente con la información que proporciona Bernardo *et al.* [128], que aseguran que el Ti^{4+} presenta un límite de disolución sólida muy bajo en el BiFeO_3 . Estos resultados son por tanto una evidencia de que muy poca cantidad de Ti^{4+} se está incorporando a la red cristalina del BiFeO_3 y que la mayor parte debe segregarse en los bordes de grano, tal y como aseguraban estos autores, ya que el volumen de celda es solo ligeramente más pequeño en esta muestra que contiene titanio con respecto a la que solo tiene samario.

Figura 3.13.- Difractograma de rayos X y su refinamiento por el método de LeBail para la muestra de SmTiBFO sinterizada a $925\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 8 horas. Todos los máximos de difracción observados corresponden con la fase romboédrica del BiFeO_3 .

La muestra dopada únicamente con Nd^{3+} sinterizada a $925\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 4 horas proporciona un difractograma en el que aparece la fase de BiFeO_3 (ICDD n° 071-2494) como fase principal, aunque en este caso, y a diferencia de las muestras que contienen samario, aparece acompañada de una segunda fase que se corresponde con la fase ortorrómbica Pbam del BiFeO_3 (Figura 3.14). El recuadro interior de la figura muestra

el máximo correspondiente a la fase R3c que aparece a 45.5° y el correspondiente a la fase Pbam que aparece a 46.5° . Ambos se han utilizado para estimar el porcentaje aproximado de cada fase a partir del área de cada máximo, siendo un 60.4 % aproximadamente la fase R3c y un 39.6 % aproximadamente la fase Pbam.

Figura 3.14.- Difractograma de rayos X del NdBFO sinterizado a 925°C durante 4 horas. En el interior de la figura se muestra un máximo correspondiente a la fase R3c y otro a la fase Pbam del BiFeO_3 con los que se han calculado los porcentajes de cada fase de forma semicuantitativa.

La presencia de esta fase confirma que dopando con un 15% de Nd^{3+} se alcanza el MPB. Karimi *et al.* [63] ya observaron la presencia de esta fase ortorrómbica del BiFeO_3 al hacer un estudio de dopado del BiFeO_3 con distintas concentraciones de Nd^{3+} . En este estudio, se describía como al dopar con menos de un 10 % de Nd^{3+} aparecían fases secundarias de estructura tipo silenita y mullita en el material, y como éstas desaparecían con un porcentaje mayor de dopante. La aparición de la fase ortorrómbica Pbam del BiFeO_3 se observaba entre un 15 y un 25 % de Nd^{3+} . En nuestro caso, el difractograma de la muestra NdBFO tampoco revela la presencia de las fases

secundarias tipo silenita y mullita, y el refinamiento de Le Bail llevado a cabo sobre el mismo (Figura 3.15) proporciona unos parámetros de red para la fase R3c del BiFeO_3 de $a = b = (5.57 \pm 0.01) \text{ \AA}$ y $c = (13.91 \pm 0.06) \text{ \AA}$, así como un volumen de celda de $V = (373.7 \pm 0.2) \text{ \AA}^3$. Teniendo en cuenta que después del tratamiento de síntesis el volumen de celda era de $(371.95 \pm 0.09) \text{ \AA}^3$, la celda se ha expandido después de la sinterización. Se debe tener en cuenta que en esta muestra dopada con Nd^{3+} se ha alcanzado el MPB por lo que coexiste más de una fase y el Nd^{3+} puede repartirse entre ambas. Durante la sinterización, parte del Nd^{3+} debe salir de la fase R3c para incorporarse a la fase Pbam generando la expansión de la celda en la fase R3c, que es la única que se ha refinado. Se intentó llevar a cabo también el refinamiento de Le Bail para la fase Pbam del BiFeO_3 , sin embargo los errores del ajuste fueron demasiado elevados como para extraer información relevante.

Figura 3.15.- Difractograma de rayos X y su refinamiento por el método de LeBail para la muestra de NdBFO sinterizada a 925 °C durante 4 horas. Refinamiento llevado a cabo únicamente para la fase R3c (ver explicación en el texto).

Por último, el difractograma que corresponde a la muestra dopada con Nd^{3+} y Ti^{4+} simultáneamente, sinterizada a 925 °C durante 8 horas, muestra un aspecto muy

semejante al difractograma correspondiente a la muestra dopada únicamente con Nd^{3+} (Figura 3.16). Se observa de nuevo la coexistencia de la fase R3c (ICDD n° 071-2494) y la fase ortorrómbica Pbam del BiFeO_3 , y tal y como se llevó a cabo para la muestra que no contiene Ti^{4+} , se han estimado los porcentajes de cada fase a partir de las áreas de los máximos que se han resaltado en el interior de la figura. Se estima un 66.8 % de la fase R3c y un 36.2 % de la Pbam. Tal y como sucedía en los difractogramas de rayos X de las muestras anteriores, no se observan las fases secundarias de tipo mullita y silenita.

Figura 3.16.- Difractograma de rayos X del NdTiBFO sinterizado a 925°C durante 8 horas. En el interior de la figura se muestra un máximo correspondiente a la fase R3c y otro a la fase Pbam del BiFeO_3 con los que se han calculado los porcentajes de cada fase de forma semicuantitativa.

El refinamiento de LeBail llevado a cabo para la fase R3c del BiFeO_3 sobre este difractograma (Figura 3.17) proporciona unos parámetros de red de $a = b = (5.571 \pm 0.008) \text{ \AA}$ y $c = (13.80 \pm 0.03) \text{ \AA}$, y un volumen de celda de $V = (371.0 \pm 0.1) \text{ \AA}^3$. La celda ha seguido contrayéndose ligeramente durante el tratamiento de sinterización, puesto que el volumen de la misma antes de este tratamiento era de $(373.7 \pm 0.1) \text{ \AA}^3$. En

este caso, la celda de la fase R3c no se ha expandido al alcanzar el MPB y la explicación se encuentra al comparar los porcentajes estimados de la fase R3c y de la fase Pbam tanto en la muestra dopada solo con Nd^{3+} (Figura 3.14) como en la muestra co-dopada (Figura 3.16). Se observa como hay menor proporción de fase Pbam en la muestra co-dopada ($\approx 33.2\%$) y el motivo debe residir de nuevo en la ralentización de los procesos de difusión que genera el Ti^{4+} . Durante la sinterización de la muestra de NdTiBFO, el Nd^{3+} se sigue incorporando a la fase R3c del BiFeO_3 al igual que durante la síntesis. A la temperatura a la que comienza a formarse la fase Pbam, el Ti^{4+} dificulta la difusión y la transformación de la fase R3c a la fase Pbam. Por lo tanto, para una misma temperatura, la muestra co-dopada presenta menor proporción de fase Pbam que la muestra dopada solo con Nd^{3+} y por ello no se observa una expansión de la celda unidad. No obstante, si se compara con la muestra co-dopada con Sm^{3+} y Ti^{4+} , la contracción que se da es menor, pues parte del Nd^{3+} se está incorporando a la fase Pbam.

Figura 3.17.- Difractograma de rayos X y su refinamiento por el método de Le Bail para la muestra de NdTiBFO sinterizada a 925 °C durante 8 horas. Refinamiento llevado a cabo únicamente para la fase R3c (ver explicación en el texto).

La **Tabla 3.5** proporciona la comparación entre el volumen de la celda unidad después del tratamiento de síntesis a 800 °C durante 2 horas para cada muestra y el volumen de la celda después del tratamiento de sinterización.

Composición nominal	V (Å ³) después de la síntesis	V (Å ³) después de la sinterización
Bi _{0.88} Sm _{0.12} FeO ₃	371.30 ± 0.05	369.85 ± 0.04
Bi _{0.88} Nd _{0.15} FeO ₃	371.95 ± 0.09	373.7 ± 0.2
Bi _{0.88} Sm _{0.12} Fe _{0.95} Ti _{0.05} O _{3.025}	373.07 ± 0.06	369.1 ± 0.3
Bi _{0.85} Nd _{0.15} Fe _{0.95} Ti _{0.05} O _{3.025}	373.7 ± 0.1	371.0 ± 0.1
BiFeO ₃	376.5 ± 0.1	376.5 ± 0.1

Tabla 3.5.- Comparación entre los volúmenes de celda de todas las muestras después del tratamiento de síntesis y después del tratamiento de sinterización. Los valores han sido obtenidos a partir de los refinamientos de Le Bail llevados a cabo sobre cada difractograma de rayos X.

Esta tabla permite observar con facilidad cómo en las muestras que contienen Sm³⁺ la celda continúa contrayendo durante la sinterización, coincidiendo con la desaparición de la fase parásita FeREO₃, lo que indica una mayor incorporación del dopante. Este efecto es más acusado en la composición co-dopada. Esto es debido a que la muestra sintetizada a 800 °C correspondiente a esta composición presenta menor contracción de celda respecto al BiFeO₃ sin dopar que la que presenta la muestra dopada solo con Sm³⁺, debido como se ha comentado a la ralentización de la incorporación del dopante en la red del BiFeO₃ por la presencia del Ti⁴⁺. Por tanto, es en el tratamiento térmico de sinterización a mayor temperatura donde esta incorporación ha progresado más, haciendo que se observen mayores diferencias entre el volumen de celda antes y después de la sinterización. Sin embargo, se observa cómo el efecto del dopado con Ti⁴⁺ es muy pequeño sobre los parámetros de red lo que verificaría su parcial segregación hacia el borde de grano incorporándose a la red tan solo en una pequeña proporción.

Las dos muestras que contienen Nd³⁺ en cambio han alcanzado el MPB durante la sinterización, aunque la formación de la fase Pbam ocurre de forma diferente. Antes de la sinterización esta no se ha formado y la tendencia que siguen es la misma que la observada en las muestras que contienen Sm³⁺, es decir el Ti⁴⁺ dificulta la incorporación de Nd³⁺ en la red del BiFeO₃ lo que conduce a una menor contracción de la celda en comparación a la muestra dopada solo con Nd³⁺. Durante el tratamiento de sinterización se alcanza el MPB formándose la fase Pbam que coexiste con la fase R3c. La fase R3c experimenta una expansión de la celda en la muestra que no contiene Ti⁴⁺ porque parte del Nd³⁺ difunde desde esta fase a la nueva fase formada. En la muestra que tiene Ti⁴⁺

en cambio, la fase R3c no experimenta esta expansión dado que el Ti^{4+} dificulta la difusión de Nd^{3+} de una fase a otra, aunque la contracción observada es notoriamente menor a la muestra co-dopada con Sm^{3+} y Ti^{4+} , lo que indica que sí se está produciendo algo de difusión de Nd^{3+} a la fase Pbam. Como consecuencia directa, la muestra que no contiene Ti^{4+} presenta mayor proporción de la fase Pbam (cerca de un 40 % aproximadamente) que la muestra que contiene Ti^{4+} (cerca de un 33 % aproximadamente).

La Figura 3.18 proporciona una representación esquemática del diagrama de fases en el BiFeO_3 dopado con cationes de tierras raras. En él, se visualiza la evolución que han experimentado las muestras que contienen Sm^{3+} , que no llegan a alcanzar el MPB ni durante la síntesis a 800 °C ni durante la sinterización a 925 °C, y las muestras que contienen Nd^{3+} , que tampoco alcanzan el MPB a la temperatura de síntesis pero sí a la temperatura de sinterización. Con este diagrama se entiende que el volumen de la celda en la muestra solo dopada con Sm^{3+} siga contrayéndose debido a la continua incorporación de dopante, y sin embargo, el volumen de la celda en la muestra solo dopada con Nd^{3+} se contrae durante la síntesis por la incorporación de Nd^{3+} , pero se expande durante la sinterización porque parte del Nd^{3+} sale de la estructura cristalina de la fase R3c del BiFeO_3 para dar lugar a la fase Pbam.

Figura 3.18.- Representación esquemática de la evolución que experimentan en el diagrama de fases las muestras dopadas con un 12 % de Sm^{3+} y las muestras dopadas con un 15 % de Nd^{3+} durante los procesos térmicos de síntesis y sinterización.

Finalmente, resaltar que el dopado de la celda del BiFeO_3 , especialmente con cationes RE^{3+} , conduce a una disminución de la distorsión romboédrica de la celda tal y como se puede apreciar en la Figura 3.19. Para poder establecer comparaciones se muestran difractogramas del BiFeO_3 sin dopar y del BiFeO_3 dopado con Ti^{4+} sinterizados a 900°C , temperatura más próxima a la temperatura de sinterización de las muestras dopadas con RE^{3+} .

Figura 3.19.- Comparación entre los difractogramas de rayos X comprendidos entre $2\theta = 30,5^\circ$ y $2\theta = 33,5^\circ$ de (a) las muestras dopadas con Sm^{3+} y las muestras de referencia y de (b) las muestras dopadas con Nd^{3+} y las muestras de referencia.

En cuanto a la caracterización microestructural de los materiales sinterizados, está se realizó sobre superficies pulidas y atacadas químicamente excepto en el caso del material dopado solo con Sm^{3+} (SmBFO), que se realizó sobre el material fracturado al observarse mejor los límites de grano. Esta caracterización microestructural resulta fundamental no solo para estudiar la morfología y el tamaño de los granos, sino también para verificar la ausencia de fases secundarias que, como ya se ha mencionado, a veces son difíciles de detectar por difracción de rayos X en estos materiales, sobre todo cuando están en una pequeña proporción. Las Figuras 3.20a y 3.20b muestran la caracterización realizada sobre una muestra de SmBFO sinterizada a 925 °C durante 4 horas.

Figura 3.20.- Micrografías FESEM tomadas del corte transversal realizado sobre la muestra de SmBFO sinterizada a 925 °C durante 4 horas.

El tamaño de grano promedio está entre 3 y 5 μm aproximadamente. No se observa además la presencia de las fases secundarias que son frecuentes cuando se trabaja con BiFeO_3 , lo que estaría en consonancia con el difractograma de rayos X. Por otro lado las micrografías FESEM tomadas sobre la muestra de SmTiBFO (Figura 3.21 a y b) exhiben una microestructura muy diferente.

Figura 3.21.- Micrografías FESEM tomadas sobre la muestra de SmTiBFO sinterizada a 925 $^{\circ}\text{C}$ durante 8 horas y atacada químicamente.

Se observan granos de tamaño mucho menor, en torno a 400-500 nm de diámetro y no parecen ser tan facetados. Pero lo más llamativo es la nanoestructura que se detecta en estos granos y que se asemeja a la que Bernardo *et al.* [128] encontraron al dopar con Ti^{4+} muestras de BiFeO_3 en volumen por el método de estado sólido. Estos autores aseguraban que los granos de unos 500 nm de tamaño estaban en realidad formados por

unidades de unos 50 nm aproximadamente en los que el Ti^{4+} se encontraba segregado hacia el borde de éstos debido a su baja disolución sólida en el BiFeO_3 . Se confirma por tanto la formación de esta peculiar nanoestructura en las muestras dopadas simultáneamente con Sm^{3+} y Ti^{4+} , verificando que el Ti^{4+} tiene el mismo comportamiento incluso en presencia del Sm^{3+} . Se observa claramente como los granos de 400-500 nm de tamaño contienen unidades nanométricas que no se observaban en las muestras que no contenían Ti^{4+} (Figura 3.20) y que se asemejan en gran medida a lo observado por Bernardo *et al.* [128] y por Hong *et al.* [219], que obtuvieron esta misma nanoestructura en lámina delgada. Además, estos resultados son consistentes con los proporcionados por el refinamiento de Le Bail llevado a cabo sobre el difractograma de rayos X correspondiente a estas muestras, en donde se veía como la contracción del volumen de celda era muy parecida en las muestras que contienen titanio y en las que no, lo que implica que muy poca proporción de Ti^{4+} se incorpora en la red. Según esto, el Ti^{4+} se encontraría preferentemente segregado en borde de grano y sería por tanto el responsable de la drástica reducción del tamaño de grano observado como ya describieron Bernardo *et al.* [128], probablemente por un efecto de “solute drag” durante el tratamiento térmico [220]. Por otro lado, no se detecta la presencia de fases secundarias lo que también es consistente con los resultados proporcionados por difracción de rayos X. Por último, se llevaron a cabo análisis EDS que sirvieron para verificar la presencia del Ti^{4+} , que se detectó junto con el Bi^{3+} , el Fe^{3+} y el Sm^{3+} (Figura 3.22).

Figura 3.22.- Análisis EDS de la muestra de BiFeO_3 dopada con Sm^{3+} y Ti^{4+} sinterizada a 925 °C durante 8 horas.

En cuanto a la muestra dopada únicamente con Nd³⁺ (NdBFO) sinterizada a 925°C durante 4 horas, se observó una situación muy semejante a la que se obtuvo en la muestra dopada solo con Sm³⁺. Las micrografías FESEM obtenidas muestran de nuevo granos muy facetados con un tamaño medio en torno a 5 µm aproximadamente, aunque tal y como se aprecia en la Figura 3.23a, alguno granos alcanzan incluso los 8 µm de tamaño. No se observan granos de fases secundarias tipo mullita o silenita lo que estaría en consonancia con el difractograma de rayos X (Figura 3.23).

Figura 3.23.- Micrografías FESEM tomadas sobre la muestra de NdBFO sinterizada a 925 °C durante 4 horas atacada químicamente.

Las micrografías FESEM tomadas sobre la muestra dopada simultáneamente con Nd^{3+} y Ti^{4+} (NdTiBFO), sinterizada a 925°C durante 8 horas y atacada químicamente (Figura 3.24), muestran una situación parecida a la que mostraban las micrografías tomadas sobre la muestras dopada con Sm^{3+} y Ti^{4+} (Figura 3.21). Se observa que también se ha formado la peculiar nanoestructura que genera el Ti^{4+} , observándose granos de unos 400-500 nm de tamaño que contienen unidades de no más de 50 nm, por lo que parece que el Ti^{4+} mantiene el mismo comportamiento que observaron antes Bernardo *et al.* [128], tanto con la presencia del Sm^{3+} como con la de Nd^{3+} . Es por tanto el Ti^{4+} el que controla la microestructura en los materiales co-dopados, llevando a una considerable reducción del tamaño de grano, y generando estos nanogranos que presentan un mayor contenido en Ti^{4+} en sus bordes. Por último, los análisis por EDS confirman la presencia de Bi^{3+} , Fe^{3+} , Nd^{3+} y Ti^{4+} (Figura 3.25).

Figura 3.24.- Micrografías FESEM tomadas sobre la muestra de NdTiBFO sinterizada a 925°C durante 8 horas y atacada químicamente.

Figura 3.25.- Análisis EDS de la muestra de NdTiBFO sinterizada a 925 °C durante 8 horas.

3.5 Caracterización eléctrica de los materiales Espectroscopía de Impedancia Compleja

Para obtener información sobre la respuesta eléctrica de los materiales preparados se recurrió en primer lugar al análisis mediante espectroscopía de impedancia compleja, la cual permite estimar la diferente naturaleza eléctrica de las regiones de interior y borde de grano.

La caracterización se llevó a cabo sobre las muestras de SmBFO, SmTiBFO, NdBFO y NdTiBFO en un intervalo de frecuencias entre 0.1 KHz y 10 MHz, y entre 250 °C y 400 °C de temperatura, ya que a temperaturas superiores el material es tan conductor que este tipo de análisis no proporciona información significativa. Los datos registrados se intentan ajustar a la respuesta de un circuito equivalente asociado a la contribución del mecanismo de conducción en el interior de grano y a la contribución del mecanismo de conducción en el borde de grano. A modo de ejemplo, la Figura 3.26 muestra los resultados experimentales (en color negro) obtenidos a 325 °C sobre las muestras SmBFO (Figura 3.26 a) y SmTiBFO (Figura 3.26 b).

Figura 3.26.- Diagrama de Nyquist ajustado a dos circuitos RC paralelos para las muestras (a) SmBFO y (b) SmTiBFO medidas a 325 °C entre 0.1 KHz y 10 MHz.

El achatamiento del arco refleja la superposición en frecuencia de al menos dos contribuciones, en primera aproximación la del interior y la del borde de grano. De acuerdo con ello se llevó a cabo el ajuste con dos circuitos RC paralelos, y la intersección con el eje real permite obtener el valor de la resistividad en cada región. Los valores de resistividad obtenidos a 325 °C del ajuste en el interior y en el borde de grano en la muestra que no contiene Ti^{4+} fueron de 3864 Ω y de 4481 Ω respectivamente, mientras que en la muestra que si contiene Ti^{4+} , se han obtenido valores de hasta dos órdenes de magnitud superiores, $1.3 \cdot 10^5 \Omega$ y $1.7 \cdot 10^5 \Omega$ respectivamente.

La Figura 3.27 muestra la relación de la conductividad con la temperatura en el interior de grano en estas dos muestras que contienen Sm^{3+} , junto con las muestras de referencia BFO y TiBFO para que sirvan de comparación. La misma relación se exhibe en la Figura 3.28 pero para el borde de grano.

Figura 3.27.- Dependencia de la conductividad frente a la temperatura en el interior de grano de las muestras de SmBFO, SmTiBFO, TiBFO y BFO.

Figura 3.28.- Dependencia de la conductividad frente a la temperatura en el borde de grano de las muestras de SmBFO, SmTiBFO, TiBFO y BFO.

A partir de la pendiente del ajuste lineal en la relación entre la conductividad y la temperatura y empleando la ecuación de Arrhenius, se ha calculado la energía de activación de cada material tanto en el interior como en el borde de grano. Los valores obtenidos han sido recogidos en la **Tabla 3.6**, donde se observan significativas diferencias entre ellas que indican mecanismos de conducción diferentes.

Muestra	SmBFO	SmTiBFO	TiBFO	BFO
Ea Interior de grano (eV)	0.58	0.98	0.87	0.61
Ea borde de grano (eV)	0.66	0.97	1.05	1.14

Tabla 3.6.- Energías de activación de las muestras de SmBFO, SmTiBFO, TiBFO y BFO en el interior y borde de grano.

De acuerdo con estos datos se observa que cuando se dopa el BiFeO_3 únicamente con Ti^{4+} los niveles de conductividad disminuyen aunque los mecanismos de conducción en ambos materiales son análogos. Por otro lado, el efecto del Sm^{3+} en la conductividad del BiFeO_3 es relevante. El Sm^{3+} tiene la misma carga que el catión al que sustituye en las posiciones A de la estructura tipo perovskita por lo que no se espera que genere carga adicional. Además, la celda se contrae un 1.8 % en volumen con respecto a la celda del BiFeO_3 sin dopar ($V_{\text{BFO}} \approx 376 \text{ \AA}^3$ y $V_{\text{SmBFO}} \approx 369 \text{ \AA}^3$) por lo que tampoco se espera que se estén generando vacantes catiónicas o aniónicas de manera significativa, ya que los parámetros de red no reflejan una variación consistente con esto. El aumento de la conductividad en la muestra de SmBFO parece por tanto un efecto relacionado con la distorsión de la red cristalina. De acuerdo con la bibliografía, la incorporación de Sm^{3+} disminuye el volumen de la celda unidad por efecto de acercamiento de los enlaces y cambio de los ángulos O-Fe-O y O-Bi-O [221]. En realidad se produce una distorsión de los octaedros de oxígeno que induce cambios en la rotación con respecto a los de las celdas vecinas. Además, los enlaces Sm-O son más fuertes que los Bi-O (0.43 eV el enlace Sm-O y 0.32 eV el enlace Bi-O) [66, 219], por lo que es de esperar que la concentración de vacantes de oxígeno intrínsecas incluso pueda disminuir ligeramente con respecto al BiFeO_3 . Por lo tanto, el aumento de la conductividad a.c. en un cierto rango de frecuencias [222] para el material dopado con Sm^{3+} parece relacionarse con la mayor efectividad de la conducción de tipo “*hopping*” mediada a través del Fe^{3+} : $\text{Fe}^{3+} + 1 \text{ e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ [221, 223]. El acoplamiento de esta conducción con los dipolos presentes en el material produce diferentes efectos dependientes de la frecuencia de relajación de los

mismos. Los cambios en la estructura de bandas esperados por los cambios en los enlaces Sm-O y Bi-O parecen favorecer la movilidad de los portadores de carga [219, 222]. El comportamiento asociado al borde de grano y al interior de grano es cualitativamente análogo, con diferencias sutiles. En el caso de los materiales que no tienen Sm³⁺ se observa una diferencia significativa entre las energías de activación medidas para interior y borde de grano. Esto refleja diferentes equilibrios entre los mecanismos de transporte de carga en esas regiones. Sin embargo, los materiales que contienen Sm³⁺ presentan una atenuación significativa de las diferencias entre el interior y el borde de grano. Este efecto apunta al hecho de que la presencia de Sm³⁺ puede controlar la generación de vacantes de oxígeno intrínsecas en la región de borde de grano.

Con la adición de Ti⁴⁺ junto al Sm³⁺ se recuperan los niveles de conductividad que se han observado cuando se dopa el BiFeO₃ con Ti⁴⁺, fenómeno que puede asociarse esta vez sí a la recombinación de huecos en la banda de valencia. El efecto del Ti⁴⁺ es por tanto la eliminación local de portadores. El Ti⁴⁺ que entra en la estructura cristalina sustituyendo al Fe³⁺, genera un electrón (expresión [3.2]). Así, por cada Ti⁴⁺ que se incorpora se genera un electrón, y estos interaccionan con las vacantes de oxígeno y los huecos en la banda de valencia (expresiones [3.3], [3.4] y [3.5]), ya que en la red perovskita del BiFeO₃ no hay defectos intersticiales. El Ti⁴⁺ por tanto cancela carga positiva del sistema.

Por otro lado, para el material dopado con Nd³⁺ hay que tener en cuenta que se ha alcanzado el límite morfotrópico (MPB) y coexiste más de una fase en el sistema, por lo que asignar un circuito equivalente a un mecanismo de conducción único entraña una dificultad añadida. Se trata de un sistema heterogéneo al coexistir dos fases simultáneamente, lo que quiere decir que, aunque se ha llevado a cabo un ajuste asociado al interior y borde de grano, la respuesta observada y denominada como interior de grano no es más que un promedio de diferentes tipos de interior de grano,

con estructuras diferentes, así como la respuesta asociada al borde de grano consiste en un promedio de todas las posibles interfases que el sistema contenga.

A modo de ejemplo, la Figura 3.29a refleja en color negro la respuesta obtenida experimentalmente a 325 °C para la muestra de NdBFO, en color azul el ajuste del arco de impedancia asociado al interior de grano y en color rojo el ajuste asociado al borde de grano. Los mismos ajustes también a 325 °C se exhiben en la Figura 3.29b pero para la muestra que además contiene titanio. Tal y como se observa en la figura, los valores de resistividad obtenidos a 325°C del ajuste en el interior y en el borde de grano en la muestra que no contiene Ti^{4+} han sido de 2966.1 Ω y de 7483.1 Ω respectivamente, mientras que en la muestra que si contiene Ti^{4+} en cambio, se han obtenido valores muy superiores, concretamente de 70339 Ω y 70448 Ω respectivamente.

Figura 3.29.- Diagrama de Nyquist ajustado a dos circuitos RC paralelos para las muestras (a) NdBFO y (b) NdTiBFO medidas a 325 °C entre 0.1 KHz y 10 MHz.

La representación de Arrhenius de la conductividad en el interior de grano de las muestras de NdBFO y NdTiBFO se presenta en la Figura 3.30 junto con a la de las muestras de referencia TiBFO y BFO. La misma relación se expone en la Figura 3.31 pero en el borde de grano.

Figura 3.30.- Dependencia de la conductividad frente a la temperatura en el interior de grano de las muestras de NdBFO, NdTiBFO, TiBFO y BFO.

Figura 3.31.- Dependencia de la conductividad frente a la temperatura en el borde de grano de las muestras de NdBFO, NdTiBFO, TiBFO y BFO.

En el caso de los materiales dopados con Nd^{3+} , el ajuste a dos circuitos equivalentes RC paralelo presenta un solapamiento muy elevado. Es necesario tener en cuenta que en este material se tiene la coexistencia de dos fases en el MPB. Por tanto la respuesta eléctrica puede estar reflejando diferentes fenómenos no necesariamente confinados a regiones específicas del interior de grano o de borde de grano. Cabría abordar también un ajuste mediante un circuito con un CPE (*Constant Phase Element*), aunque en cualquier caso la dificultad se haya en la imposibilidad de establecer una relación clara y unívoca con un único mecanismo de transporte de carga. No obstante hay un comportamiento análogo a lo que sucede en el material dopado con Sm^{3+} . La incorporación de la tierra rara conduce a un aumento de la conductividad a través de un mecanismo mediado por las vacantes de oxígeno y la contracción de la celda unidad por el giro de los octaedros de oxígeno. Tal y como está propuesto para el caso del material dopado con Sm^{3+} [221], puede favorecer la conducción tipo “*hopping*” mediada a través del Fe^{3+} : $\text{Fe}^{3+} + 1 \text{ e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$.

La incorporación de Ti^{4+} además del Nd^{3+} revierte los valores de conductividad eléctrica a valores comparables con los del material dopado solo con Ti^{4+} . Los mecanismos son cualitativamente los mismos que los propuestos para el caso del material dopado con samario en las expresiones [3.2], [3.3], [3.4] y [3.5].

Si comparamos los materiales que tienen Sm^{3+} y Nd^{3+} se observa como tienen un comportamiento muy parecido, cualitativamente y cuantitativamente muy parejos (Figuras 3.32 y 3.33). Solo se aprecia una diferencia significativa en la energía de activación de los materiales sin Ti^{4+} . Pero esto puede estar directamente relacionado con el hecho de que esa respuesta, en el caso del Nd^{3+} , promedia la contribución de dos fases diferentes, R3c y Pbam.

Figura 3.32.- Dependencia de la conductividad frente a la temperatura en el interior de grano de las muestras de SmBFO, SmTiBFO, NdBFO y NdTiBFO.

Figura 3.33.- Dependencia de la conductividad frente a la temperatura en el borde de grano de las muestras de SmBFO, SmTiBFO, NdBFO y NdTiBFO.

3.6 Análisis de la respuesta Ferroeléctrica-Piezoeléctrica

La caracterización del ciclo de histéresis ferroeléctrico en este tipo de materiales es muy compleja debido a la combinación de una elevada corriente de fugas junto con campos coercitivos muy altos.

Para evaluar la corriente de fugas se ha realizado la medida de la conductividad d. c. registrando la densidad de corriente a través de los materiales en función del campo eléctrico aplicado (Figura 3.34). Para todos los materiales se observa una respuesta prácticamente lineal en el rango de trabajo, por lo que asumiendo un comportamiento óhmico se calculan los valores de resistividad d. c. a partir de las pendientes de las rectas obtenidas por ajuste lineal de los datos registrados.

Figura 3.34.- Densidad de corriente en función del campo eléctrico aplicado para todos los materiales medidos bajo un campo de entre 20 y 200 V.

Los valores de resistividad obtenidos por este método de medida fueron del orden de $\sim 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ para todas las muestras que no contienen Ti^{4+} , del orden de $\sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ para la muestra de SmTiBFO y TiBFO y del orden de $\sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ para la muestra de NdTiBFO, siendo esta la más resistiva. Se observa también a través de estas medidas

como la conductividad es de hasta dos órdenes de magnitud menor en las muestras que contienen Ti^{4+} .

Respecto a la respuesta ferroeléctrica, no fue posible medirla en las muestras dopadas solamente con tierras raras, aunque pudo obtenerse señal en aquellas que contienen Ti^{4+} . Es necesario tener en cuenta que estas muestras en volumen requieren de voltajes muy altos para ser polarizados lo que representa un serio problema desde un punto de vista experimental sobre todo en las muestras que no contienen Ti^{4+} por su elevada conductividad. En las Figuras 3.35 y 3.36 se presentan los ciclos obtenidos en los materiales con Ti^{4+} que evidencian que se está muy lejos de la saturación. En realidad permiten apuntar a la existencia de un comportamiento ferroeléctrico, pero poco más.

Figura 3.35.- Ciclos de histéresis ferroeléctrica para (a y c) SmTiBFO y (b y d) NdTiBFO.

Figura 3.36.- Comparación entre los ciclos de histéresis ferroeléctrica proporcionados por las muestras de NdTiBFO (en color negro) y de SmTiBFO (en color rojo).

Para verificar la existencia de este comportamiento ferroeléctrico, se abordaron estrategias de polarización que permitieron obtener una respuesta piezoeléctrica. A su vez la respuesta piezoeléctrica se caracterizó mediante el método de resonancia-antiresonancia en la curva del módulo de la impedancia frente a frecuencia. Esta medida proporciona mayor sensibilidad que otros métodos y permitió concluir que el material co-dopado es piezoeléctrico. Tras utilizar diferentes aproximaciones para el proceso de polarización, variando tanto temperatura como campo eléctrico aplicado, se obtuvieron resultados para las muestras polarizadas a 50 kV/cm y 100 °C de temperatura. Se midieron entonces los coeficientes d_{31} y d_{33} de ambas muestras una vez polarizadas. Estos coeficientes d_{ij} representan una relación del campo eléctrico aplicado en la dirección i con la deformación que se produce en el material en la dirección j . En la muestra que contiene Sm^{3+} y Ti^{4+} no se pudo medir respuesta piezoeléctrica, pero sí se encontró en la que contiene Nd^{3+} y Ti^{4+} , donde se obtuvo un valor del coeficiente d_{31} de $7 \cdot 10^{-12}$ C/N (Figura 3.37 a) y del d_{33} de $10 \cdot 10^{-12}$ C/N (Figura 3.37 b).

Figura 3.37.- Medida de los coeficientes piezoeléctricos (a) d_{31} y (b) d_{33} de la muestra NdTiBFO.

Hasta la fecha, en tan solo un escaso número de trabajos se han observado valores de coeficiente piezoeléctrico en materiales en volumen que hayan sido previamente polarizados. Un ejemplo sería el trabajo publicado por Walker *et al.* [130], en el que observan un coeficiente d_{33} de en torno a 15 pC/N habiendo previamente polarizado el material con las mismas condiciones que se han llevado a cabo en este trabajo de tesis (50 kV/cm). El valor que observan se asemeja mucho al que aquí se ha encontrado dopando el material con Nd^{3+} y Ti^{4+} , pero estos autores dopan el BiFeO_3 en volumen

con un 14 % de Sm^{3+} . Se han registrado en cambio un mayor número de trabajos en el que sí se logra medir el d_{33} mediante PFM pero en lámina delgada [17, 72]. En estos el valor del coeficiente piezoeléctrico aumenta hasta valores próximos a 80 pC/N.

Como conclusión a este apartado, se puede decir que la disminución de la corriente de fugas en las muestras co-dopadas permite medir una leve respuesta ferroeléctrica. Sin embargo, el campo coercitivo tan elevado hace que el proceso de polarización empleado no consiga polarizarlos por completo. No obstante, dado su carácter ferroeléctrico, se han logrado orientar parcialmente algunos dominios en la muestra co-dopada que contiene neodimio obteniéndose una respuesta piezoeléctrica. El motivo por el que no se ha encontrado respuesta piezoeléctrica en el material co-dopado con Sm^{3+} probablemente reside en el hecho de que se trate de un material ferroeléctrico más duro y por tanto su proceso de polarización menos eficaz. Por otro lado, en el material co-dopado con Nd^{3+} coexisten dos fases por haber alcanzado el MPB. El material se deforma con más grados de libertad que si se tratase de un sistema con una única fase, como es el caso del SmTiBFO . Este aumento de los grados de libertad de los dipolos conduce a una mayor facilidad para polarizar los dominios permitiendo obtener una respuesta piezoeléctrica.

3.7 Análisis de la respuesta magnética

Como ya se mencionó en el capítulo 1 el BiFeO_3 es paramagnético, pero tanto el dopado con Ti^{4+} como con tierras raras, conducen a un truncamiento del cicloide de spin en el BiFeO_3 que resulta en un comportamiento antiferromagnético frustrado o ferrimagnético. La respuesta magnética de todas las muestras preparadas, incluidas las muestras de referencia BFO y TiBFO, se midió en un magnetómetro VSM tal y como se indicó en el capítulo 2 de esta memoria de tesis, observándose en todas las muestras dopadas curvas de magnetización. Los valores de magnetización remanente y campo coercitivo se recogen en la **Tabla 3.7**.

Muestra	M+ (emu/g)	M- (emu/g)	Hc+ (T)	Hc- (T)
SmBFO	0.098	-0.100	0.718	-0.709
NdBFO	0.197	-0.200	0.452	-0.437
SmTiBFO	0.281	-0.281	0.984	-0.975
NdTiBFO	0.271	-0.273	1.263	-1.254
TiBFO	0.155	-0.158	1.198	-1.200
BFO	-	-	-	-

Tabla 3.7.- Valores de magnetización remanente y campo coercitivo extraídos de las medidas de ciclo de histéresis ferromagnética practicados en todas las muestras.

La Figura 3.38 muestra los ciclos obtenidos en la muestra dopada solo con Sm^{3+} (SmBFO), en la muestra dopada simultáneamente con Sm^{3+} y Ti^{4+} (SmTiBFO), así como en la muestra de referencia sin dopar BFO.

Figura 3.38.- Ciclos de histéresis ferromagnética obtenidos para las muestras de BFO, SmBFO y SmTiBFO.

La muestra de referencia, de acuerdo con lo esperado, no presenta histéresis. Sin embargo, cuando se dopa el material con Sm^{3+} se observa histéresis, que se abre aún más cuando se dopa simultáneamente con Sm^{3+} y Ti^{4+} obteniéndose mayor

magnetización remanente y mayor campo coercitivo. Siendo más preciso, con la incorporación de Ti^{4+} la magnetización aumenta de 0.098 emu/g a 0.281 emu/g y el campo coercitivo de 0.718 T a 0.984 T. En la Figura 3.39 se comparan los ciclos obtenidos con el que proporciona la muestra de referencia dopada solo con Ti^{4+} . Aquí se aprecia como la respuesta del material dopado solo con Ti^{4+} presenta mayor magnetización que cuando se dopa solo con Sm^{3+} pero inferior a la magnetización que proporciona la muestra dopada con ambos. Concretamente, se obtiene una magnetización de 0.155 emu/g y un campo coercitivo de 1.198 T que son valores superiores a los observados en la muestra solo dopada con Sm^{3+} , pero la magnetización es inferior a la proporcionada por el material co-dopado.

Figura 3.39.- Ciclos de histéresis ferromagnética obtenidos para las muestras de BFO, SmBFO, SmTiBFO y TiBFO.

De acuerdo con lo reflejado en la bibliografía [221, 222, 223], la distorsión de la celda introducida por el Sm^{3+} da lugar a la rotura parcial del cicloide de spin que origina el comportamiento antiferromagnético. De este modo, aparece una señal neta, del tipo ferrimagnético o antiferromagnético frustrado. Este es el mismo efecto que causa el Ti^{4+} pero con un origen diferente. En el caso del Ti^{4+} la aparición de nanoregiones con un tamaño menor a la longitud del cicloide de spin es la causante de este comportamiento

magnético. Cuando se incorporan los dos cationes simultáneamente se obtiene el efecto combinado de ambos, tanto la variación estructural como la microestructural, contribuyendo a la respuesta magnética. Además, hay que tener en cuenta que tal y como describen Rojas-George *et al.* [224], la magnetización aumenta a medida que disminuye la distorsión romboédrica de la celda del BiFeO_3 , lo que esta consonancia con lo observado en estas muestras donde a medida que se incorpora los dopantes a la red del BiFeO_3 disminuye dicha distorsión. Por otro lado, parece que los cambios en el campo coercitivo están más condicionados por el tamaño de las nanoregiones que aparecen en la microestructura de los materiales co-dopados.

Resultados muy semejantes se han observado en las muestras dopadas con Nd^{3+} (Figuras 3.40 y 3.41), pues se observa de nuevo cómo el dopado solo con Nd^{3+} abre el ciclo de histéresis, pero es la muestra dopada simultáneamente con Nd^{3+} y Ti^{4+} la que proporciona mayor magnetización.

Figura 3.40.- Ciclos de histéresis ferromagnética obtenidos para las muestras de BFO, NdBFO y NdTiBFO.

Siendo de nuevo más preciso, con la incorporación de Ti^{4+} la magnetización aumenta de 0.197 emu/g a 0.271 emu/g y el campo coercitivo de 0.452 T a 1.263 T. Tal y como se hizo para las muestras con samario (Figura 3.39), se compararon estos ciclos con el que

proporciona la muestra dopada solo con Ti^{4+} y se confirma que la mayor magnetización la proporciona el dopado con ambos cationes. La muestra dopada tan solo con Ti^{4+} presenta un campo coercitivo muy parecido a la muestra dopada con Nd^{3+} y Ti^{4+} , aunque esta última proporciona una magnetización remanente muy superior, concretamente de 0.271 emu/g como se acaba de comentar.

Figura 3.41.- Ciclos de histéresis ferromagnética obtenidos para las muestras de BFO, NdBFO, NdTiBFO y TiBFO.

La Figura 3.42 proporciona una comparación entre la respuesta magnética que genera la muestra dopada solo con Sm^{3+} con la que genera la muestra solo dopada con Nd^{3+} , donde se observa cómo la muestra NdBFO presenta una mayor magnetización remanente y menor campo coercitivo. El Nd^{3+} ablanda por tanto la respuesta magnética del material con respecto al Sm^{3+} .

Figura 3.42.- Ciclos de histéresis ferromagnética obtenidos para SmBFO y NdBFO.

El efecto del Nd^{3+} sobre la estructura del BiFeO_3 debe ser análogo al que introduce en Sm^{3+} , ya que las distorsiones en la red parecen suceder en la misma manera. Sin embargo hay una diferencia fundamental en el hecho de que el material presente coexistencia de dos fases en el MPB. Probablemente el origen de la diferente respuesta con respecto al Sm^{3+} se halle en los grados de libertad para la distorsión de la celda y por tanto de los enlaces Fe-O. Sin embargo, si observamos la Figura 3.43 en la que se muestra la respuesta de los materiales co-dopados, el material con Nd^{3+} tiene la misma magnetización que el dopado con Sm^{3+} e incluso se ha endurecido (mayor campo coercitivo) con respecto a este último. Esto indica que la formación de nanoregiones con la incorporación de Ti^{4+} tiende a igualar la respuesta de ambos materiales.

Figura 3.43.- Ciclos de histéresis ferromagnética proporcionados por SmTiBFO y NdTiBFO.

3.8. Conclusiones

Las conclusiones que se pueden extraer de este capítulo se exponen a continuación:

Se ha determinado el mecanismo de reacción para obtener un sistema monofásico basado en BiFeO_3 dopado con cationes RE^{3+} ($\text{RE} = \text{Sm}$ o Nd) mediante el método de estado sólido. Se ha observado que el camino de reacción tiene lugar a través de una fase intermedia (REFeO_3) que desaparece durante el tratamiento de sinterización cuando se completa la reacción. Más específicamente, se ha demostrado la posibilidad de obtener un sistema monofásico basado en BiFeO_3 dopado con un 12 % de Sm^{3+} , con un tratamiento térmico de consolidación final a 925°C durante 4 horas. El Sm^{3+} se incorpora a la red cristalina del BiFeO_3 sustituyendo al Bi^{3+} en las posiciones A de la estructura tipo perovskita, lo que conduce a una contracción del volumen de celda unidad y por tanto a una distorsión de la estructura cristalina. Igualmente se ha observado cómo, en las mismas condiciones, es posible alcanzar el MPB cuando se dopa el BiFeO_3 con un 15 % de Nd^{3+} coexistiendo la fase de simetría romboédrica R3c

del BiFeO_3 y la fase de simetría ortorrómbica Pbam. El Nd^{3+} sustituye al Bi^{3+} en las posiciones A de la estructura tipo perovskita durante la síntesis del material a 800°C . Sin embargo, el sistema evoluciona de forma diferente cuando se alcanzan temperaturas superiores durante el tratamiento de sinterización. El Nd^{3+} sale de la fase R3c para formar la fase Pbam, dando lugar al MPB mencionado.

Se ha comprobado la posibilidad de incorporar Ti^{4+} al sistema sin que se produzcan fases parásitas con el catión RE^{3+} , ambos incorporados simultáneamente por estado sólido. El Ti^{4+} dificulta los procesos de difusión, lo que hace que se requieran temperaturas más elevadas o tiempos más largos que faciliten la cinética difusión del catión RE^{3+} y se complete la reacción. En consecuencia, los materiales que contienen ambos dopantes requieren un tratamiento de 925°C durante 8 horas para consolidar, y además, el MPB alcanzado en el material co-dopado con Nd^{3+} y Ti^{4+} no presenta la misma proporción de fases que el que exhibe el MPB del material dopado únicamente con Nd^{3+} . El material co-dopado presenta menor proporción de la fase Pbam, lo que se asocia a la dificultad de difusión del Nd^{3+} desde la fase R3c a la fase Pbam, generada por el Ti^{4+} . La incorporación de Ti^{4+} conduce a la microestructura peculiar ya descrita en la bibliografía, formada por regiones de en torno a 500 nm que en su interior contienen unidades más pequeñas de aproximadamente 50 nm. Esta microestructura se produce incluso con la incorporación conjunta de Ti^{4+} y RE^{3+} , lo que confirma que entre ambos dopantes no hay interacción alguna.

En cuanto a la caracterización eléctrica realizada, se ha observado cómo el catión RE^{3+} aumenta los niveles de conductividad con respecto al BiFeO_3 sin dopar, mientras que el Ti^{4+} los reduce aún incluso habiéndose incorporado junto con el catión RE^{3+} . Se ha asociado el aumento de la conductividad que genera el RE^{3+} a la mayor efectividad de la conducción de tipo “*hopping*” mediada a través de los Fe^{2+} originados por la reducción del Fe^{3+} . La disminución de la conductividad que genera el Ti^{4+} en cambio ha sido asociada a la interacción entre el electrón que genera cada incorporación de Ti^{4+} con los huecos en la banda de valencia. Estos resultados confirman que es posible la obtención de materiales en volumen de BiFeO_3 dopado con RE^{3+} con bajos niveles de conductividad siempre que el catión RE^{3+} se incorpore junto con Ti^{4+} .

Se ha observado respuesta ferroeléctrica-piezoeléctrica en los materiales co-dopados, ya que estos presentan una resistividad de entre 10^6 y $10^7 \Omega\cdot\text{cm}$ lo que permite su

polarización. El material co-dopado con Nd^{3+} y Ti^{4+} ha proporcionado coeficientes piezoeléctricos d_{31} y d_{33} de $7 \cdot 10^{-12}$ C/N y $10 \cdot 10^{-12}$ C/N respectivamente

En cuanto a la respuesta magnética, se ha observado histéresis cuando se dopa el BiFeO_3 con RE^{3+} y el ciclo se abre todavía más cuando este se incorpora junto con Ti^{4+} , lo que se asocia al efecto combinado de ambos dopantes. La incorporación de los cationes RE^{3+} provoca distorsiones en la celda, lo que conduce a la rotura parcial del cicloide de spin que origina el comportamiento antiferromagnético. El Ti^{4+} en cambio origina las nanoregiones mencionadas con un tamaño menor a la longitud del cicloide de spin. La magnetización remanente observada es de 0.098 emu/g, 1.197 emu/g, 0.281 emu/g, 0.271 emu/g y 0.155 emu/g para las muestras de SmBFO, NdBFO, SmTiBFO, NdTiBFO y TiBFO, respectivamente, mientras que los valores de campo coercitivo encontrados son de 0.718 T, 0.452 T, 0.984 T, 1.263 T y 1.198 T.

El dopado con Nd^{3+} ablanda la respuesta magnética que exhibe el dopado con Sm^{3+} lo que se asocia al MPB presente en el material ($H_c = 0.718$ T para el SmBFO y $H_c = 0.452$ T para el NdBFO). Los grados de libertad para la distorsión de la celda y por tanto de los enlaces Fe-O son muy probablemente el origen de la diferente respuesta con respecto al material dopado con Sm^{3+} .

Capítulo 4

ESTUDIO DE LOS MATERIALES CANDIDATO EN VOLUMEN: APLICACIÓN DE UN MÉTODO ALTERNATIVO DE SÍNTESIS POR MODIFICACIÓN SUPERFICIAL

4.1 Introducción

Los resultados obtenidos en el capítulo anterior han mostrado la viabilidad de incorporar los iones RE^{3+} y Ti^{4+} juntos. No se producen fases parásitas y la microestructura característica generada por efecto de la segregación de Ti^{4+} se obtiene de manera homogénea. A la vista de estos resultados, cabe evaluar la posibilidad de incorporar el Ti^{4+} en los bordes de grano directamente cambiando la ruta de procesamiento. En otros materiales con estructura de borde de grano diferenciado, la utilización del dopado en superficie o modificación superficial permite obtener un dopado más eficaz y unas propiedades incluso mejoradas en algunas aplicaciones [212, 225, 226]. En líneas generales, el procesamiento consiste en dos pasos: en un primer paso se lleva a cabo la síntesis de la fase que actúa como núcleo, BiFeO_3 dopado con RE^{3+} en este caso, y en un segundo paso se incorpora el otro catión dopante, Ti^{4+} , el cual se sitúa en el borde de grano inicialmente en forma de especie absorbida en la superficie de las partículas de BiFeO_3 (tras dispersarlas en medio líquido). De este modo el catión, el Ti^{4+} en nuestro caso, no se segrega durante la síntesis sino que ya está en el borde de grano durante la sinterización.

En el presente capítulo se aborda el estudio de esta aproximación del procesamiento para controlar la microestructura que genera el Ti^{4+} . El uso de un procesamiento de este tipo podría mejorar la eficiencia del Ti^{4+} en lo referente a su control sobre la microestructura y podría incluso facilitar el procesamiento de las láminas reduciendo el número de disoluciones precursoras necesarias (capítulo 5).

4.2. Síntesis de materiales basados en BiFeO_3 dopado con RE^{3+} ($\text{RE} = \text{Sm}$ o Nd) y Ti^{4+} por modificación superficial

Como se ha indicado, el procedimiento de síntesis empleado en este bloque consiste en primer lugar en preparar las partículas presinterizadas de BiFeO_3 dopado con RE^{3+} mezclando las cantidades estequiométricas de los óxidos Bi_2O_3 , Fe_2O_3 y RE_2O_3 por el método de estado sólido, pero teniendo en cuenta que debe haber una deficiencia en hierro que se compensará con la incorporación posterior del 5% de Ti^{4+} . Este cambio

inicial en la estequiometría de las formulaciones de partida queda reflejado en las expresiones [4.1] y [4.2].

Siguiendo la metodología descrita en el capítulo anterior, las mezclas de óxidos obtenidos se homogeneizan en medio alcohólico y seguidamente se calcinan a 800 °C durante 2 horas. Tras el proceso de calcinación el polvo se somete a un proceso de molienda en atrición con objeto de fraccionar los posibles aglomerados y agregados de partículas, formados en el polvo como resultado del pequeño tamaño de partícula y del crecimiento de cuellos de sinterización incipientes entre partículas. Después del secado del polvo a 60 °C este se tamiza por una malla de 100 µm. En una segunda etapa, se introduce el Ti^{4+} a partir de un líquido por el método de modificación superficial [212, 225, 226], con el objeto de que este precursor líquido cubra la superficie de los agregados y de las partículas que se hayan conseguido desprender en el proceso de molienda. Para ello, se dispersa en medio anhídrido el polvo calcinado de BiFeO_3 dopado con RE^{3+} y se añade la cantidad estequiométrica de isopropóxido de titanio como precursor del mismo para una composición de **$\text{Bi}_{0.88}\text{Sm}_{0.12}\text{Fe}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{3.025}$** (SmTiBFOMs) y para otra de **$\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Fe}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{3.025}$** (NdTiBFOMs). Como medio anhídrido se emplea etanol absoluto, requisito imprescindible para evitar la hidrólisis del isopropóxido en agua, y la mezcla se mantiene en agitación constante a 11000 rpm durante 15 minutos en una turbina de alta velocidad de cizalla (Ultra-Turrax, UTX, Ika). Con este método se persigue incorporar el Ti^{4+} a la superficie de las partículas de RE-BiFeO_3 previamente formadas.

La Figura 4.1 proporciona un diagrama de flujo que esquematiza el proceso de síntesis y la Figura 4.2 muestra las micrografías del polvo de BiFeO_3 dopado con Sm^{3+} tras la etapa de calcinación y la consecutiva incorporación de Ti^{4+} por adición de isopropóxido de Ti (IV) en el proceso de modificación superficial. El polvo correspondiente a la muestra dopada con Nd^{3+} muestra un aspecto muy semejante al que exhibe la muestra dopada con Sm^{3+} en esta figura.

Figura 4.1.- Diagrama de flujo que resume el proceso de síntesis por modificación superficial.

Figura 4.2.- (a) Micrografía FESEM del polvo de BiFeO₃ dopado con Sm³⁺ calcinado a 800 °C durante 2 horas, al que se ha incorporado posteriormente isopropóxido de titanio por modificación superficial, seguido de un secado a 60 °C y un tamizado por 100 µm, (b) agregados que contiene el polvo, formados durante el proceso de síntesis a 800 °C y (c) película fina de isopropóxido de titanio, señalada con flechas en la figura, que impregna la superficie de los granos, agregados y aglomerados del material.

En estas micrografías se observan partículas dispersas que efectivamente se han separado con el proceso de molienda, pero muchas de ellas sin embargo se han aglomerado durante el secado dando lugar a aglomerados débiles. Además, se observan también agregados químicos que no se han conseguido romper durante el proceso de molienda (Figura 4.2b). El isopropóxido de titanio que se añade a continuación cubre por tanto la superficie de los granos que han logrado desprenderse, así como la superficie de los agregados y de los aglomerados que se han formado durante la síntesis pero igualmente, existen zonas en el interior de estos agregados y quizá también de algunos aglomerados en los que el isopropóxido de titanio puede no haber penetrado.

Sobre alguno de estos agregados y también de los aglomerados (como el que se muestra en la Figura 4.3 a) se llevaron a cabo análisis EDS observándose cómo el Ti^{4+} se encuentra presente a lo largo de toda la muestra (Figura 4.3 b), lo que confirma el recubrimiento superficial por parte del isopropóxido de titanio. En este punto es necesario remarcar el hecho de que la presencia de agregados fuertes formados por cuellos de sinterización supone una heterogeneidad intrínseca en el seno del material. El Ti^{4+} adsorbido en superficie no penetra en estos cuellos. Solo durante la sinterización y una vez que se active su difusión por borde de grano podrá el catión acceder a estas regiones, si es que se le confiere suficiente energía.

Figura 4.3.- (a) Micrografía FESEM mostrando un aglomerado de partículas e incluso agregados (como el que se señala en color azul sobre la figura) de la muestra de $BiFeO_3$ dopado con Sm^{3+} a la que se ha adicionado isopropóxido de titanio por modificación superficial y (b) espectro EDS obtenido de la región resaltada en rojo sobre la micrografía.

4.3. Sinterización de los materiales basados en BiFeO₃ dopado con RE³⁺ (RE = Sm o Nd) y Ti⁴⁺ por modificación superficial

Terminada la síntesis, el material se sometió al proceso de sinterización de acuerdo al diagrama de flujo de la Figura 3.10, evaluándose la densidad de las muestras por el método de Arquímedes. La **Tabla 4.1** recoge los valores de densidad obtenidos para cada composición y para cada uno de los tratamientos de sinterización llevados a cabo. Los tratamientos de sinterización que han dado valores de densidad más altos han sido los de 1000 °C/2 h: 7.61 g/cm³ y de 7.40 g/cm³ para las muestras de SmTiBFOMs y NdTiBFOMs respectivamente. Estas densidades equivalen a un 92.47% y a un 90.13% de la densidad teórica del Bi_{0.88}Sm_{0.12}Fe_{0.95}Ti_{0.05}O_{3.025} y del Bi_{0.85}Nd_{0.15}Fe_{0.95}Ti_{0.05}O_{3.025} calculadas a partir de la expresión [4.3], conociendo el volumen de la celda de cada composición tras llevar a cabo el refinamiento de LeBail sobre el difractograma de rayos X. Este refinamiento de LeBail será detallado en el apartado de caracterización estructural.

$$\text{Densidad teórica} = \frac{[(n^{\circ} \text{ de átomos por celda}) \cdot (Pm)]}{[(\text{Volumen de la celda}) \cdot (n^{\circ} \text{ de Avogadro})]} \quad [4.3]$$

Muestra	T. Sinterización (°C)	Tiempo (h)	Densidad (g/cm ³)	% con respecto ρ teórica
SmTiBFOMs ρ (teórica)= 8.23 g/cm ³	830	2	5.02	60.99
	875	2	5.23	63.55
	900	2	5.27	64.03
	925	4	5.30	64.40
	1000	2	7.61	92.47
NdTiBFOMs ρ (teórica)= 8.21 g/cm ³	830	2	5.09	61.99
	875	2	5.05	61.51
	900	2	4.71	57.37
	925	4	5.44	66.26
	1000	2	7.40	90.13

Tabla 4.1.- Densidades obtenidas a partir del método de Arquímedes para cada composición y para cada una de las condiciones de sinterización practicadas. Las filas en color verde indican las condiciones de sinterización que han proporcionado densidades más altas (muestras prensadas isostáticamente a 250 MPa).

En la **Tabla 4.2** se comparan las condiciones idóneas de sinterización (densidad óptima) de estas muestras obtenidas por modificación superficial con los de las muestras obtenidas directamente por mezcla de todos los óxidos constituyentes (capítulo 3).

Muestra	P. Isostática (MPa)	T. Sinterización (°C)	Tiempo (h)	Densidad (g/cm ³)	% con respecto a densidad teórica
SmBFO	250	925	4	8.13	99.27
SmTiBFO	250	925	8	7.83	95.96
NdBFO	250	925	4	8,07	99.63
NdTiBFO	250	925	8	7.70	95.30
SmTiBFOMS	250	1000	2	7.61	92.47
NdTiBFOMS	250	1000	2	7.40	90.13

Tabla 4.2.- Condiciones óptimas de sinterización para todas las composiciones preparadas (muestras prensadas isostáticamente a 250 MPa).

Como se observa, cuando se incorpora el Ti^{4+} a la formulación del $BiFeO_3$, e independientemente del procesamiento aplicado para su incorporación, los procesos de difusión que llevan a la densificación y el crecimiento de grano se ralentizan, lo que hace que se requieran tiempos de sinterización más largos o temperaturas más elevadas. Sin embargo, en el caso particular de las muestras en las que el Ti^{4+} se ha incorporado por modificación superficial las densidades son claramente inferiores. Esto se debe a la baja difusión del Ti^{4+} en el $BiFeO_3$, efecto que se maximiza en estas muestras al encontrarse el Ti^{4+} recubriendo las partículas de $BiFeO_3$ lo que limita el movimiento de los bordes de grano e impide que se alcancen elevadas densidades (efecto conocido como “*solute drag*” [220]).

En la Figura 4.4 se muestra, a modo de ejemplo, el análisis termogravimétrico hasta 1000 °C y en aire llevado a cabo en la muestra de SmTiBFOMS antes de sinterizar. El análisis descarta cualquier pérdida significativa de bismuto ya que a partir de 300 °C no se observan pérdidas de peso relevantes en el material. Las pérdidas de peso que se observan por debajo de esta temperatura se pueden asociar a la descomposición del isopropóxido de titanio, así como fundamentalmente a la del dispersante y aditivo de prensado utilizados durante el procesamiento de los materiales.

Figura 4.4.- Análisis termogravimétrico llevado a cabo hasta 1000 °C de la muestra de SmTiBFOMs en verde.

4.4 Caracterización estructural y microestructural de los materiales densos y en volumen.

El difractograma de rayos X de la muestra en polvo de SmTiBFOMs sinterizada a 1000 °C durante 2 horas revela una fase pura de BiFeO₃ (ICDD n° 071-2494) en ausencia de fases secundarias, y en el que tampoco se observa la fase ortorrómbica Pbam del BiFeO₃. El refinamiento de LeBail llevado a cabo sobre este difractograma (Figura 4.5) proporciona unos parámetros de red de $a = b = (5.57 \pm 0.01) \text{ \AA}$ y $c = (13.77 \pm 0.05) \text{ \AA}$, así como un volumen de celda de $V = (369.7 \pm 0.1) \text{ \AA}^3$. Este valor del volumen obtenido es el que se ha empleado anteriormente para el cálculo de la densidad teórica del material. Si se comparan estos valores con los obtenidos en las muestras dopadas con Sm³⁺ y Ti⁴⁺ simultáneamente por estado sólido (**Tabla 3.4**), se observa cómo la celda unidad se ve afectada de igual manera. Es decir, el método de dopado no parece tener influencia decisiva sobre la estructura cristalina del material final, ya que por ambos métodos de síntesis se llega a parámetros de red similares, siendo quizás la estructura ligeramente más compacta cuando se obtiene el material co-dopado por estado sólido. Si además se comparan estos resultados con los obtenidos en la muestra dopada tan solo con Sm³⁺ y no con Ti⁴⁺, los parámetros de red son también muy similares, lo que indica

que, tal y como ya se observó en la muestra co-dopada por estado sólido, el Ti^{4+} tiene una escasa incorporación a la red cristalina del BiFeO_3 .

Figura 4.5.- Difractograma de rayos X y su refinamiento por el método de Le Bail para la muestra de SmTiBFOMs sinterizada a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas. Todos los máximos de difracción observados se asocian a la fase R3c del BiFeO_3 .

En cuanto al difractograma obtenido sobre la muestra en polvo de NdTiBFOMs sinterizada a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas (Figura 4.6), su aspecto es muy semejante al correspondiente a la muestra dopada simultáneamente con Nd^{3+} y Ti^{4+} por estado sólido. Es decir, se observan simultáneamente la fase R3c del BiFeO_3 (ICDD n° 071-2494) y la fase ortorrómbica Pbam del BiFeO_3 . El recuadro interior de la figura muestra el máximo correspondiente a la fase R3c que aparece a 45.5° y el correspondiente a la fase Pbam que aparece a 46.5° . Ambos se han utilizado para estimar de forma semicuantitativa el porcentaje aproximado de cada fase a partir del área de cada máximo, tal y como se llevó a cabo en el capítulo anterior. Siguiendo este método se ha encontrado aproximadamente un 62.4 % de la fase R3c y un 37.6 % de la fase Pbam, que son valores intermedios entre los que se encontraron en el material dopado únicamente con Nd^{3+} y en el material dopado simultáneamente con Nd^{3+} y Ti^{4+} . De nuevo, no se aprecia la presencia de las fases secundarias tipo mullita y silenita típicas de este sistema.

Figura 4.6.- Difractograma de rayos X correspondiente a la muestra de NdTiBFOMs sinterizada a 1000 °C durante 2 horas. En el interior de la figura se muestra un máximo correspondiente a la fase R3c y otro a la fase Pbam del BiFeO₃ con los que se han calculado los porcentajes de cada fase de forma semicuantitativa.

El hecho de que se observen ambas fases del BiFeO₃ es un indicativo de haber alcanzado el MPB, tal y como sucedía en la muestra dopada con ambos dopantes simultáneamente por estado sólido. En ambos casos se incorporó un 15 % de Nd³⁺ y como ya se ha mencionado, esta cantidad es ya suficiente para observar la mezcla de fases [63]. Por otro lado, el refinamiento de LeBail llevado a cabo sobre este difractograma (Figura 4.7) proporciona unos parámetros de red de $a = b = (5.57 \pm 0.01)$ Å y $c = (13.83 \pm 0.04)$ Å, así como un volumen de celda de $V = (371.6 \pm 0.1)$ Å³ para la fase R3c del BiFeO₃. Para su comparación, se exhiben en la **Tabla 4.3** los parámetros de red y el volumen de celda de las muestras en las que el Ti⁴⁺ se incorporó junto con el catión RE³⁺ por estado sólido y de las muestras en las que el Ti⁴⁺ se incorporó en una segunda etapa por modificación superficial.

Figura 4.7.- Difractograma de rayos X y su refinamiento por el método de Le Bail para la muestra de NdTiBFOMs sinterizada a 1000 °C durante 2 horas. Refinamiento llevado a cabo únicamente para la fase R3c (ver explicación en capítulo 3).

Muestra	Sinterización (°C/h)	a = b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Rp	Rwp	Rexp
SmTiBFO	925/8	5.58 ± 0.02	13.69 ± 0.09	369.1 ± 0.3	9.49	18.0	4.78
NdTiBFO	925/8	5.571 ± 0.008	13.80 ± 0.03	371.0 ± 0.1	7.17	10.9	4.01
SmTiBFOMs	1000/2	5.57 ± 0.01	13.77 ± 0.05	369.7 ± 0.1	6.60	10	3.53
NdTiBFOMs	1000/2	5.57 ± 0.01	13.83 ± 0.04	371.6 ± 0.1	9.17	14.6	3.92

Tabla 4.3.- Parámetros de red y volumen de celda obtenidos en los refinamientos de Le Bail junto con los factores de fiabilidad, de todas las muestras sinterizadas que contienen Ti⁴⁺ (incorporado por los dos métodos estudiados).

En la **Tabla 4.3** se observa claramente que lo que se acaba de describir para la muestra que contiene Sm³⁺ sucede también en la muestra que contiene Nd³⁺. Es decir, en ninguna de las dos muestras se observan diferencias significativas en las dimensiones de la celda unidad cuando se incorpora el Ti⁴⁺ simultáneamente con el catión de tierra rara

o posteriormente por modificación superficial, salvo que quizás en estas últimas composiciones la estructura es ligeramente menos compacta. Dicho de otro modo, no parece que el hecho de incorporar el Ti^{4+} por modificación superficial una vez que los granos de BiFeO_3 ya se han formado tenga un efecto importante en la celda unidad.

En cuanto a la caracterización microestructural de la muestra atacada químicamente de SmTiBFOMs , en la Figura 4.8a se observa una microestructura muy heterogénea con granos de tamaño submicrónico y otros granos en torno a $3\ \mu\text{m}$ de tamaño. Esta distribución desigual de tamaños de grano se acentúa todavía más en la micrografía representativa que se exhibe en la Figura 4.8b, donde se observan granos con un tamaño claramente inferior a $1\ \mu\text{m}$, señalados en azul en la parte superior de la imagen, y granos con un tamaño incluso superior a $5\ \mu\text{m}$, como el que se señala con una flecha de color rojo en la parte inferior. Sobre la zona en la que se distinguen los granos de menor tamaño en la Figura 4.8b (identificada con el número 1) se ha llevado a cabo un análisis EDS cuyo resultado se muestra en la Figura 4.8 c. El análisis detecta la presencia del Ti^{4+} y dado que el refinamiento llevado a cabo por el método de Le Bail ha confirmado que muy poca cantidad de Ti^{4+} penetra en la estructura cristalina, éste debe localizarse preferentemente en el borde de grano. Por contra, el análisis EDS llevado a cabo en el interior de un grano de tamaño superior a $5\ \mu\text{m}$, Figura 4.8 d (correspondiente a la zona identificada con el número 2 en la Figura 4.8 b), no detecta la presencia de este dopante, lo que apunta a que estos granos de gran tamaño no contienen en su interior la nanoestructura que el Ti^{4+} genera, a diferencia de los granos observados en el material dopado con Sm^{3+} y Ti^{4+} por estado sólido que sí la contenían. Dicho de otro modo, si estos granos de gran tamaño contuvieran en su interior la nanoestructura descrita en el capítulo 3, se habría detectado Ti^{4+} en el análisis EDS de la zona 2. De hecho, en la Figura 4.9 se compara una micrografía correspondiente al material dopado simultáneamente con Sm^{3+} y Ti^{4+} (Figura 4.9a) con una micrografía que corresponde al material en el que el Ti^{4+} se incorporó por modificación superficial (Figura 4.9b). Se observa que son claramente diferentes. La primera de ellas muestra una situación homogénea donde se observan tamaños de grano en torno a $500\ \text{nm}$ con unidades nanométricas en su interior mientras que en la segunda en cambio se observa una microestructura muy distinta con granos de tamaños comprendidos entre $500\ \text{nm}$ y $5\ \mu\text{m}$. En cualquier caso, no solo se observan diferencias en los tamaños de grano,

también diferencias de homogeneidad y en la mencionada presencia/ausencia de nanoestructuración.

Figura 4.8.- (a) y (b) Micrografías FESEM de la muestra SmTiBFOMs y análisis EDS realizados en (c) una zona donde se distinguen granos de tamaño submicrónico y (d) en el interior de un grano de tamaño superior a los 5 μm.

Cabe señalar que una vez más en esta muestra de SmTiBFOMs no se observan las fases secundarias de tipo mullita o silenita que tan a menudo se observan en este sistema, lo que estaría en consonancia con la información extraída del difractograma de rayos X.

Figura 4.9.- Comparación entre las micrografías FESEM de la muestra de (a) SmTiBFO (obtenida por estado sólido) y (b) SmTiBFOms (obtenida por modificación superficial).

Las micrografías FESEM tomadas sobre la muestra químicamente atacada de NdTiBFOms (Figura 4.10 a y b) revelan una situación muy parecida a la descrita para la muestra que contiene Sm^{3+} . Se observa también una microestructura heterogénea con una distribución desigual de tamaños de grano que oscilan entre 500 nm y 3 μm aproximadamente. Los análisis EDS realizados sobre la región donde se localizan granos de tamaño submicrónico (identificada con el número 1 y señalada en azul sobre la figura) detectan la presencia de Ti^{4+} , no siendo así en el análisis llevado a cabo en el interior de un grano de tamaño en torno a 5 μm (zona identificada con el número 2).

Figura 4.10.- (a) y (b) Micrografías FESEM de la muestra NdTiBFOMs y análisis EDS realizados en (c) una zona donde se distinguen granos de tamaño submicrónico y (d) en el interior de un grano de gran tamaño.

Estos resultados apuntan de nuevo a que los granos de mayor tamaño no contienen la peculiar nanoestructura descrita, ya que de lo contrario se hubiera detectado el Ti^{4+} por EDS. Es decir, nuevamente el Ti^{4+} no ha logrado penetrar en ellos. En la Figura 4.11 se compara una micrografía correspondiente al material dopado simultáneamente con Nd^{3+} y Ti^{4+} (Figura 4.11a) con una micrografía que corresponde al material en el que el Ti^{4+} se incorporó por modificación superficial (Figura 4.11b). Igual que en el caso de los materiales que contienen Sm^{3+} , se observa que la microestructura es completamente diferente. El material co-dopado por estado sólido presenta también una microestructura homogénea con granos de en torno a 500 nm de tamaño con unidades nanométricas en su interior mientras que el material en el que el Ti^{4+} ha sido incorporado por modificación superficial presenta una microestructura heterogénea con una distribución muy desigual de tamaños de grano.

Figura 4.11.- Comparación entre las micrografías FESEM de la muestra de (a) NdTiBFO y (b) NdTiBFOMs.

Se evidencia por tanto que si se incorpora el Ti^{4+} directamente a la superficie de los granos ya formados de BiFeO_3 por modificación superficial, no se obtiene la misma microestructura que cuando el Ti^{4+} se incorpora al sistema simultáneamente con el catión de tierra rara RE^{3+} . La explicación reside en las zonas del material a las que el Ti^{4+} tiene acceso en un caso y en otro. En el caso en el que el Ti^{4+} se incorpora junto con los demás componentes del sistema por estado sólido, éste se sitúa homogéneamente en todo el material desde el comienzo del proceso. Durante la cristalización de los granos de BiFeO_3 (en el tratamiento de síntesis) y la posterior

recristalización (en la sinterización), el Ti^{4+} comienza a difundir, proceso que tiene lugar de forma simultánea al crecimiento de los granos de BiFeO_3 . Esta difusión se produce homogéneamente y a muy poco alcance debido a la dificultad que presenta el Ti^{4+} para difundir en el BiFeO_3 . Como resultado, se forma una microestructura homogénea en todo el sistema, constituida por granos de BiFeO_3 de en torno a 500 nm que presentan una nanoestructura interior formada a su vez por granos de aproximadamente 50 nm de tamaño, en cuya superficie se acumula el Ti^{4+} segregado. En el caso en el que el Ti^{4+} es añadido por modificación superficial cuando los granos de BiFeO_3 ya han sido formados, el sistema se comporta de forma totalmente diferente evolucionando a una microestructura heterogénea, la cual se ha representado en la Figura 4.12.

Figura 4.12.- Representación gráfica del proceso de sinterización en las muestras en las que el Ti^{4+} se incorpora por modificación superficial sobre los granos de BiFeO_3 previamente formados, dando lugar a una microestructura heterogénea.

El mecanismo planteado se podría describir de la siguiente manera: los óxidos precursores reaccionan entre sí durante el tratamiento de síntesis del BiFeO_3 originando aglomerados y agregados de partículas que requieren de molienda para romperlos. Después de molerlos, a pesar de haber reducido la mayor parte de estos aglomerados,

aún permanecen en el sistema agregados de mayor tamaño junto con partículas que sí se logran disgregar durante la molienda. No se tiene por tanto un sistema monodisperso de partículas. A continuación, el precursor líquido de Ti^{4+} que se añade, cubre la superficie de todas las partículas del sistema, tanto de las que se consiguen desprender durante la molienda como de los agregados que se mantienen. Posiblemente el precursor de Ti^{4+} no logre acceder al interior de estos agregados. Este escenario hace que durante el proceso de sinterización los granos que conforman estos agregados densifiquen entre sí para dar lugar a granos de gran tamaño. Sin embargo, las partículas que han permanecido sueltas sí que ven retardado su crecimiento de grano durante este proceso de sinterización debido a la presencia del Ti^{4+} que las recubre. Por todo esto, en la microestructura del material consolidado se observan granos de tamaño submicrónico originados por la presencia del Ti^{4+} en el borde de grano, junto con granos de gran tamaño que provienen de la consolidación de los agregados. Esta situación da lugar a una microestructura heterogénea que nada tiene que ver con la homogeneidad observada en la microestructura de las muestras en las que el Ti^{4+} se introdujo desde el principio. Este método de procesamiento no lleva por tanto a la misma situación final por la dificultad de obtener un sistema monodisperso en el que el Ti^{4+} se distribuya homogéneamente a todas las partículas. Se trata, por tanto, de un problema de agregación y solo se podría llegar a la misma microestructura final si al incorporar el Ti^{4+} se partiera de nanopartículas dispersas, pero se requeriría un proceso mucho más energético y por tanto más complejo.

4.5. Caracterización eléctrica de los materiales por Espectroscopía de Impedancia Compleja

Para llevar a cabo un estudio análogo al realizado para las muestras en las que el Ti^{4+} se incorporó junto con RE^{3+} por estado sólido, se analizaron por espectroscopía de impedancia compleja las muestras de SmTiBFOMs y NdTiBFOMs . Las medidas se llevaron a cabo de nuevo en un intervalo de frecuencia entre 0.1 KHz y 10 MHz y a varias temperaturas en un intervalo entre 250 °C y 400 °C. Las Figuras 4.13 y 4.14 muestran la relación de la conductividad con la temperatura en el interior y en el borde de grano respectivamente de todas las muestras que contienen Sm^{3+} .

Figura 4.13.- Dependencia de la conductividad con la temperatura en el interior de grano de la muestra de SmBFO en negro, de SmTiBFO en rojo y de SmTiBFOMs en verde.

Figura 4.14.- Dependencia de la conductividad con la temperatura en el borde de grano de la muestra de SmBFO en negro, de SmTiBFO en rojo y de SmTiBFOMs en verde.

Se observa como las muestras en las que el Ti^{4+} se incorporó por modificación superficial exhiben niveles de conductividad intermedios entre los niveles observados en las muestras en las que el Ti^{4+} se incorporó por estado sólido y las muestras que no contienen Ti^{4+} . Esto sería consistente teniendo en cuenta que la microestructura observada es mixta, con zonas formadas por granos de en torno a $500\ \mu\text{m}$ que contienen Ti^{4+} que ralentiza los fenómenos de transporte de carga y zonas formadas por granos de en torno a $4\ \mu\text{m}$ de tamaño que no contienen Ti^{4+} donde la conductividad es mucho mayor. La heterogeneidad observada en la microestructura conduce a una contribución que promedia los mecanismos de conducción tanto en el interior como en el borde de grano de las distintas regiones con composición diferenciada presentes en la microestructura.

Las Figuras 4.15 y 4.16 muestran también esta dependencia en el interior y en el borde de grano respectivamente para las muestras que contienen Nd^{3+} .

Figura 4.15.- Dependencia de la conductividad con la temperatura en el interior de grano de la muestra de NdBFO en negro, de NdTiBFO en rojo y de NdTiBFOMS en verde.

Figura 4.16.- Dependencia de la conductividad con la temperatura en el borde de grano de la muestra de NdBFO en negro, de NdTiBFO en rojo y de NdTiBFOMS en verde.

Para la interpretación de los resultados obtenidos por espectroscopía de impedancia compleja en las muestras de SmTiBFOMS y NdTiBFOMS se debe tener en cuenta que debido a la heterogeneidad observada en la microestructura, no es posible ajustar a dos circuitos RC en paralelo independientes para cada región bien definida. La microestructura no está formada por un solo tipo de granos por lo que no es posible asociar un arco al interior de grano y otro al borde. Como se ha observado, la microestructura está constituida por zonas con granos de en torno a 500 nm que contienen Ti^{4+} y granos de en torno a 4 μm que no lo contienen, por lo que se tiene una mezcla de respuestas y no hay un mecanismo único. Durante el análisis, se ha asociado un arco al “interior” y otro al “borde” de grano por similitud en rango de frecuencias, pero no es una respuesta bien definida. La respuesta en el interior de grano por ejemplo está promediando dos respuestas de interior de grano diferentes y lo mismo sucede en el borde, concretamente promedia la respuesta de los granos que contienen Ti^{4+} y la de los que no lo contienen. La heterogeneidad del sistema hace por tanto que la respuesta obtenida sea un promedio y dado que no es posible conocer el tanto por ciento de cada tipo de grano, no es posible averiguar el mecanismo de conducción en el interior y en el

borde de cada tipo de grano por separado. La Figura 4.17 sirve para reflejar lo aquí expuesto. En ella se observa el arco experimental obtenido en la muestra con Sm^{3+} en la que el Ti^{4+} se incorporó por estado sólido (Figura 4.17 a) y el arco obtenido en la que el Ti^{4+} se incorporó por modificación superficial (Figura 4.17 b).

Figura 4.17.- Diagrama de Nyquist ajustado a dos circuitos RC paralelos para las muestras (a) SmTiBFO y (b) SmTiBFOMs medidas a 325 °C entre 0.1 KHz y 10 MHz.

En la figura se aprecia la diferencia en la forma del arco obtenido para una u otra muestra. Concretamente se observa cómo para la muestra SmTiBFO los ángulos de depresión de los ajustes al interior y borde de grano son de 1.18° y 0.58° respectivamente, mientras que para obtener un ajuste razonable en la muestra de SmTiBFOMs los ángulos de depresión alcanzan valores de 11.34° y 8.57° . Esto indica que el ajuste llevado a cabo en el material co-dopado por estado sólido se aproxima más a un semicírculo mientras que el llevado a cabo en el material en el que el Ti^{4+} se incorporó por modificación superficial se aproxima más a un segmento de arco. El ángulo de depresión del ajuste es mucho mayor en SmTiBFOMs, lo que indica tal y como se mencionaba que no se ajusta tan bien a un circuito RC simple. En este caso no tiene sentido calcular energías de activación porque desconocemos el mecanismo dominante, si es que lo hubiera, y menos aún en la muestra que contiene Nd^{3+} , donde además de la heterogeneidad de la microestructura, también hay presentes dos fases por

haber alcanzado el límite morfotrópico de fases, lo que complica todavía más el sistema haciendo imposible ajustarlo a dos circuitos RC paralelos. La respuesta observada promedia la respuesta de múltiples contribuciones como granos de la fase R3c, de la fase Pbam, granos que contienen Ti^{4+} y granos que no lo contienen.

4.6. Análisis de la respuesta Ferroeléctrica-Piezoeléctrica

Al igual que se hizo con las muestras obtenidas por estado sólido, las muestras obtenidas por modificación superficial se polarizaron para evaluar su comportamiento ferroeléctrico y piezoeléctrico. La **Tabla 4.4** proporciona las condiciones de polarización a las que se sometieron estas nuevas muestras, comparándolas con las muestras en las que el Ti^{4+} se incorporó por estado sólido.

MUESTRAS	Polarización	Campo (KV/cm)
SmTiBFO	T=100 °C V=7.6 kV	50
NdTiBFO	T=100 °C V=8.2 kV	50
SmTiBFOMs	T=100 °C V=11 kV	60
NdTiBFOMs	T=100°C V=1.5 kV	8.3

Tabla 4.4.- Condiciones de polarización

La respuesta ferroeléctrica de estos materiales se muestra en la Figura 4.18, donde se representa el ciclo de histéresis obtenido para las muestras SmTiBFOMs y NdTiBFOMs. Se observa claramente una mayor respuesta ferroeléctrica en la muestra que contiene Nd^{3+} , pero a pesar de la débil respuesta obtenida en la muestra de SmTiBFOMs, el ciclo de histéresis resulta ser algo más abierto que el obtenido en la muestra que se había dopado con Sm^{3+} y Ti^{4+} simultáneamente por estado sólido (Figura 4.19).

Figura 4.18.- Ciclos de histéresis ferroeléctrica para el SmTiBFOMs y para el NdTiBFOMs.

Figura 4.19.- Comparación entre los ciclos de histéresis ferroeléctrica para el SmTiBFO en color negro y para SmTiBFOMs en color rojo.

Igualmente, si se compara la respuesta ferroeléctrica obtenida en el BiFeO_3 dopado con Nd^{3+} y Ti^{4+} por modificación superficial con la obtenida en el BiFeO_3 dopado con Nd^{3+}

y Ti^{4+} simultáneamente por estado sólido, se observa una respuesta más clara cuando el Ti^{4+} es incorporado por modificación superficial (Figura 4.20), a pesar de que las condiciones de polarización de esta muestra han sido peores (menor campo) por su mayor conductividad.

Figura 4.20.- Ciclos de histéresis ferroeléctrica para el NdTiBFO en color negro y para el NdTiBFOMs en color rojo.

A raíz de estos resultados parece que el material dopado con Ti^{4+} por modificación superficial proporciona en principio una respuesta aparentemente más clara y la explicación podría estar en el tamaño de grano. La presencia de regiones con granos más grandes podría permitir una mayor ciclabilidad de los dominios de polarización. Además, es el dopado con Nd^{3+} y Ti^{4+} por modificación superficial el que genera la mayor polarización en la respuesta ferroeléctrica. La explicación a este comportamiento debe buscarse tanto en la heterogeneidad microestructural observada como en la presencia del MPB. La **Tabla 4.5** recoge los valores de polarización remanente y campo coercitivo observados en todas las muestras que contienen Ti^{4+} .

MUESTRAS	Condic. Polariz. T/°C V/KV	Polariz. KV/cm	Cte. Diel. 1KHz	Ps	+Pr	-Pr	+Ec	-Ec
SmTiBFO	T=100 V=7.6	50	158	0.745	0.024	-0.011	0.628	-0.683
NdTiBFO	T=100 V=8.2	50	240	0.734	0.010	-0.010	0.287	-0.232
SmTiBFOMS	T=100 V=11	60	274	0.855	0.040	-0.043	0.750	-1.022
NdTiBFOMS	T=100 V=1,5	8.3	226	1.600	0.436	-0.409	5.120	-5.643

Tabla 4.5.- Valores de constante dieléctrica, así como de polarización de saturación, remanente y campo coercitivo extraídos de los ciclos ferroelectricos obtenidos aplicando un voltaje de 3990 V sobre las muestras de SmTiBFO, NdTiBFO, SmTiBFOMS y NdTiBFOMS.

En cuanto a la respuesta piezoeléctrica, se midieron los coeficientes piezoeléctricos d_{31} y d_{33} de estas muestras polarizadas de SmTiBFOMS y NdTiBFOMS, tal y como ya se hizo con las muestras en las que el Ti^{4+} se incorporó por estado sólido. La Figura 4.21 muestra el coeficiente d_{31} correspondiente al $BiFeO_3$ dopado con Nd^{3+} y Ti^{4+} incorporado por modificación superficial, en el que se observó un valor de $12 \cdot 10^{-12}$ C/N. No se encontró valor alguno para el coeficiente d_{33} .

Figura 4.21.- Medida del coeficiente piezoeléctrico d_{31} del $BiFeO_3$ dopado con Nd^{3+} y Ti^{4+} por modificación superficial.

En el BiFeO_3 dopado con Sm^{3+} y Ti^{4+} por modificación superficial en cambio, sí se encontraron valores para los coeficientes d_{31} y d_{33} , siendo estos de $14 \cdot 10^{-12} \text{ C/N}$ y de $21 \cdot 10^{-12} \text{ C/N}$ respectivamente (Figura 4.22). La **Tabla 4.6** proporciona los valores de d_{ij} encontrados en todas las muestras que contienen titanio (también en las que se incorporó por estado sólido).

Fig. 4.22.- Medida de los coeficientes piezoeléctricos (a) d_{31} y (b) d_{33} de la muestra SmTiBFOMs.

MUESTRAS	d_{31} (C/N)	d_{33} (C/N)
SmTiBFO	-	-
NdTiBFO	$7 \cdot 10^{-12}$	$10 \cdot 10^{-12}$
SmTiBFOms	$14 \cdot 10^{-12}$	$21 \cdot 10^{-12}$
NdTiBFOms	$12 \cdot 10^{-12}$	-

Tabla 4.6.- Coeficientes piezoeléctricos encontrados en todas las muestras que contienen titanio.

Se observa que, tanto en las muestras en las que el Ti^{4+} se incorporó por estado sólido como en las que se incorporó por modificación superficial, la mayor respuesta piezoeléctrica se obtiene en el material que presenta menor campo coercitivo. Esto sería coherente con una mayor efectividad del proceso de polarización. Además las muestras co-dopadas por el método de recubrimiento superficial presentan mayor respuesta piezoeléctrica lo que estaría relacionado con su heterogeneidad microestructural, debido a la presencia de granos grandes más fáciles de polarizar.

4.7. Análisis de la respuesta magnética

Para finalizar con la caracterización funcional de estas muestras en las que el Ti^{4+} se incorporó por modificación superficial se midieron los ciclos de histéresis ferromagnéticos. La Figura 4.23 refleja ambos ciclos, el obtenido para el dopado con Sm^{3+} y Ti^{4+} por modificación superficial y el obtenido para el dopado con Nd^{3+} y Ti^{4+} por modificación superficial. Se observa una respuesta muy parecida en ambos. La similitud estructural y microestructural entre ambas muestras hace que tengan un comportamiento magnético muy parecido. Sin embargo, es al representar estos ciclos junto con los obtenidos en las demás muestras ya detalladas en el capítulo anterior cuando se obtiene la información más interesante. La Figura 4.24 muestra los ciclos de histéresis ferromagnéticos de todas las muestras que contienen Sm^{3+} junto con la muestra de referencia $BiFeO_3$ sin dopar (BFO), y la Figura 4.25 muestra los ciclos de histéresis ferromagnéticos de todas las muestras que contienen Nd^{3+} junto con la muestra de referencia $BiFeO_3$ sin dopar (BFO).

Figura 4.23.- Ciclos de histéresis ferromagnética para el BiFeO_3 dopado con RE^{3+} (Sm en negro y Nd en rojo) y Ti^{4+} por modificación superficial.

Figura 4.24.- Ciclos de histéresis ferromagnética de todas las muestras que contienen Sm^{3+} junto con la muestra de referencia sin dopar.

Figura 4.25.- Ciclos de histéresis ferromagnética de todas las muestras que contienen Nd^{3+} junto con la muestra de referencia sin dopar.

Se observa claramente como en todos los casos cuando el titanio se ha incorporado por modificación superficial se obtiene una respuesta ferromagnética intermedia (campo coercitivo y magnetización) entre el dopado tan solo con el catión de tierra rara y el dopado con ambos cationes de forma simultánea por estado sólido. Estos resultados de nuevo vuelven a estar en consonancia con la microestructura heterogénea observada donde se tienen distintos tipos de granos, unos que contienen Ti^{4+} y otros que no lo contienen. La respuesta ferromagnética observada es por tanto la esperada, y refleja también un promedio de la contribución que ejerce cada región microestructural, resultando ser una evidencia más de la microestructura heterogénea obtenida.

4.8. Conclusiones

Las conclusiones que se pueden extraer de este capítulo son las siguientes:

Se ha analizado la posibilidad de incorporar Ti^{4+} al sistema a través de un método alternativo de modificación superficial una vez que los granos de BiFeO_3 dopado con RE^{3+} han sido ya formados por estado sólido.

La consolidación de estos materiales preparados a partir de este método alternativo requiere de tratamientos térmicos de sinterización de hasta 1000 °C debido a la escasa difusión que el Ti^{4+} presenta en el BiFeO_3 , que se ve todavía más acusada al encontrarse recubriendo las partículas de BiFeO_3 ya formadas. El Ti^{4+} localizado en estas regiones limita el movimiento de los bordes de grano e impide que se alcancen elevadas densidades.

No se han observado diferencias significativas en las dimensiones de la celda unidad cuando se incorpora el Ti^{4+} por estado sólido junto con el catión de tierra rara que cuando se incorpora posteriormente por modificación superficial.

La incorporación de Ti^{4+} por este método alternativo conduce a la formación de una microestructura heterogénea que nada tiene que ver con la homogeneidad observada en el material dopado con Ti^{4+} y RE^{3+} simultáneamente por estado sólido. Se observan zonas de la microestructura formada por granos submicrónicos, generados por la presencia del Ti^{4+} y zonas con granos de entre 3 y 5 μm que composicionalmente no contienen este dopante en su interior. Este método de procesamiento por tanto no conduce al mismo escenario que se alcanza por el método de estado sólido.

Se ha descrito el mecanismo a través del cual se obtiene esta microestructura heterogénea, que se produce porque el proceso de dispersión de las partículas durante la síntesis de BiFeO_3 dopado con RE^{3+} no es lo suficientemente eficaz. En consecuencia, se tienen agregados de partículas de gran tamaño junto con partículas que se logran disgregar durante la molienda, sin que logre alcanzarse un sistema monodisperso de partículas. El Ti^{4+} que se adiciona a continuación impregna la superficie tanto de las partículas separadas como de los agregados que no se llegan a romper, lo que origina que, por un lado los granos que conforman los agregados densifiquen entre ellos dando lugar a granos de gran tamaño, mientras que por otro lado el crecimiento de las partículas segregadas se vea limitado por el Ti^{4+} que las recubre.

La respuesta eléctrica y magnética del material promedia las respuestas que proporcionan las regiones del material que contienen Ti^{4+} y las que no lo contienen, originando por tanto una respuesta mixta entre ambos tipos de materiales.

En definitiva, el método de modificación superficial ensayado da lugar a un material heterogéneo tanto desde el punto de vista microestructural como composicional.

Capítulo 5

MATERIALES EN FORMA DE LÁMINA DELGADA: PROCESAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MICROESTRUCTURAL DE LÁMINAS DELGADAS BASADAS EN BiFeO_3

5.1 Introducción

La obtención de láminas delgadas de óxidos complejos, como es el caso del BiFeO_3 , puede dar lugar a materiales con propiedades diferentes o moduladas comparadas con las que presentan los materiales en volumen. La presencia de tensiones residuales, interacción con el sustrato y otros parámetros ya comentados en la introducción de la presente memoria, juegan un papel importante en el desarrollo microestructural de las láminas. Por este motivo, la obtención de las láminas debe contemplarse como un todo, desde la ruta de procesamiento elegida hasta la consolidación final de la misma, ya que cada parámetro puede inducir un cambio relevante en la respuesta final del material, distinto al esperado en volumen. En el presente capítulo se describe el método utilizado para la obtención de láminas delgadas de materiales multicomponente basados en BiFeO_3 , así como el proceso de consolidación y su posterior caracterización estructural y microestructural. Con el objeto de maximizar la homogeneidad composicional, *i. e.* el riguroso control de la estequiometría en un sistema con tantos componentes, se ha utilizado un método de deposición química en disolución (CSD, *Chemical Solution Deposition*). Este método se caracteriza principalmente porque es un líquido el que transporta los precursores, que han sido disueltos previamente durante la primera etapa del método, hasta el sustrato donde se depositan durante la segunda etapa. El medio líquido en nuestro caso es agua. La utilización de disolventes orgánicos en el proceso presenta inconvenientes de índole medioambiental y por tanto de sostenibilidad. Como ya se ha planteado en la introducción, el marco de trabajo de la presente tesis es el de la obtención de láminas delgadas de BiFeO_3 por métodos sostenibles. Es por ello que se ha empleado un método sol-gel acuoso para la disolución de los precursores y seguidamente su deposición se ha llevado a cabo por *spin-coating*. La consolidación se ha llevado a cabo mediante un tratamiento térmico posterior a una temperatura relativamente baja. Además del bajo consumo energético (al no requerir altas temperaturas ni presiones de alto vacío), el método proporciona elevada homogeneidad del producto obtenido [178] y permite el control morfológico sobre la lámina depositada variando la composición, la viscosidad de la disolución, el pH de la misma, o su concentración. Cada una de las etapas que constituyen este proceso se esquematiza en el diagrama de flujo que se expone en la Figura 5.1.

Figura 5.1.- Diagrama de flujo que resume el proceso de preparación de las láminas delgadas por el método sol-gel acuoso seguido de *spin-coating*.

5.2 Preparación de las disoluciones monometálicas precursoras

Teniendo en cuenta la intención de obtener láminas de BiFeO_3 , láminas de BiFeO_3 dopado con Sm^{3+} , con Nd^{3+} y con Ti^{4+} , así como láminas de BiFeO_3 co-dopadas con ambos, es decir, láminas de BiFeO_3 dopado simultáneamente con Sm^{3+} y Ti^{4+} y láminas de BiFeO_3 dopado con Nd^{3+} y Ti^{4+} , las disoluciones monometálicas que se tuvieron que preparar fueron las de Bi^{3+} , Fe^{3+} , Sm^{3+} , Nd^{3+} y Ti^{4+} . Cada uno de los precursores metálicos se disolvieron en medio acuoso siguiendo un proceso que implica el uso de ligandos quelantes tales como peróxidos o citratos [195], los cuales dan lugar a complejos estables que mantienen el catión metálico disuelto. Todas las disoluciones tienen en común la formación de complejos estables en agua, y como todas ellas requieren citratos o ácido cítrico como medio quelante, es necesaria la adición de amoníaco (NH_3 , 32% en H_2O , extra pure, Merck) para neutralizar el pH una vez el precursor del metal correspondiente ha sido disuelto (a excepción de la disolución de

hierro, cuya peculiaridad será descrita en su correspondiente epígrafe). Otra característica común que requiere la preparación de todas las disoluciones es el filtrado. Cuando el precursor del metal correspondiente ha sido completamente disuelto, la disolución se filtra con una membrana que contiene poros de 0.1 μm de diámetro (Gelman Sciences, Supor, 0.1 μm) para eliminar posibles partículas en suspensión tales como impurezas o fracciones no disueltas. Sin embargo, no todas las disoluciones se preparan de la misma forma, pues cada una de ellas requiere ciertas especificaciones las cuales se detallan a continuación.

5.2.1 Obtención de las disoluciones monometálicas de Bi^{3+} y de Fe^{3+}

Para la preparación de ambas disoluciones y según la bibliografía consultada [197, 199], se escogieron como precursores de Bi^{3+} y Fe^{3+} los citratos de cada metal. Concretamente el citrato de bismuto (III), 99.99% (ALDRICH, Mm= 398.08 g/mol), cuya fórmula molecular se puede expresar como $\text{C}_6\text{H}_5\text{BiO}_7$, para la disolución de bismuto, y el citrato de hierro (III) hidratado, 98% (ACROS, Mm= 244.95 g/mol), cuya fórmula molecular se puede expresar como $\text{C}_6\text{H}_5\text{FeO}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, para la disolución de hierro. A diferencia del citrato de hierro (III), el citrato de bismuto (III) no se solubiliza bien en agua, por lo que se requiere la adición de amoníaco (NH_3 , 32% en H_2O , extra pure, Merck) para favorecer su disolución [227]. Sin embargo, incluso solventada esta dificultad, la estabilidad de la disolución de Bi^{3+} en agua permanece baja, lo que puede resultar en una precipitación del citrato de bismuto (III) poco después de ser preparada. Es por esta razón por la que la disolución inestable resultante necesita también la adición de etanolamina ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$, redistilled, 99.5+%, Aldrich), en una relación molar 1.5:1 (Etanolamina: Bi^{3+}), con la cual se logra estabilizar la disolución durante varios meses [199]. La Figura 5.2 exhibe un diagrama de flujo que resume el proceso para la obtención de 100 ml de una disolución de bismuto de 1.2 M de concentración.

Figura 5.2.- Representación esquemática del proceso a seguir para la obtención de 100 ml de disolución acuosa de Bi³⁺ con una concentración 1.2 M.

El citrato de Fe (III) en cambio si se solubiliza bien en agua, dando lugar a una disolución estable con un pH en torno a 1.5. A diferencia del resto de disoluciones, el pH ácido resultante no debe incrementarse con la adición de amoníaco, ya que podría conducir a precipitación. De hecho, puede deducirse del diagrama pM-pH del Fe (III), que en presencia de ligandos citrato la formación de Fe(OH)₃ tiene lugar a un pH más básico que el indicado [228]. La Figura 5.3 exhibe un diagrama de flujo que resume el proceso para la obtención de 100 ml de una disolución de bismuto de 0.7 M de concentración.

Figura 5.3.- Representación esquemática del proceso a seguir para la obtención de 100 ml de disolución acuosa de Fe³⁺ con una concentración 0.7 M.

5.2.2 Obtención de las disoluciones monometálicas de RE^{3+} ($RE = Sm, Nd$)

Las disoluciones de RE^{3+} se deben preparar a partir de sus correspondientes citratos sólidos por tratarse de precursores solubles en agua, y porque además su empleo ha dado lugar a los resultados más reproducibles [199, 202]. Sin embargo, estos citratos deben ser previamente sintetizados ya que no están a disposición comercial [199]. Una posible vía para obtener dichos citratos sería a partir del citrato sódico ($Na_3C_6H_5O_7$) y del nitrato de RE (III) correspondiente. No obstante, es posible que algo de Na^+ estuviera presente en el producto final tras el tratamiento térmico, lo que probablemente influiría en las propiedades funcionales de la lámina [199]. De acuerdo con ello una alternativa interesante sería utilizar el propio óxido RE_2O_3 como reactivo precursor de RE^{3+} , ya que éste no conduce a la incorporación de ninguna impureza remanente que tuviera que ser eliminada durante la descomposición del gel [199]. Por lo tanto, se escogieron como precursores los óxidos Sm_2O_3 (99.9%, STREM CHEMICALS) y Nd_2O_3 (99.9% ALDRICH). La obtención del citrato de RE (III) se llevó a cabo a partir de la mezcla de polvos de RE_2O_3 y de ácido cítrico comercial ($C_6H_8O_7$, 99%, ALDRICH), con una relación molar 3:1 (Ácido Cítrico : RE^{3+}). Se añadió a la mezcla 4 ml de agua destilada y se mantuvo con agitación constante a 120 °C durante toda la noche, provista la mezcla de columna de reflujo. Con este procedimiento se obtiene el deseado citrato de RE (III), precursor de RE^{3+} en forma de una masa pastosa. Con la adición posterior de NH_3 (32%) el pH aumenta y se logra disolver el citrato formado, siendo necesario dejarlo con agitación a reflujo a 110 °C durante dos horas más. La Figura 5.4 exhibe un diagrama de flujo que resume el proceso para la obtención de 40 ml de una disolución RE^{3+} de 0.5 M de concentración.

Figura 5.4.- Representación esquemática del proceso a seguir para la obtención de 40 ml de disolución acuosa de RE³⁺ con una concentración 0.5 M.

5.2.3 Obtención de la disolución monometálica de Ti⁴⁺

La obtención de la disolución de titanio implica un proceso un tanto diferente en comparación con el resto de las disoluciones preparadas hasta el momento, ya que para formar un complejo estable y soluble en agua que atrape el Ti⁴⁺ es necesario formar un peroxocitrato. Se trata por tanto de una ruta acuosa metal-quelato-gel en la que el complejo soluble en agua que contiene atrapado el metal, en este caso el Ti⁴⁺, se forma a partir de citratos y peróxidos que actúan como ligandos [229, 230]. Según la bibliografía consultada, se utilizó isopropóxido de Ti (IV) como precursor de Ti⁴⁺ (Ti(iOPr)₄, 98+%, Acros) el cual se hidroliza al contacto con el agua formando hidróxido de Ti (IV) precipitado. Este producto precipitado se redisolvió en medio ácido, para lo que se empleó una mezcla de ácido cítrico 3M y peróxido de hidrógeno comercial (H₂O₂, 35% en H₂O, Acros), que dio lugar a un complejo peroxocitrato de Ti (IV) estable y soluble en agua. Finalmente, el pH se neutralizó añadiendo gotas de NH₃. De forma más detallada, la preparación comenzó con una primera etapa en la que se añadieron 3 ml de isopropóxido de titanio (IV) a 30 ml de agua destilada en agitación magnética. En el momento en que el isopropóxido entró en contacto con el agua se hidrolizó rápidamente dando lugar a la precipitación del hidróxido de titanio (IV). A continuación, la mezcla de agua con el producto precipitado se vertió sobre una

membrana (Gelman Sciences, Supor, 0.1 μm) con un diámetro de poro de 0.1 μm con el fin de filtrar a vacío el agua y retener sobre la membrana el producto precipitado, el cual se lavó sucesivamente con abundante cantidad de agua para seguidamente dejarlo a vacío durante un período de tiempo prolongado para su secado. En una segunda etapa del proceso se preparó una disolución de ácido cítrico 3M disolviendo 144 g de polvo comercial ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 99%, Aldrich) en 250 ml de agua destilada, para emplearla a continuación en la preparación de la mezcla con peróxido de hidrógeno. Esta mezcla se preparó teniendo en cuenta que se requiere una cantidad de ácido cítrico 3 M en una relación molar 2:1 frente a Ti^{4+} , y una cantidad de peróxido de hidrógeno que corresponda con una relación molar 1.1:1 frente al Ti^{4+} . Se tomaron por tanto 3.3 ml de la disolución de ácido cítrico 3 M recién preparada y se mezclaron con 1 ml de peróxido de hidrógeno comercial. La tercera y última etapa del proceso implicó la adición de la mezcla de ácido cítrico y peróxido de hidrógeno sobre el hidróxido de Ti (IV) precipitado durante la primera etapa. La inmediata adición de la mezcla líquida sobre el sólido generó una disolución de un color naranja muy llamativo que indica la obtención del complejo peroxocitrato de Ti (IV) estable y soluble en agua (Figura 5.5a). En ese momento, se mantuvo la agitación durante un tiempo prolongado a 60 °C y se confirmó que el pH de la disolución era extremadamente ácido por lo que se neutralizó añadiendo gotas de amoníaco al 32% hasta lograr un pH neutro, coincidiendo con un cambio de color de naranja a rojo intenso (Figura 5.5b).

Figura 5.5.- (a) Aspecto que presenta la disolución de Ti^{4+} tras la adición de la mezcla de ácido cítrico 3 M y peróxido de hidrógeno para formar el peroxocitrato de Ti(IV) y (b) la misma disolución neutralizada hasta pH básico tras la adición de gotas de NH_3 coincidiendo con la total disolución del complejo.

Tras la adición de amoníaco se elevó la temperatura hasta $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ aproximadamente y se mantuvo la agitación durante un período prolongado de tiempo para favorecer la completa disolución. Finalmente, la disolución se enfrió rápidamente sobre un recipiente con hielo antes de ser filtrada y enrasada como el resto de disoluciones. La Figura 5.6 exhibe un diagrama de flujo que resume el proceso para la obtención de 100 ml de una disolución Ti^{4+} de 0.1 M de concentración.

Figura 5.6.- Representación esquemática del proceso a seguir para la obtención de 100 ml de disolución acuosa de Ti^{4+} con una concentración 0.1 M.

5.3 Determinación de la concentración exacta de cada disolución por ICP-OES

Un parámetro crítico que se debe conocer a la hora de combinar las disoluciones monometálicas entre sí para formar las disoluciones multimetálicas precursoras de la composición de las láminas, es el volumen que se requiere de cada una de ellas para poder ajustar la estequiometría correctamente. Es fundamental por tanto conocer con precisión el dato de la concentración molar de cada disolución monometálica, ya que

durante su preparación se pueden producir pequeños errores experimentales que hacen que la concentración sea diferente respecto a la formulada. Se empleó para ello la técnica espectroscópica de ICP-OES (Termo Jarrel Ash modelo IRIS ADVANTAGE). Para realizar este análisis, se tomó una porción de cada disolución y se fue diluyendo en HNO_3 al 5%, ajustando así la concentración a los rangos medibles por ICP-OES. Este procedimiento es necesario debido a que el rango de concentración ideal para llevar a cabo la medida por ICP-OES con precisión está comprendido entre 1 y 5 ppm aproximadamente, y por ello la disolución preparada se debe ir diluyendo poco a poco hasta alcanzar una concentración que se encuentre en este intervalo. La Figura 5.7 ejemplifica la dilución mencionada para el caso concreto de la disolución de Bi^{3+} . Es importante añadir que precisamente en el caso de la disolución de Bi^{3+} , la primera dilución se tuvo que llevar a cabo en agua destilada ya que el citrato de bismuto puede precipitar en ácido nítrico.

Figura 5.7.- Diluciones sucesivas de una porción de la disolución que se desea medir.

Se muestra a modo de ejemplo la dilución de la disolución de Bi^{3+} , la cual se ha preparado esperando obtener una concentración de 250776 ppm y se diluye hasta una concentración de ~5 ppm medible en el ICP-OES.

Para la recta de calibrado se tomó una disolución patrón de cada disolución de concentración 1000 ppm y se prepararon una serie de disoluciones diluidas a partir de ésta en ácido nítrico al 5 %. A modo de ejemplo, se representa en la Figura 5.8 las distintas disoluciones preparadas para la recta de calibrado a partir de la disolución patrón de Bi^{3+} .

Figura 5.8.- Representación de las sucesivas diluciones de una disolución patrón determinada en HNO₃ (5%) para obtener a partir de ellas la recta de calibrado que se requiere en el análisis por ICP-OES.

Los datos obtenidos para todas las disoluciones han sido recogidos en la **Tabla 5.1**. Esta tabla refleja la necesidad de llevar a cabo este análisis por ICP-OES pues evidencia cómo durante el procedimiento experimental de obtención de las disoluciones monometálicas se producen pequeños contratiempos y errores experimentales que terminan por generar una concentración molar final inferior a la concentración nominal que inicialmente se pretendía obtener.

Disolución	Concentración nominal (mol/L)	Concentración ICP-OES (mol/L)
Bi ³⁺	1.2	0.737 ± 0.005
Fe ³⁺	0.7	0.377 ± 0.002
Sm ³⁺	0.5	0.338 ± 0.005
Nd ³⁺	0.5	0.289 ± 0.002
Ti ⁴⁺	0.1	0.081 ± 0.001

Tabla 5.1.- Relación entre la concentración nominal con la que se pretendían preparar las disoluciones y la concentración medida por ICP-OES.

Estos resultados demuestran la importancia de la descripción experimental a la hora de preparar las disoluciones precursoras. En la bibliografía se han descrito diferentes problemas relativos a las láminas basadas en BiFeO_3 obtenidas mediante esta metodología, como por ejemplo una pobre respuesta multiferroica o la presencia de fases secundarias tipo mullita o silenita [78-81]. Quizá la presencia de estas fases sea resultado de no tener en cuenta la concentración real de las disoluciones precursoras y como ya se ha comentado una formulación precisa es necesaria para evitar la presencia de estas fases [38].

5.4 Combinación de las disoluciones monometálicas para la obtención de las disoluciones multimetálicas precursoras de las láminas.

Una vez obtenidas todas las disoluciones monometálicas y conocida su concentración molar precisa, la obtención de las láminas requiere como paso previo la preparación de disoluciones multimetálicas precursoras que contengan los diferentes cationes que la vayan a constituir, por lo que es necesaria la combinación de las disoluciones monometálicas pertinentes y en la estequiometría que les corresponda. La Figura 5.9 muestra una representación gráfica con la combinación de las disoluciones monometálicas necesarias para obtener las disoluciones multimetálicas precursoras de las láminas correspondientes. Cada combinación ha sido reflejada en la figura con flechas de diferente color para facilitar su visualización. Así, si se sigue por ejemplo la flecha de color rojo, se identificará la combinación de las disoluciones monometálicas de Bi^{3+} , Fe^{3+} y Nd^{3+} para obtener una disolución multimetálica que contenga los tres cationes y que será precursora de la lámina de BiFeO_3 dopada con Nd^{3+} .

Figura 5.9.- Representación esquemática de las rutas a seguir para la obtención de cada una de las muestras laminares de BiFeO_3 dopado, co-dopado y sin dopar. El color de las flechas indica la manera en la que se debe combinar cada disolución monometálica para obtener las disoluciones multimetálicas precursoras de las láminas a obtener.

Un parámetro importante a tener en cuenta a la hora de preparar las disoluciones multimetálicas, que posteriormente son depositadas sobre el sustrato mediante *spin-coating* para obtener láminas delgadas, es su concentración molar. Cabría esperar que a mayor concentración de la disolución mayor será el espesor de la lámina, sin embargo el aumento de la concentración de la disolución precursora no es en principio la manera más apropiada para aumentar el espesor de la lámina, ya que puede perderse uniformidad en la superficie y aumentar la rugosidad de la misma [231, 232]. Además, un aumento de la concentración de la disolución implica también un aumento de su viscosidad lo que se traduce en una mayor dificultad para distribuirse a lo largo del sustrato cuando se deposita por *spin-coating*. Las fuerzas centrifugas no son suficientes para lograr la completa expansión a lo largo de todo el sustrato si la disolución presenta elevada viscosidad [189]. Por otra parte, si la concentración de la disolución es demasiado baja el espesor de la lámina podría ser inferior al deseado y además, al tratarse de una disolución muy diluida, se podrían generar más defectos superficiales o incluso zonas del sustrato ausentes de lámina depositada. Según queda reflejado en la bibliografía, en los trabajos realizados para el BiFeO_3 se ha trabajado con disoluciones

precursoras con concentraciones desde 0.1 M [145, 147] hasta 0.6 M [144], siendo las concentraciones más utilizadas las de 0.2 M [146, 147, 143, 191] y las de 0.3 M [147, 192]. En este trabajo se ha elegido una concentración 0.2 M para dichas disoluciones multimetálicas y el procedimiento a seguir fue el mismo para todas ellas. Así, las cantidades estequiométricas de cada disolución monometálica necesaria se añadieron sobre agua destilada bajo agitación. Es importante resaltar que debido a la imposibilidad de aumentar el pH de la disolución monometálica de hierro por riesgo de precipitación, las disoluciones multimetálicas recién preparadas presentaban un pH algo ácido próximo a 5, por lo que fue necesaria la adición de gotas de NH_3 al 32 % durante la agitación de la mezcla hasta alcanzar un pH neutro (su adición posterior no supone sin embargo la aparición de ningún precipitado de hierro de manera inmediata). Las composiciones preparadas son las mismas que las ya obtenidas en volumen (capítulo 3) con el fin de reproducir el mismo material (con una respuesta funcional equivalente) pero en lámina delgada. Para la obtención de la lámina de BiFeO_3 por ejemplo, se requiere una disolución multimetálica precursora que contenga tanto Bi^{3+} como Fe^{3+} , para lo que fue necesaria la combinación de las disoluciones monometálicas de Bi^{3+} y Fe^{3+} en una estequiometría 1:1. Por tanto, teniendo en cuenta esta estequiometría y la concentración molar ya conocida por ICP-OES, se tomaron 3.37 ml de la disolución de Bi^{3+} y 6.57 ml de la disolución de Fe^{3+} . Se enrasó finalmente con 15.06 ml de agua hasta obtener una disolución multimetálica de 25 ml de volumen y 0.2 M de concentración. Para el resto de las disoluciones multimetálicas preparadas, la **Tabla 5.2** refleja la combinación de las cantidades estequiométricas requeridas de las disoluciones monometálicas para la composición nominal con la que se desea preparar cada lámina.

Comp. Nominal	Disolución Multimet.	Estequio.	V _{Bi} ³⁺ (mL)	V _{Fe} ³⁺ (mL)	V _{Sm} ³⁺ (mL)	V _{Nd} ³⁺ (mL)	V _{Ti} ⁴⁺ (mL)	V _{H₂O} (mL)
BFO	Bi ³⁺ + Fe ³⁺	1:1	3.37	6.57	-	-	-	15.06
SmBFO	Bi ³⁺ + Sm ³⁺ + Fe ³⁺	0.88:0.12:1	2.97	6.57	0.88	-	-	14.58
NdBFO	Bi ³⁺ + Nd ³⁺ + Fe ³⁺	0.85:0.15:1	2.87	6.57	-	1.29	-	14.27
TiBFO	Bi ³⁺ + Fe ³⁺ + Ti ⁴⁺	1:0.95:0.05	3.38	6.25	-	-	1.54	13.83
SmTiBFO	Bi ³⁺ + Sm ³⁺ + Fe ³⁺ + Ti ⁴⁺	0.88:0.12:0.95:0.05	2.97	6.25	0.88	-	1.54	13.36
NdTiBFO	Bi ³⁺ + Nd ³⁺ + Fe ³⁺ + Ti ⁴⁺	0.85:0.15:0.95:0.05	2.87	6.25	-	1.29	1.54	13.05

Tabla 5.2.- Combinación de las cantidades estequiométricas de cada una de las disoluciones monometálicas para obtener las disoluciones multimetálicas correspondientes precursoras de las láminas.

5.5 Obtención de láminas delgadas basadas en BiFeO₃ por *spin-coating* y su posterior consolidación.

El *spin-coating* es la técnica utilizada en la segunda etapa del método de obtención de láminas delgadas y consiste en depositar las disoluciones multimetálicas previamente preparadas sobre un sustrato que gira a una velocidad determinada y durante un tiempo establecido. Las fuerzas centrífugas distribuyen la disolución homogéneamente a lo largo de todo el sustrato mientras éste permanece girando, tras lo cual, la capa depositada se somete a una serie de tratamientos de secado a diferentes temperaturas con el objeto de eliminar el disolvente así como la materia orgánica. Una vez secada la primera capa, se procede a depositar una segunda capa repitiendo el mismo procedimiento. Cuando se ha depositado el número total de capas que se pretende depositar (*e. g.* en función del espesor) con sus correspondientes tratamientos de secado entre cada capa, la lámina en verde es sometida a un tratamiento térmico de densificación y cristalización con el cual se obtiene ya una lámina delgada consolidada. La Figura 5.10 exhibe el equipo completo con los elementos necesarios para un proceso completo de obtención de láminas delgadas por *spin-coating*.

Figura 5.10.- Equipo completo para el conformado de láminas delgadas por deposición química en disolución. De izquierda a derecha: *spin-coater* con la jeringuilla desde la que se dispensa la disolución multimetálica y las tres placas calefactoras que permiten realizar los tratamientos de secado. Una de las placas es también empleada para el tratamiento final de cristalización.

Para la obtención de las láminas basadas en BiFeO_3 , los parámetros experimentales que se programaron en el equipo de *spin-coating* (Laurell Technologies) fueron optimizados de acuerdo con la bibliografía especializada [144, 202, 204]: la disolución se dispensó inicialmente con el sustrato en reposo hasta cubrir toda la superficie del mismo y a continuación se accionó el equipo para que el sustrato comenzara a girar con una aceleración de 1000 rpm/s hasta una velocidad de 3000 rpm. Alcanzada la velocidad de 3000 rpm se mantuvo el giro durante 30 segundos y pasado este tiempo se deceleró también a 1000 rpm/s hasta el reposo. Todo el proceso se llevó a cabo con una corriente de N_2 que arrastra las porciones de disolución que salen desprendidas hasta un recipiente para residuos.

Terminado el proceso de deposición por *spin-coating*, cada capa depositada se sometió inmediatamente a un tratamiento térmico consistente en el calentamiento en una serie de placas calefactoras a diferentes temperaturas, con el fin de eliminar los diferentes compuestos utilizados en la preparación de las disoluciones precursoras, a saber, etanolamina, amoníaco y ácido cítrico, así como posibles restos de agua que pudieran

quedar atrapados en las películas depositadas. Estos compuestos requieren distintas temperaturas para ser eliminados y es necesario que los tratamientos de secado se lleven a cabo secuencialmente desde el tratamiento de menor hasta el de mayor temperatura, de lo contrario podrían generarse defectos morfológicos como micro-grietas o ampollas, por la evaporación súbita y/o la descomposición de varios componentes al mismo tiempo [202]. Las temperaturas a las que se deben realizar estos tratamientos de secado se obtuvieron a partir de un análisis termogravimétrico (ATG) de la disolución multimetálica precursora de BiFeO_3 . La Figura 5.11 muestra los resultados de este análisis.

Figura 5.11.- Análisis termogravimétrico realizado sobre la disolución multimetálica precursora de BiFeO_3 .

Como se observa la primera pérdida significativa de peso se produce en torno a 95 °C y se puede atribuir a la eliminación de agua y amoníaco residual. A continuación se aprecian diferentes procesos térmicos entre 200 y 500 °C, observándose varias pérdidas de masa significativas, una entre de 200 y 260 °C y otra entre 400 y 460 °C. La caída de masa producida a partir de 200 °C puede vincularse a la descomposición de la etanolamina, mientras que las pérdidas a mayores temperaturas se pueden asociar a la descomposición térmica del ácido cítrico y de los citratos [197, 233]. En concreto la caída de masa producida en torno a 460 °C puede estar vinculada con los restos de

citratos que aún no se han eliminado. No obstante, la persistencia de material orgánico a temperaturas altas podría deberse también a la formación de compuestos orgánicos que contienen nitrógeno como (poli) amidas, durante el tratamiento térmico del gel [201]. En cualquier caso, los resultados obtenidos son muy semejantes a los descritos en la bibliografía [197], y en consecuencia, basándose en el termograma obtenido, se decidió establecer las temperaturas de 95 °C, 260 °C y 460 °C como las idóneas para el secado de cada capa depositada: como ya se ha indicado cada uno de estos tratamientos fue aplicado de manera consecutiva en las tres placas habilitadas y empleando un tiempo máximo de 1 minuto por placa, evitando así los fenómenos de aparición de grietas y defectos en las láminas depositadas. Por otro lado, además de las condiciones específicas de la deposición y de los tratamientos de secado óptimos, un parámetro importante en la preparación de láminas delgadas de BiFeO_3 por *spin-coating* es la elección del sustrato sobre el que depositar la disolución multimetálica precursora, ya que la interacción con éste puede originar orientación preferencial, tensiones o texturación. Es frecuente encontrar en la bibliografía el uso de sustratos como SiO_2 (100) [148], SrTiO_3 (111) [142, 149, 150], $\text{Pt}(111)/\text{TiN}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ (100) [151] o LaNiO_3 recubriendo sustratos de Si [152, 153], donde algunos de ellos favorecen el crecimiento epitaxial de las capas de BiFeO_3 . Sin embargo hay un sustrato concreto, el constituido por $\text{Pt}(111)/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ [144, 145], que se ha utilizado durante los últimos años con óptimos resultados tanto para la deposición de láminas uniformes y continuas, como para permitir llevar a cabo medidas de propiedades funcionales [144, 145]. En el presente trabajo de tesis se ha utilizado este sustrato conductor comercial para depositar las disoluciones multimetálicas basadas en BiFeO_3 y a la hora de depositar la lámina delgada sobre el Pt se ha dejado libre una zona de éste para que pueda servir como electrodo inferior y poder realizar así las medidas eléctricas pertinentes (Figura 5.12).

Figura 5.12.- Esquema que muestra la configuración de las capas depositadas en forma de lámina delgada (en rojo) dejando libre una zona del sustrato para que pueda servir como electrodo inferior.

Otro aspecto fundamental a la hora de depositar disoluciones acuosas es el tratamiento previo que debe recibir el sustrato para lograr que su superficie sea hidrofílica. Cuando se deposita una disolución acuosa sobre un sustrato, si éste no ha sido previamente tratado, la disolución se concentra en el punto en el que ha sido depositada sin distribuirse homogéneamente a lo largo de toda la superficie del mismo. Tal y como se ha comentado en la introducción de esta memoria, se conocen varios métodos para lograr que el sustrato presente una superficie hidrofílica antes de depositar la disolución acuosa. El método empleado durante este trabajo de tesis consiste en sumergir el sustrato en una disolución previamente preparada conocida comúnmente como disolución Piraña o SPM, (del inglés “Sulfuric acid Peroxide Mixture”). La disolución es una mezcla de H_2SO_4 y H_2O_2 en proporción 4:1 respectivamente, con la que se consigue generar grupos OH sobre la superficie del sustrato [144, 202, 203]. Tras llevar a cabo un proceso de optimización, se ha observado que los resultados más reproducibles se obtienen cuando se mantiene el sustrato sumergido en esta disolución durante 1 hora y 15 minutos, para finalmente neutralizarlo 30 minutos más en agua destilada.

Por último también es necesario tener en cuenta el número de capas a depositar sobre el sustrato. En líneas generales el espesor de la lámina es directamente proporcional a la concentración de la disolución multimetálica y al número de capas a depositar. En el presente trabajo de tesis, el número de deposiciones escogido no ha sido arbitrario. Se han llevado a cabo ensayos de 5 y de 8 deposiciones (5 y 8 capas) para cada composición atendiendo criterios previamente estudiados en la bibliografía que indicaban lo perjudicial que puede ser un número inferior de deposiciones, así como un

número excesivo de ellas. Pavlovic *et al.* [144] por ejemplo, evidencian que trabajar con sólo una o dos capas depositadas puede afectar fuertemente a la estabilización de la fase de BiFeO_3 , dando lugar a una gran cantidad de fases secundarias. Debido a la elevada relación superficie-volumen y la gran superficie expuesta de la geometría de la lámina, el óxido de bismuto, que como ya se ha comentado con anterioridad es un compuesto que presenta un punto de fusión relativamente bajo ($817\text{ }^\circ\text{C}$) y una elevada presión de vapor, puede liberarse fácilmente durante el tratamiento térmico final de cristalización. En consecuencia, se produciría una pérdida en la estequiometría por deficiencia de bismuto induciendo la formación de la fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ rica en hierro, cuya presencia puede influir en la respuesta multiferroica del material [144, 234]. Esta situación puede ser parcialmente modificada por la reducción de la superficie en relación al volumen, es decir, mediante el aumento de la cantidad de capas depositadas, y de hecho Pavlovic *et al.* también muestran cómo con este aumento las fases ricas en hierro van desapareciendo. Por el contrario, Tang *et al.* [143] indican que no se debe exceder mucho en el número de deposiciones, pues una mayor cantidad de capas también puede producir la aparición de micro-fisuras en las láminas, causadas por la tensión residual creada debido al desajuste de los coeficientes de expansión térmica entre capa y capa. Este desajuste es debido a que después de cada deposición se lleva a cabo un proceso de secado que hace que las capas inferiores vayan acumulando muchos tratamientos térmicos. El resultado es la aparición de fisuras o defectos en las láminas. Por todo esto se ha decidido realizar ensayos con un número de entre 5 y 8 capas depositadas, tanto para asegurar la estabilidad de la fase BiFeO_3 como para evitar la aparición de defectos en las láminas.

El proceso de obtención de las láminas delgadas termina con el tratamiento térmico de densificación y cristalización. La temperatura a la que se establece este tratamiento es el último de los parámetros importantes que se debe tener en cuenta. Pavlovic *et al.* [144] afirman que no se debe superar la temperatura de $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante la cristalización final de la lámina de BiFeO_3 , de lo contrario aparecerían fases secundarias ricas en hierro, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, y el BiFeO_3 podría incluso interaccionar con el Pt del sustrato. Es por esto que cada muestra se sometió a una temperatura de $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante una hora. La Figura 5.13 exhibe un diagrama de flujo que resume cada una de las etapas integrantes del proceso de obtención de láminas delgadas basadas en BiFeO_3 por *spin-coating*.

Figura 5.13.- Diagrama de flujo que resume el proceso de obtención de láminas delgadas basadas en BiFeO₃ por *spin-coating*, a partir de una disolución multimetálica.

Es conveniente añadir que una de las principales ventajas de la metodología de deposición sol-gel acuoso puesta en marcha en esta tesis es que permite obtener láminas homogéneas y uniformes a temperaturas relativamente bajas [198, 205]. Como por ejemplo los 600 °C aquí utilizados para consolidar las láminas de BiFeO₃ que claramente minimizan los problemas de volatilización anteriormente mencionados y la formación de fases secundarias indeseables.

5.6 Caracterización estructural y microestructural de las láminas delgadas obtenidas basadas en BiFeO₃.

Tal y como se ha indicado se prepararon láminas con las mismas composiciones que las muestras en volumen del capítulo 3. Concretamente, se prepararon láminas de BiFeO₃ dopado con un 12% en mol de Sm³⁺ (SmBFO), láminas de BiFeO₃ dopado con un 15% en mol de Nd³⁺ (NdBFO), con un 5% en mol de Ti⁴⁺ (TiBFO5), así como láminas de BiFeO₃ co-dopado simultáneamente con un 12% en mol de Sm³⁺ y un 5% en mol de

Ti^{4+} (SmTiBFO), y de BiFeO_3 co-dopado con un 15% en mol de Nd^{3+} y un 5% en mol de Ti^{4+} (NdTiBFO). A modo de referencia, se prepararon también láminas de BiFeO_3 sin dopar (BFO). Se prepararon láminas de 5 capas en primera instancia y de 8 capas en una segunda serie de experimentos.

5.6.1 Láminas obtenidas con 5 capas depositadas

En esta primera serie de experimentos se prepararon láminas con las composiciones mencionadas y estas adquieren la misma nomenclatura que la que se ha utilizado para las muestras en volumen pero añadiendo el número de capas depositadas al final: BFO_5 , SmBFO_5 , NdBFO_5 , TiBFO_5 , SmTiBFO_5 y NdTiBFO_5 . Su caracterización estructural y microestructural se llevó a cabo por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido de emisión de campo.

En líneas generales, la caracterización por difracción de rayos X en lámina es muy compleja dada la dificultad que entraña el trabajar con espesores tan pequeños, lo que da lugar a difractogramas con predominio de los máximos correspondientes al sustrato sobre los correspondientes al material de interés. La Figura 5.14 muestra los difractogramas de todas las composiciones preparadas con cinco capas tras el tratamiento térmico de cristalización a $600\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ h}$; como se aprecia, para todas las composiciones estudiadas se observan los máximos de difracción característicos de la fase romboédrica del BiFeO_3 (ICDD n° 071-2494), junto con el máximo del Pt del sustrato. Es más, tan solo en un caso se observa la posible presencia de fases secundarias, el caso de la lámina dopada únicamente con Ti^{4+} , TiBFO_5 (Figura 5.14d). Los máximos de estas fases aparecen con muy poca intensidad en el intervalo 2θ comprendido entre 25° y 30° y podrían atribuirse a la fase secundaria de tipo mullita.

Figura 5.14.- Difractogramas de rayos X correspondientes a la muestras de (a) BFO5, (b) SmBFO5, (c) NdBFO5, (d) TiBFO5, (e) SmTiBFO5 y (f) NdTiBFO5 (láminas tratadas a 600 °C/1 h).

Por otro lado, en los difractogramas de todas las composiciones dopadas y co-dopadas (Figura 5.14 b-f) sí que se registra un desplazamiento importante de los máximos del BiFeO_3 con respecto a los mismos máximos del material sin dopar (Figura 5.14 a), lo que indicaría una posible incorporación de los dopantes en su estructura cristalina. Para

ilustrar este desplazamiento, sobre los difractogramas obtenidos se han marcado los valores del espaciado entre planos de una misma familia correspondiente a cada máximo de difracción. Si se estudia por ejemplo el máximo que aparece a 32° , se observa un espaciado de $2.81 \text{ \AA}$ en el material sin dopar, mientras que en el material dopado con Ti^{4+} , Sm^{3+} y Nd^{3+} el espaciado correspondiente a ese mismo máximo es de $2.77 \text{ \AA}$, $2.79 \text{ \AA}$ y $2.76 \text{ \AA}$ respectivamente, así como de $2.77 \text{ \AA}$ en el material co-dopado con Sm^{3+} y Ti^{4+} y de $2.74 \text{ \AA}$ en el material co-dopado con Nd^{3+} y Ti^{4+} . Es decir, al igual que sucediera con los materiales en volumen, en las muestras laminares aquí preparadas el dopado del BiFeO_3 produce un desplazamiento sistemático de los máximos de difracción hacia mayores ángulos (menores distancias entre planos) indicando una incorporación más o menos efectiva de los dopantes en la red perovskita del BiFeO_3 . Por último, cabe destacar que la problemática experimental antes mencionada que va asociada a las medidas de difracción de rayos X en lámina (pobre relación señal-ruido) impide observar si se ha alcanzado el MPB en las composiciones que contienen Nd^{3+} , tal y como sí sucede en los materiales preparados en volumen (Capítulos 3 y 4).

En lo que a la microestructura de las láminas con cinco capas se refiere, ésta fue estudiada por microscopía electrónica de barrido. La Figura 5.15 muestra algunas de las micrografías FESEM correspondientes a varias de las láminas obtenidas tras depositar 5 capas de la disolución multimetálica correspondiente y, tal como se observa en estas imágenes de corte transversal, en todos los casos (i.e. independientemente de la composición específica de partida) se obtienen láminas delgadas, homogéneas en su espesor y distribuidas de manera uniforme a lo largo de todo el sustrato. Dicho de otro modo, controlando la formación y estabilidad de las disoluciones multimetálicas, su posterior deposición por un sencillo proceso de centrifugado (*spin-coating*) y su consolidación final a bajas temperaturas, estas imágenes confirman que, tal y como se pretendía, el método acuoso puesto en práctica en este trabajo de tesis permite la obtención de láminas delgadas y uniformes del material de interés sin necesidad de aportar elevadas cantidades de energía. En cuanto al espesor concreto de las láminas, éste se midió de manera orientativa sobre las propias imágenes FESEM, promediando varias medidas sobre distintas micrografías de distintas láminas de una misma composición (en torno a 10-12 micrografías por composición). Como se indica en la Figura 5.15b dicho espesor se encuentra en el entorno de los 220 nanómetros para las

láminas de la composición NdBFO5 (220 ± 20 nm), encontrándose espesores similares para el resto de composiciones obtenidas tras depositar y consolidar 5 capas de la disolución multimetálica correspondiente. En lo que a la homogeneidad microestructural de las láminas se refiere, las imágenes 5.15c y 5.15d se corresponden con muestras que se han inclinado ligeramente en el microscopio para poder observar la superficie de la lámina al tiempo que se mantiene una perspectiva de su corte transversal. Como se aprecia, dichas imágenes revelan la existencia de ciertos defectos en el plano superior de la lámina; defectos tales como pequeños aglomerados o islas del material depositado en la superficie, así como desniveles de altura (protuberancias) que en realidad son reflejo de una cierta falta de homogeneidad.

Figura 5.15.- Micrografías FESEM de algunas de las láminas obtenidas tras depositar 5 capas de la disolución multimetálica correspondiente (muestras consolidadas térmicamente a 600 °C/1 h). (a) Composición BFO5, (b) composición NdBFO5, (c) composición SmBFO5 y d) composición SmTiBFO5.

Estos defectos, esta falta de homogeneidad, se hace todavía más evidente cuando se toman micrografías directamente de la superficie, como las que se muestran en la Figura 5.16 correspondientes a la superficie de varias de las láminas obtenidas por deposición de cinco capas. Así en la Figura 5.16a, que en concreto corresponde a la lámina consolidada de la composición NdTiBFO5, se observa la presencia de una elevada

porosidad que se distribuye prácticamente a lo largo de toda la superficie de la lámina. En la imagen de la Figura 5.16b correspondiente a la lámina de BFO5, se observa además como los granos parecen estar separados por una especie de canales (en algunas zonas interconectados) y con un espesor claramente superior al esperado para un borde de grano. Estos canales se ponen todavía más de manifiesto al tomar micrografías con mayor magnificación, como la que se muestra en la Figura 5.16c correspondiente a la lámina de SmBFO5. Dicha imagen confirma la existencia de una red de canales entre los granos, canales de un espesor considerable en relación al tamaño de los granos, lo que indicaría que a pesar del aspecto uniforme y de la aparente consistencia que inicialmente mostraban las imágenes del corte transversal de las láminas, éstas todavía no han alcanzado una completa densificación.

Figura 5.16.- Micrografías FESEM de la superficie de algunas de las láminas obtenidas depositando 5 capas de la disolución multimetálica correspondiente (muestras consolidadas a 600 °C/1h). De izquierda a derecha, (a) composición NdTiBFO5, (b) composición BFO5 y (c) composición SmBFO5.

Como se ha indicado, estos canales y defectos, esta falta en definitiva de densidad observada en la superficie de las láminas se encontró para todas las muestras obtenidas con 5 capas, es decir, independientemente de la composición específica de la lámina de BiFeO_3 , lo que claramente indica que la falta de densidad está más bien asociada con el número de capas depositadas: sin duda alguna estamos tratando todavía con un número bajo de deposiciones, lo que nos llevó a los experimentos con 8 capas.

5.6.2 Láminas obtenidas con 8 capas depositadas

Se prepararon las mismas composiciones que en la serie anterior y éstas adquieren la misma nomenclatura indicando el número de deposiciones al final: BFO8, SmBFO8, NdBFO8, TiBFO8, SmTiBFO8 y NdTiBFO8. Tal y como se procedió con las láminas formadas con cinco capas, se llevó a cabo una caracterización estructural y microestructural por difracción de rayos X y FESEM de estas láminas que contienen ocho capas.

En primera instancia los difractogramas de rayos X no presentaron diferencias entre las láminas de cinco y ocho capas (por esta razón no se muestran aquí): en todas las composiciones se detectó la existencia de máximos de difracción característicos de la fase romboédrica del BiFeO₃ (ICDD nº 071-2494) como única fase presente en el material (máximos desplazados hacia ángulos mayores como consecuencia del dopado). La única diferencia con las láminas de 5 capas correspondería por tanto al caso de la lámina dopada únicamente con Ti⁴⁺, TiBFO8, en la que ya no se observó la presencia de fases secundarias; en realidad esto está en consonancia con el mencionado trabajo de Pavlovic *et al.* [144] en el que observan cómo estas fases características del BiFeO₃ desaparecen aumentando el número de capas. Por otro lado, al igual que sucediera con las medidas de las láminas de 5 capas, la caracterización DRX estándar tampoco permitió observar si en estas láminas de 8 capas se alcanza el MPB en las composiciones con Nd³⁺. Sin embargo, en esta ocasión se llevó a cabo una caracterización estructural más precisa utilizando la técnica de difracción de rayos X en ángulo de incidencia rasante. Concretamente se llevaron a cabo medidas con distintos ángulos de incidencia: 0.3°, 0.5°, 0.7° y 1°, lo que permite llevar a cabo análisis desde prácticamente la superficie de la lámina (con un ángulo de incidencia de 0.3°) e ir aumentando la penetración con el ángulo de incidencia (hasta 1°). Las Figuras 5.17a y 5.17b muestran el estudio llevado a cabo a todos los ángulos de incidencia mencionados en la lámina de SmTiBFO8 y en la de NdTiBFO8, respectivamente. En ambos difractogramas se ha seleccionado el intervalo 2 θ comprendido entre 45° y 48° para observar la evolución que experimenta el máximo correspondiente al BiFeO₃ que aparece en torno a 46° con el ángulo de incidencia utilizado, y para confirmar también si

aparece el máximo correspondiente a la fase Pbam observado en esa región del difractograma en las muestras en volumen.

Figura 5.17.- Difractograma de rayos X en el rango 2θ comprendido entre 45° y 48° correspondientes a las láminas (a) SmTiBFO8 y (b) NdTiBFO8, realizados con distintos ángulos de incidencia rasante.

En esta figura se observa claramente cómo según aumenta el ángulo de incidencia en ambos difractogramas se consigue mayor número de cuentas como consecuencia de una mayor penetración en la lámina, lo que se traduce en un aumento en la intensidad del máximo de BiFeO₃ que aparece en torno a 46°. Igualmente se observa cómo para el menor ángulo de incidencia 0.3°, el análisis es tan superficial que la intensidad que alcanza dicho máximo es muy pequeña, prácticamente inapreciable para la muestra SmTiBFO8. No obstante, es en lo referente al estudio del MPB donde se observa el dato más relevante. El difractograma correspondiente a la lámina dopada con Sm³⁺ y Ti⁴⁺ (Figura 5.17a) muestra un único máximo de difracción correspondiente a la fase romboédrica R3c del BiFeO₃ para todos los ángulos de incidencia, mientras que el difractograma correspondiente a la lámina dopada con Nd³⁺ y Ti⁴⁺ (Figura 5.17b) muestra una importante diferencia: mientras que para ángulos de incidencia entre 1° y 0.5° se detecta una situación muy parecida a la observada en la lámina de SmTiBFO8 (un único máximo correspondiente a la fase romboédrica R3c del BiFeO₃) cuando se reduce el ángulo de incidencia a 0.3° aparece un nuevo máximo de difracción. Este máximo encontrado es el que corresponde a la fase Pbam del BiFeO₃ (señalado con una flecha de color rojo en la figura) y por tanto indicaría que efectivamente se ha alcanzado el MPB, aunque solo en la superficie de las láminas. En el interior de la lámina por tanto tan solo se tiene una única fase del BiFeO₃, la R3c, y no estaríamos en el MPB, lo que puede deberse a la tensión producida entre el sustrato y la lámina y a fenómenos de compresión-expansión en dicha interfase durante el tratamiento de cristalización, que bloquearían de alguna forma la cristalización de la fase Pbam. Finalmente, el análisis por DRX en ángulo rasante también nos permitió evaluar la distorsión romboédrica de la fase R3c del BiFeO₃ obtenida en estas láminas de 8 capas dopadas con samario y neodimio (tal y como viéramos al analizar las muestras en volumen, el dopado conduce a una disminución de dicha distorsión romboédrica). Así, en la Figura 5.18 se muestran los difractogramas observados entre $2\theta = 31^\circ$ y $2\theta = 34^\circ$ para las láminas de TiBFO8, SmTiBFO8 y NdTiBFO8 registrados con un ángulo rasante de 1°. Su deconvolución a los dos máximos típicos de la fase R3c permite apreciar que la disminución de la distorsión romboédrica es menos aparente en la lámina dopada con Sm³⁺ (mayor diferencia entre los máximos), lo que tendrá su repercusión en la respuesta funcional de estos materiales (como ya vimos de hecho en el caso de las muestras en volumen).

Figura 5.18.- Difractogramas de rayos X observados entre $2\theta = 31^\circ$ y $2\theta = 34^\circ$ para las láminas de (a) TiBFO8, (b) SmTiBFO8 y (c) NdTiBFO8, registrados con un ángulo rasante de 1° que muestran la deconvolución a los dos máximos correspondientes a la fase R3c que aparecen a esos ángulos.

En lo que a la microestructura de las láminas con ocho capas se refiere, ésta se analizó igualmente por microscopía electrónica de barrido. Las micrografías de la Figura 5.19 confirman que, tal y como sucedía en las láminas de cinco capas, después de mezclar las disoluciones monometálicas para obtener las correspondientes disoluciones multimetálicas, después de depositar éstas mediante *spin-coating* a 3000 rpm durante 30 segundos y después de llevar a cabo el consiguiente proceso de consolidación ($600^\circ\text{C}/1\text{ h}$), se obtienen nuevamente láminas delgadas, uniformes y que se distribuyen de manera continua a lo largo de todo el sustrato. Pero es más en este caso, cuando se toman micrografías de las láminas con cierta inclinación tal y como hiciéramos con las láminas de 5 capas, ya no se observa en ningún momento la presencia de aquellos defectos tipo islas de material depositado y/o desniveles o protuberancias (compárense las imágenes de la Figura 5.19 con las de las Figuras 5.15c y 5.15d).

Figura 5.19.- Micrografías FESEM de algunas de las láminas obtenidas tras depositar 8 capas de la disolución multimetálica correspondiente (consolidadas a 600 °C/1 h). (a) Composición NdTiBFO8, (b) composición BFO8 y (c) composición SmBFO8.

De hecho, cuando se estudia la superficie de estas láminas de ocho capas se observa que efectivamente se ha logrado obtener una mayor homogeneidad y una mayor densificación. La Figura 5.20 muestra dos micrografías de la superficie de dos láminas de la misma composición pero con distinto número de capas. La Figura 5.20a muestra la superficie de la lámina SmTiBFO5 y la Figura 5.20b la superficie de la lámina SmTiBFO8. Se observa claramente como la lámina de ocho capas presenta mucha menor porosidad y en definitiva una mayor densificación que la de cinco capas.

Figura 5.20.- Micrografías FESEM de la superficie de las láminas de composición SmTiBFO obtenidas tras depositar (a) 5 capas u (b) 8 capas de la disolución multimetálica correspondiente (muestras consolidadas a 600 °C/1 h).

Para continuar con la caracterización microestructural de las láminas de 8 capas, la Figura 5.21 muestra las micrografías del corte transversal y de la superficie de las láminas de 8 capas correspondientes a todas las composiciones que no contienen Ti^{4+} .

Figura 5.21.- Micrografías FESEM del (a, c, e) corte transversal y de (b, d, f) la superficie de las láminas de BFO8, SmBFO8 y NdBFO8 respectivamente. El espesor de cada lámina ha sido reflejado en las micrografías del corte transversal.

Nuevamente las imágenes confirman un aumento de la densidad para todas las muestras y en ningún caso se detecta ya la presencia de aquellos canales interconectados que se observaban en las láminas de cinco capas (Figura 5.16). Además, si se estudian los espesores obtenidos, aunque los valores una vez más son meramente orientativos, sí que parece que han aumentado ligeramente con respecto a los 220 nanómetros iniciales que se observaron en las láminas de cinco capas. En principio esta tendencia es algo esperado ya que se está añadiendo mayor cantidad de material; sin embargo, el hecho de que el aumento de espesor observado no sea directamente proporcional a la cantidad de

material añadido, confirma que se estarían rellenando los poros/huecos/canales que de otra forma se producen cuando las láminas se preparan a partir de un menor número de capas. En otras palabras, el aumento en el número de capas no estaría contribuyendo tanto a aumentar el espesor de las láminas como a densificar el material [235].

La Figura 5.22 por otro lado muestra las micrografías del corte y de la superficie de todas las láminas de ocho capas que contienen Ti⁴⁺.

Figura 5.22.- Micrografías FESEM del (a, c, e) corte transversal y de (b, d, f) la superficie de las láminas de TiBFO8, SmTiBFO8 y NdTiBFO8 respectivamente. El espesor de cada lámina ha sido reflejado en las micrografías del corte transversal.

Como se observa no hay grandes diferencias en las láminas de ocho capas que contienen Ti⁴⁺ con respecto a las que no contienen este dopante: ausencia de poros, defectos, canales, etc., y los espesores obtenidos también son del orden de los observados en las muestras sin titanio, indicando de nuevo que tanto la densificación como el espesor final de las láminas de BiFeO₃ están más relacionados con el aumento en el número de capas que con la composición específica de las láminas.

Por otro lado, todas las láminas de las composiciones preparadas con ocho capas revelan un tamaño de grano medio claramente inferior a los 100 nm (Figuras 5.21 y 5.22). Dicho de otro modo, independientemente de si la lámina contiene o no contiene titanio en su formulación (el análisis por EDS mostrado en la Figura 5.23 confirma dicha presencia/ausencia de Ti de las láminas consolidadas) en ningún momento llega a observarse aquella micro- nanoestructura característica que tan solo se observaba en las muestras en volumen cuando el material se dopaba con titanio (capítulo 3). Fundamentalmente esto puede deberse al proceso de síntesis de las láminas y a las bajas temperaturas aplicadas para consolidarlas, esos 600 °C durante 1 hora que hacen que la presencia de titanio no sea tan necesaria para obtener una nanoestructura con tamaños de grano en el entorno de la longitud de onda del spin cicloide (64 nm), lo que una vez más ha de tener su repercusión en la respuesta funcional de éstas muestras. Eso sí, la presencia o ausencia de titanio todavía puede tener un efecto diferenciador sobre la conductividad de las muestras: cabe esperar que en las láminas que contienen titanio, éste se halle segregado en los bordes de grano (dada su baja disolución sólida en el BiFeO_3), donde actuaría como una barrera resistiva para dar lugar a un material menos conductor. Esta situación se ha de confirmar con la caracterización funcional que se presenta en el siguiente y último capítulo de esta memoria de tesis.

Figura 5.23.- Análisis EDS realizados sobre la lámina de (a) SmBFO8 tratada a 600 °C durante una hora y (b) SmTiBFO8 tratada con las mismas condiciones. En el interior de cada figura se muestra el lugar de la lámina sobre el que se realizó el análisis.

5.7 Conclusiones

Se ha empleado un método acuoso para la obtención de láminas delgadas basadas en el sistema BiFeO_3 , evitando así el empleo de tecnologías sofisticadas para la obtención de láminas delgadas que requieren presiones de alto vacío y altas temperaturas. En concreto, las láminas obtenidas se han preparado a partir de un método de deposición en disolución, conocido como sol-gel + *spin-coating*, que consta de dos etapas, la primera de ellas destinada a la preparación de las disoluciones precursoras, y la segunda a la deposición de éstas sobre el sustrato para dar lugar a la obtención de la lámina tras un tratamiento térmico a una temperatura relativamente baja. Además, haciendo hincapié en la sostenibilidad del proceso, se ha desarrollado un proceso innovador para la primera etapa del método que consiste en disolver los precursores metálicos en medio acuoso, evitando así la toxicidad de los disolventes orgánicos que típicamente se utilizan en un proceso sol-gel convencional. De manera específica, el proceso sol-gel acuoso se utilizó para disolver individualmente los precursores de Bi^{3+} , Fe^{3+} , RE^{3+} ($\text{RE} = \text{Sm}$ o Nd) y Ti^{4+} , empleando para ello agentes quelantes como ácido cítrico, derivados cítricos o peroxocitratos, que dan lugar a complejos estables y solubles en agua. A continuación, se combinaron las disoluciones monometálicas para obtener las disoluciones multimetálicas precursoras, que fueron depositadas sobre el sustrato mediante *spin-coating* en la segunda etapa del método. El método concluye con una serie de tratamientos de secado posteriores para eliminar los componentes orgánicos residuales, seguidos de un tratamiento final de cristalización y densificación a una temperatura de 600 °C durante una hora para obtener las láminas consolidadas.

Las técnicas de caracterización estructural y microestructural utilizadas evidencian la falta de homogeneidad y una pobre densificación entre las láminas de distinta composición formadas con cinco capas. Se han observado defectos superficiales y fases secundarias en las láminas de algunas composiciones. Estos inconvenientes han sido corregidos en las láminas formadas con ocho capas, en las que se ha observado mayor homogeneidad entre distintas composiciones, una total ausencia de fases secundarias, así como un aumento de la densificación de las mismas.

Capítulo 6

CARACTERIZACIÓN DE LA RESPUESTA MULTIFERROICA DE LAS LÁMINAS DELGADAS BASADAS EN BiFeO_3

Los resultados del capítulo anterior indicaban que las láminas obtenidas por deposición de 5 capas presentaban mayor número de defectos, menor homogeneidad y menor densificación, razón por la cual la caracterización funcional que se presenta a continuación se refiera únicamente a las láminas obtenidas por deposición de 8 capas.

6.1 Medidas eléctricas de las láminas

6.1.1 Introducción

El interés en la utilización de láminas delgadas ferroeléctricas para su aplicación en memorias de datos de acceso aleatorio no volátiles reside en la habilidad de estos materiales para conmutar la polarización entre dos estados estables [236, 237]. Esta conmutación de los dominios se logra por aplicación de un campo eléctrico sobre la muestra, midiéndose la corriente o la carga expulsada [238], y obteniéndose el correspondiente ciclo de histéresis que es la característica más importante de los materiales ferroeléctricos [239]. De este ciclo se obtiene información relevante de la polarización ferroeléctrica y de su conmutación, extrayéndose parámetros tales como la polarización a saturación (P_s), la polarización remanente (P_r) o el campo coercitivo (E_c) [240]. Esta información es muy útil para conocer las posibilidades de la lámina delgada ferroeléctrica para su uso en dispositivos prácticos. Así pues, la caracterización eléctrica de las láminas obtenidas con ocho capas en este trabajo se ha centrado en el trazado de los ciclos de histéresis mediante la medida de los ciclos de corriente de conmutación.

6.1.2 Procedimiento experimental

6.1.2.1 Equipo de medida

Para la realización de estas medidas se ha utilizado una instalación de medición de ciclos de histéresis que mide la densidad de corriente de conmutación y posteriormente calcula el ciclo de polarización mediante integración numérica de la corriente. Esta instalación consta de instrumentación electrónica convencional con interfaz estándar

GPIB IEEE 488 para su conexión al ordenador y el paquete de programación gráfica comercial LabVIEW 8.25. Concretamente, la instrumentación electrónica que se menciona la conforman un osciloscopio digital Tektronic TDS 520, un generador programable de pulsos y funciones HP 8116 A y un amplificador de corriente/voltaje Keithley K428, conectados a través de la interfaz GPIB IEEE488 a un ordenador tal y como se muestra en la Figura 6.1. Completan el hardware de la instalación el portamuestras y los circuitos de conexión.

Figura 6.1.- Esquema general de la instalación del equipo de medida de ciclos de histéresis ferroeléctricos. Figura adaptada de la ref. [238].

Cuando se llevan a cabo medidas en láminas delgadas, la amplitud del voltaje aplicado ha de ser baja. En el dispositivo experimental utilizado el voltaje máximo es de 10 V, por lo que cuando es necesario aumentar el voltaje se añade al circuito un amplificador de voltaje de banda ancha TABOR. El amplificador de corriente convierte la corriente en voltaje que es medida en el osciloscopio. A modo de resumen, el generador aplica un voltaje (campo eléctrico) a la muestra, la cual emite una señal en forma de corriente eléctrica que es amplificada en el amplificador y transformada en un voltaje que el osciloscopio es capaz de medir. Este tipo de voltaje se denomina voltaje en masa virtual. La Figura 6.2 muestra el esquema de todo el dispositivo experimental conectado para medir los ciclos de densidad de corriente y los ciclos de histéresis.

Figura 6.2.- Esquema del dispositivo experimental para medir los ciclos de densidad de corriente. Figura adaptada de la ref. [238].

En la fotografía de la Figura 6.3 se observan cada uno de los dispositivos que conforman la instalación. Se identifican de derecha a izquierda: la celda o portamuestras, provista de un microscopio USB para facilitar la visualización de la muestra y de los electrodos preparados para hacer el contacto mediante el micromanipulador; la pantalla de ordenador que muestra la imagen proveniente de la cámara; el puente de medidas, situado bajo la pantalla de ordenador, para medir la capacidad y las pérdidas dieléctricas de cada electrodo depositado; el generador de voltaje situado bajo el puente de medidas y el amplificador de voltaje bajo el generador; el osciloscopio, sobre el que se sitúa el amplificador de corriente; y por último el ordenador donde se procesan los resultados.

Figura 6.3.- Dispositivos que conforman la instalación empleada en las medidas eléctricas de las láminas delgadas basadas en BiFeO_3 .

La incertidumbre en las mediciones con esta instalación se ha estimado mediante el método propuesto por Ramos [216]. Para la medida de los ciclos de histéresis hay que tener en cuenta las desviaciones estándar al medir los voltajes con el osciloscopio, las desviaciones estándar al medir las corrientes con el amplificador y la desviación estándar al medir la superficie del electrodo, por lo que se han estimado que nuestras incertidumbres son aproximadamente de 6% para Pr y Ec .

6.1.2.2 Procedimiento de medida

El proceso completo para llevar a cabo medidas del ciclo de histéresis y de corriente de conmutación en láminas delgadas tiene lugar en tres etapas: deposición de los electrodos sobre la superficie de la muestra, *mapping* de los electrodos mediante la medida de la capacidad eléctrica y pérdidas dieléctricas en cada uno de ellos y medida del ciclo de histéresis y del ciclo de corriente de conmutación. Los electrodos se depositaron por *sputtering* empleando un *target* de oro y colocando una máscara de sombra con orificios de 100 μm de diámetro sobre la lámina muestra. Depositados los electrodos, se midieron sus diámetros con precisión empleando una lupa (Figura 6.4a) provista de un dispositivo capaz de medir longitudes en μm , para a continuación calcular su área; este dato es necesario para normalizar los valores de polarización que se obtengan en la medida de los ciclos de histéresis. La Figura 6.4b exhibe una imagen tomada a través de la lupa de uno de los electrodos depositados mientras se medía su diámetro.

Figura 6.4.- (a) Lupa con dispositivo integrado que permite medir el diámetro de (b) los electrodos depositados. La flecha de color rojo de la primera imagen señala la lámina delgada y la flecha de la segunda imagen señala uno de los electrodos (circulares) depositados por *sputtering*.

La segunda etapa comprende la medida de la capacidad eléctrica y de las pérdidas dieléctricas de cada electrodo depositado (uno a uno) con la intención de averiguar si estos están en corto o si almacenan la suficiente carga como para poder realizar la medida del ciclo de histéresis sobre el mismo. Esta etapa es conocida como *mapping* o “mapeo” de los electrodos. Para ello, la lámina delgada se introduce en la celda o portamuestras y se hace contacto por un lado en la zona del sustrato de platino que se dejó libre de lámina durante la preparación de la misma (electrodo inferior), y por otro lado en cada uno de los electrodos depositados (electrodo superior) tal y como refleja la Figura 6.5.

Figura 6.5.- Esquema del proceso de *mapping* de los electrodos depositados donde se va midiendo la capacidad y las pérdidas de cada electrodo uno a uno.

Para obtener el valor de la capacidad eléctrica de cada electrodo y el valor de las pérdidas se emplea un puente de medidas desde el que se hace contacto en cada electrodo y si la capacidad medida está en torno a 100-600 pF con pérdidas en torno a 0.01-0.3 se considera el electrodo apto para medir. La Figura 6.6a muestra la celda en la que se introduce la lámina para la realización del *mapping* bajo la lupa que permite observar los electrodos con facilidad. La Figura 6.6b muestra la lámina en el interior de la celda y se observa como se hace contacto en el electrodo inferior (zona del sustrato que se dejó intencionadamente libre de lámina), y en uno de los electrodos superiores depositados por *sputtering*. Una vez se ha medido la capacidad y las pérdidas de un electrodo, se mide el inmediatamente contiguo hasta haber medido todos los electrodos depositados sobre la superficie de la lámina muestra. Por último, la Figura 6.6c muestra el valor de la capacidad y las pérdidas de uno de los electrodos medidos; tal y como se

aprecia, los más de 300 pF de capacidad y las pérdidas en torno a 0.06 indican que el electrodo en cuestión es apto para medir el ciclo de histéresis.

Figura 6.6.- (a) Portamuestras en el que se introduce la lámina para realizar el *mapping* de los electrodos. Éste se sitúa bajo la lupa para facilitar la visualización de los electrodos depositados. (b) Lámina depositada en el portamuestras. Las flechas de color rojo señalan el contacto en el electrodo inferior y en el electrodo superior que se estuviera midiendo en ese momento. (c) Puente de medidas para medir la capacidad eléctrica y las pérdidas de cada electrodo depositado por *sputtering*.

A modo de ejemplo, la Figura 6.7 exhibe los resultados del *mapping* llevado a cabo en la muestra de SmTiBFO_8 . Se observa como algunos de los puntos estaban en corto (señalados en amarillo) pero sin embargo, los puntos señalados en rojo han dado valores de capacidad eléctrica y pérdidas idóneos convirtiéndolos en aptos para llevar a cabo la medida del ciclo de histéresis.

Figura 6.7.- Mapping de los electrodos llevado a cabo en la lámina de SmTiBFO8. Se ha reflejado sobre cada electrodos su valor de capacidad y/o resistencia y se han señalado en rojo los electrodos que han resultado aptos para la medida de los ciclos de histéresis.

Terminadas las medidas de las capacidades eléctricas y de las pérdidas de cada electrodos de todas las láminas, se dio paso a la última de las etapas del proceso, la medida de los ciclos de histéresis y de las corrientes de conmutación en aquellos electrodos catalogados ya como aptos. Para realizar estas medidas se coloca la muestra en su correspondiente portamuestras y se hace contacto por un lado en la zona de sustrato libre de lámina, es decir en el electrodos inferior, y por otro lado en el electrodos que ha dado valores aptos de capacidad eléctrica y pérdidas. La Figura 6.8a muestra el portamuestras utilizado y la Figura 6.8b muestra la lámina en su interior donde ya se ha

establecido el contacto entre ambos electrodos. La flecha de color rojo facilita la visualización del hilo empleado para hacer contacto con el electrodo superior.

Figura 6.8.- (a) Portamuestras para la medida del ciclo de histéresis y del ciclo de corriente de conmutación y (b) lámina en su interior. La flecha de color rojo señala el hilo utilizado para hacer contacto con el electrodo sobre el que se va a realizar la medida.

Como ya se ha comentado en la descripción del equipo de medida, el microscopio USB situado en la parte superior del portamuestras permite visualizar con comodidad los electrodos en una pantalla. De esta manera se puede hacer contacto con el hilo en los electrodos catalogados como aptos para la medida. La Figura 6.9 exhibe una imagen tomada de la pantalla que refleja lo que graba la cámara. En ella se aprecia una de las láminas con los electrodos depositados y el hilo haciendo contacto en uno de ellos.

Figura 6.9.- Lámina con electrodos de oro depositados y el hilo haciendo contacto en uno de ellos. Las flechas azul y verde señalan la lámina y uno de los electrodos depositados, respectivamente.

Una vez se ha montado la muestra en el interior de la celda con el hilo haciendo contacto en el electrodo que se vaya a medir, se procede a llevar a cabo la medida a 1 KHz de frecuencia. Con el objeto de evitar una ruptura prematura de los electrodos, se realiza un acondicionamiento eléctrico mediante la aplicación de trenes de ondas sinusoidales de 1 KHz de frecuencia incrementándose paulatinamente la amplitud de la señal 0.01 V. El acondicionamiento se realiza hasta alcanzar la amplitud deseada para trazar el ciclo de histéresis. Se aplica entonces la amplitud máxima de voltaje alcanzado en el acondicionamiento y a continuación se mide el ciclo a este mismo voltaje a temperatura ambiente. Lo que se espera es obtener un primer ciclo de corriente de conmutación con elevada contribución lineal en el que no se observe aún la conmutación debido a la baja amplitud (4 V). La Figura 6.10 refleja este ciclo en el osciloscopio (señalado con flecha de color rojo) y el mismo en el programa de ordenador (señalado con flecha de color verde).

Figura 6.10.- Ciclo de corriente de conmutación obtenido a 4 V en el osciloscopio (señalado con flecha de color rojo) y el mismo ciclo en el programa de ordenador (señalado con flecha de color verde). El ciclo aún no refleja la conmutación.

A partir de aquí, se va aumentando el voltaje cada 1 V tanto para polarizar la muestra como para realizar la medida, y es de esperar que antes de que se produzca la rotura del electrodo, el aumento del voltaje permita observar la conmutación en el ciclo. Cuando

este procedimiento fue llevado a cabo a temperatura ambiente no se obtuvo una respuesta positiva en ninguna de las muestras ensayadas, lo cual es debido a que la elevada corriente de fuga que presentan estos materiales basados en BiFeO_3 enmascara la componente ferroeléctrica que se pretende medir. La Figura 6.11 exhibe a modo de ejemplo esta corriente de fuga observada a 5 V en la muestra de SmTiBFO8 .

Figura 6.11.- Corriente de fuga en el ciclo de histéresis de la lámina de la composición SmTiBFO8 medido a 5 V a temperatura ambiente.

Por esta razón, es necesario realizar la medida a baja temperatura, concretamente en torno a 140 K. Al bajar la temperatura la cinética de los mecanismos de transporte de carga se ve muy reducida, lo que permite controlar la respuesta de fuga, evitar la ruptura del electrodo y medir la respuesta ferroeléctrica [241]. Para conseguir esta temperatura se introduce Nitrógeno líquido en el sistema y una vez ésta ha sido alcanzada se comienza a medir de nuevo desde 4 V y se va aumentando el voltaje (previo acondicionamiento) cada 1 V hasta que el electrodo rompe. Como se ha comentado, a esta temperatura ya se consigue evitar las corrientes de fuga y a medida que se va aumentando el voltaje el ciclo empieza a mostrar la contribución de la conmutación. A modo de ejemplo, la Figura 6.12a muestra el ciclo correspondiente a la lámina de la composición NdTiBFO8 al aplicar un voltaje de 16 V, observándose claramente su conmutación (señalada en la figura con flechas). La Figura 6.12b exhibe el ciclo que se obtuvo cuando se medía a 19 V en la misma muestra. En este caso, se ve cómo la conmutación ha aumentado con el aumento del voltaje; de nuevo, la conmutación ha sido señalada con flechas para facilitar su visualización.

Figura 6.12.- Ciclo de corriente de conmutación observado durante la medida de la muestra NdTiBFO8 a (a) 16 V y a (b) 19 V. Las flechas señalan la contribución de la conmutación.

6.1.3 Ciclos de histéresis y ciclos de corriente de conmutación

A la temperatura de 140 K las láminas que dieron lugar a una respuesta eléctrica medible fueron las de SmBFO8, NdBFO8, TiBFO8, NdTiBFO8 y SmTiBFO8. La lámina formada por ocho capas de BiFeO₃ sin dopar no pudo ser medida dado que todos los electrodos resultaron estar en corto durante el *mapping* de la muestra, por lo que ningún punto fue considerado apto para la medida del ciclo de histéresis; en realidad esto está en clara consonancia con los resultados observados en las muestras en volumen, donde se observó cómo el BiFeO₃ sin dopar presenta una conductividad muy elevada. En cuanto a las láminas de BiFeO₃ dopado, dentro de éstas también se encontraron importantes diferencias. Una primera diferencia la encontramos en la presencia/ausencia de titanio: las láminas que no contenían Ti⁴⁺ o bien no dieron señal ferroeléctrica o bien ésta fue muy pobre. Por ejemplo, en la lámina formada por ocho capas de BiFeO₃ dopado con un 12% de Sm³⁺ (SmBFO8) se encontraron tan solo dos puntos aptos para la medida, en los que la capacidad eléctrica estaba en 133 pF y 125 pF con pérdidas de 0.09 y 0.10, respectivamente. La medida realizada sobre ambos puntos dio lugar a un ciclo experimental como el que se muestra en la Figura 6.13, donde la contribución lineal ocupa el ciclo completo. Tal y como se aprecia en la figura, al restar la contribución lineal se deja en evidencia la ausencia de la contribución ferroeléctrica. Durante la medida, el máximo voltaje permitido antes de que se produjera la ruptura del

electrodo fue de 9 V. Como se acaba de comentar, el ciclo experimental incluye una componente lineal del material relacionada con la conductividad y una componente de conmutación relacionada con el comportamiento ferroeléctrico. Para el tratamiento de estos datos, se realizan una serie de cálculos sobre los ciclos experimentales [240] que eventualmente permiten eliminar la contribución de la corriente lineal.

Figura. 6.13.- Ciclo de histéresis experimental (en negro) de la lámina de composición SmBFO8 , ciclo calculado (en rojo) y contribución ferroeléctrica (en azul) una vez restada la contribución lineal. La medida se ha llevado a 133 K y 1 KHz de frecuencia.

Por su parte la muestra que contiene un 15% de Nd^{3+} pero sin titanio en su composición (NdBFO8) sí presentó señal ferroeléctrica, aunque en cualquier caso la respuesta obtenida resultó muy débil. En este caso se encontraron más electrodos aptos para medir, con capacidades de entre 100 y 200 pF y pérdidas entre 0.1 y 0.5, y se alcanzó un máximo de 10 V antes de la ruptura del electrodo. El ciclo de histéresis obtenido (Figura 6.14a) después de restar la contribución lineal revela una muy baja polarización remanente de $3.28 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, una idéntica polarización de saturación y un campo coercitivo de 337.08 kV/cm. El ciclo de corriente de conmutación (Figura 6.14b) revela que tan solo se ha dado una pequeña conmutación de dominios, sin embargo el valor de la polarización remanente y de la polarización de saturación es idéntico en esta muestra, lo que indica alta remanencia de la polarización conmutada. Es decir, hay muy poco

volumen activo, pues la polarización remanente es tan solo de $3.28 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, pero a pesar de haber un volumen ferroeléctrico muy pequeño todo él está conmutando y los dominios permanecen igual de polarizados al retirar el campo.

Figura 6.14.- (a) Ciclo de histéresis experimental (en negro) para la lámina de composición NdBFO8, ciclo calculado (en rojo) y contribución ferroeléctrica (en azul) una vez restada la contribución lineal y (b) ciclo de corriente de conmutación experimental (en negro) y contribución ferroeléctrica (en rojo) para la misma muestra. La medida se ha llevado a 134 K y 1 KHz de frecuencia.

Pero tal y como se mencionaba, las láminas que sí contienen titanio en su formulación dieron lugar a un resultado muy diferente, obteniéndose una componente ferroeléctrica mucho mayor. En todos estos casos durante el *mapping* fueron muchos los puntos localizados con capacidades eléctricas que oscilaban entre 100 y 600 pF con pérdidas de entre 0.01 y 0.5. Una vez más esta diferencia se puede atribuir a la mayor conductividad de las muestras sin titanio. Por un lado en las muestras en volumen ya se observó que el dopado con Ti^{4+} reduce considerablemente la conductividad de material debido a la peculiar micro- nanoestructura que éste genera en el seno del material (Capítulo 3). En las láminas por su parte no se observa dicha micro- nanoestructura, ya que tal y como se ha visto en el capítulo anterior, con o sin titanio todos los granos son nanométricos; sin embargo la baja solubilidad de este dopante en la estructura perovskita hace que en aquellas composiciones con titanio, éste permanezca segregado en los bordes de grano donde actuará como una barrera resistiva dando lugar a un material menos conductor y a la postre con mejores propiedades ferroeléctricas. Así por ejemplo, en la lámina de ocho capas de BiFeO_3 dopado con un 5% de Ti^{4+} , se observó un ciclo ferroeléctrico (una vez restada la contribución lineal) que proporciona una polarización remanente de $14.59 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, una polarización de saturación muy parecida de $14.88 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y un campo coercitivo de $225.73 \text{ kV}/\text{cm}$ (Figura 6.15a). El voltaje máximo permitido hasta que se produjo la ruptura del electrodo fue de 7 V. El ciclo de corriente de conmutación obtenido en esta muestra cuando se resta la contribución lineal revela una notable conmutación de los dominios (Figura 6.15b). En cuanto a las láminas co-dopadas simultáneamente con Ti^{4+} y con el catión de tierra rara (Sm^{3+} o Nd^{3+}), éstas también proporcionaron una señal ferroeléctrica muy interesante aunque con diferencias con respecto a la muestra solo dopada con Ti^{4+} . Por un lado la lámina que contiene Nd^{3+} y Ti^{4+} , composición NdTiBFO_8 , proporcionó un ciclo de histéresis con una polarización remanente de $12.31 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ muy semejante a la lámina TiBFO_8 , aunque con un campo coercitivo mucho mayor, concretamente de $592.50 \text{ kV}/\text{cm}$ (Figura 6.16a). El ciclo de corriente de conmutación vuelve a exhibir una notable conmutación de dominios una vez restada la contribución lineal (Figura 6.16b) y en este caso el voltaje máximo permitido antes de la ruptura del electrodo fue de 21 V. En cambio la lámina dopada con un 5% de Ti^{4+} y un 12% de Sm^{3+} , composición SmTiBFO_8 , proporcionó un ciclo con una polarización remanente mucho mayor, concretamente de $26.94 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y un campo coercitivo no tan grande de $411.59 \text{ kV}/\text{cm}$ (Figura 6.17a). Esta lámina es la que

exhibe la mayor conmutación de dominios cuando se resta la contribución lineal en el ciclo experimental de corriente de conmutación (Figura 6.17b). El voltaje máximo permitido antes de la ruptura del electrodo fue de 15 V.

Figura 6.15.- (a) Ciclo de histéresis experimental (en negro) para la lámina de composición TiBFO8, ciclo calculado (en rojo) y contribución ferroeléctrica (en azul) una vez restada la contribución lineal y (b) ciclo de corriente de conmutación experimental (en negro) y contribución ferroeléctrica (en rojo) para la misma muestra. La medida se ha llevado a 130 K y 1 KHz de frecuencia.

Figura 6.16.- (a) Ciclo de histéresis experimental (en negro) para la lámina de composición NdTiBFO_8 , ciclo calculado (en rojo) y contribución ferroeléctrica (en azul) una vez restada la contribución lineal y (b) ciclo de corriente de conmutación experimental (en negro) y contribución ferroeléctrica (en rojo) para la misma muestra. La medida se ha llevado a 138 K y 1 KHz de frecuencia.

Figura 6.17.- (a) Ciclo de histéresis experimental (en negro) para la lámina de composición SmTiBFO8, ciclo calculado (en rojo) y contribución ferroeléctrica (en azul) una vez restada la contribución lineal y (b) ciclo de corriente de conmutación experimental (en negro) y contribución ferroeléctrica (en rojo) para la misma muestra. La medida se ha llevado a 131 K y 5 KHz de frecuencia.

La Figura 6.18 compara los ciclos ferroeléctricos obtenidos en las láminas de las composiciones TiBFO_8 , NdTiBFO_8 y SmTiBFO_8 . Esta figura permite visualizar cómo el ciclo obtenido en la muestra dopada solo con titanio y el obtenido en la muestra dopada con neodimio y titanio proporcionan polarizaciones remanentes muy parecidas, aunque el campo coercitivo en la muestra que contiene neodimio es mucho mayor. Por su parte cuando se dopa con samario y titanio simultáneamente se obtiene un campo coercitivo intermedio y una polarización remanente mucho mayor.

Figura 6.18.- Comparación entre los ciclos ferroeléctricos obtenidos para las láminas de las composiciones SmTiBFO_8 (en negro), NdTiBFO_8 (en rojo) y TiBFO_8 (en azul).

La **Tabla 6.1** resume los datos más relevantes extraídos de los ciclos de histéresis medidos en todas las muestras en forma de lámina delgada.

Lámina	Pr+ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Pr- ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Ec+ (kV/cm)	Ec- (kV/cm)	Ps ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
BFO	-	-	-	-	-
SmBFO8	-	-	-	-	-
NdBFO8	3.28	-3.31	337.08	-301.85	3.28
TiBFO8	14.59	-14.13	225.73	-231.84	14.88
SmTiBFO8	26.94	-24.76	411.59	-389.21	30.04
NdTiBFO8	12.31	-12.42	592.50	-561.35	13.72

Tabla 6.1.- Datos de polarización remanente, campo coercitivo y polarización de saturación extraídos de cada ciclo de histéresis de todas las láminas estudiadas.

Estas diferencias en la respuesta ferroeléctrica de estas tres láminas son coherentes con la diferente distorsión de la red romboédrica observada en las mismas: tal y como se describiera en el Capítulo 5, la muestra dopada con samario y titanio, SmTiBFO8, presenta una mayor distorsión romboédrica de la celda R3c del BiFeO₃ y esto permite una mayor polarización ferroeléctrica del material [224]. En cambio en las láminas con composición NdTiBFO8 y TiBFO8 dicha distorsión de la celda es menor (Figura 5.18) lo que desemboca en la obtención de valores de polarización remanente inferiores. Sea como fuere, los valores de polarización obtenidos en estas láminas se encuentran dentro del rango recientemente descrito por otros autores para láminas de BiFeO₃ con composiciones similares y procesadas a partir de métodos en disolución equivalentes (polarizaciones entre 3 y 30 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, [104, 219, 242, 243]). Valores superiores de hasta 100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ tan solo son posibles bien en monocristales o bien trabajando con láminas epitaxiales obtenidas por métodos físicos de deposición, [30, 111, 117, 135] i.e. mediante procesamientos altamente energéticos.

6.2 Medidas magnéticas de las láminas

6.2.1 Introducción

Se han registrado numerosos trabajos en los que se afirma la posibilidad de modificar la respuesta magnética del BiFeO₃ con el dopado con cationes de tierras raras en las posiciones A de la estructura perovskita como consecuencia del aumento de la

anisotropía magnetocristalina que desfavorece energéticamente el cicloide de spin [71]. Muchos autores afirman también que si el dopado se produce con cationes donadores en las posiciones B, como Ti⁴⁺ [70, 103, 104, 119], o Nb⁵⁺ [98, 126], también se puede mejorar la respuesta magnética. Bernardo *et al.* [128] por ejemplo, observaron como la incorporación de Ti⁴⁺ genera dominios estructurales en la escala de decenas de nanómetros lo que conduce a un comportamiento ferrimagnético con un enorme campo coercitivo (del orden de 20 kOe), incluso a temperatura ambiente. Por otro lado, los últimos años han sido testigos de un renovado interés en la mejora de la respuesta magnética del BiFeO₃ si éste se obtiene en forma de lámina delgada [15, 79, 121, 142, 143]. Autores como Wang *et al.* [15] o Erenstein *et al.* [79] aseguran aumentar la magnetización de saturación al obtener el BiFeO₃ en forma de lámina delgada, aunque difieren en la explicación que dan al respecto. Los primeros afirman que se debe a la interacción lámina-sustrato y los segundos a la presencia de iones Fe³⁺ y Fe²⁺. Posteriormente, otros autores como Bai *et al.* [121], Sanwgo el al. [142] o Tang *et al.* [143] publicaron trabajos que también asociaban la mejora en la respuesta magnética de láminas delgadas de BiFeO₃ a la tensión producida entre la lámina y el sustrato, de acuerdo con el trabajo ya publicado por Wang *et al.* [15]. En cualquier caso, parece haber un consenso en cuanto a la mejora de la respuesta magnética del BiFeO₃ en forma de lámina delgada con respecto al material en volumen. Dentro de este contexto, en este apartado se va a evaluar la respuesta magnética de láminas delgadas de BiFeO₃ dopadas obtenidas por deposición y consolidación de 8 capas de la disolución multimetálica correspondiente.

6.2.2 Procedimiento experimental

6.2.2.1 Equipo de medida

Las medidas de histéresis ferromagnética se han llevado a cabo con un magnetómetro *SQUID* (MPMS-5T de la casa Quantum Design), que es el dispositivo disponible más sensible para la medida de momentos magnéticos [244]. En realidad, este dispositivo no detecta el momento magnético directamente de la muestra. En lugar de ello, la muestra

se mueve a través de un sistema de bobinas superconductoras que se conectan al *SQUID* a través de cables superconductores que permiten que la corriente de las bobinas de detección se acople inductivamente al sensor del *SQUID*. Las bobinas rodean la cámara-portamuestras en el exterior de la misma y ésta se sitúa en el centro de un imán. Según se mueve la muestra, el momento magnético de la misma induce una corriente eléctrica en las bobinas de detección y ésta fluye hacia el sensor del *SQUID* que la transforma en voltaje. Cualquier cambio de flujo magnético en la bobina de detección produce un cambio proporcional en la corriente presente en el circuito de detección. Dado que el *SQUID* funciona como un convertidor de corriente a voltaje altamente lineal, las variaciones en la corriente en las bobinas de detección producen variaciones correspondientes en el voltaje de salida del *SQUID* que son proporcionales al momento magnético de la muestra. La Figura 6.19a proporciona una representación esquemática del *SQUID*, y las bobinas superconductoras que rodean la muestra se exhiben en la Figura 6.19b.

Figura 6.19.- (a) Representación esquemática del *SQUID* y (b) de las bobinas superconductoras que rodean la muestra y detectan el momento magnético que ésta genera. Figura adaptada de la ref. [244].

6.2.2.2 Procedimiento de medida

El método de medida empleado para determinar la irreversibilidad o histéresis en el comportamiento de las láminas delgadas basadas en BiFeO_3 consistió en medir la magnetización como una función del campo aplicado (M vs H). Esta medida se llevó a

cabo a las temperaturas de 4 K y de 300 K bajo un campo magnético aplicado desde -50 KOe hasta 50 KOe.

6.2.3 Ciclos de histéresis ferromagnética $M(H)$

A la hora de interpretar las medidas magnéticas llevadas a cabo se debe tener en cuenta que el magnetómetro mide la magnetización total de la muestra y por tanto, al tratarse de una lámina delgada, esta tiene dos contribuciones: la del sustrato y la de la lámina depositada. El sustrato tiene a su vez dos contribuciones, una diamagnética, que es típicamente la más apreciable, y una posible componente paramagnética como consecuencia de las impurezas o dopantes que se ordenan paramagnéticamente a bajas temperaturas. La lámina por su parte tendrá su orden magnético, una contribución diamagnética y posiblemente una componente paramagnética también debida la presencia de impurezas o dopantes. En nuestro caso, todas las muestras laminares que se midieron exhibieron una fuerte componente diamagnética correspondiente al sustrato que en principio enmascaraba la posible componente ferromagnética de la lámina delgada. Esta fuerte componente diamagnética del sustrato tuvo que ser restada. Este proceso se lleva a cabo calculando la pendiente de la recta que corresponde a la componente diamagnética en la parte de la curva de imanación donde la componente ferromagnética está saturada. Con ella, es posible restar la recta de la componente diamagnética del ciclo original. Una vez realizados estos cálculos, los resultados se muestran en la Figura 6.20, láminas medidas a 4 K, y en la Figura 6.21, láminas medidas a 300 K. Como se observa las medidas llevadas a cabo evidenciaron la existencia de histéresis ferromagnética en todas las láminas, incluida la del material dopado con Sm^{3+} y Ti^{4+} (SmTiBFO8) cuya respuesta se ha amplificado en ambas figuras para indicar que, aunque débil, su señal también exhibe ciclo de histéresis. Este resultado, i.e. la existencia de comportamiento ferromagnético en todas las láminas, guarda correlación directa con la microestructura observada en las mismas: esa nanoestructura con tamaños de grano claramente por debajo de los 100 nm y muy probablemente en el entorno de la longitud de onda del spin cicloide (64 nm) que se

observa para todas estas láminas independientemente de su composición específica (Capítulo 5).

Figura 6.20.- Ciclos de histéresis ferromagnética obtenidos a 4 K en las láminas de las composiciones SmBFO8 (en negro), NdBFO8 (en rojo), SmTiBFO8 (en verde) y NdTiBFO8 (en azul), formadas todas por ocho capas. En la zona ampliada de la figura se muestra de forma independiente el ciclo obtenido para la muestra de SmTiBFO8.

Figura 6.21.- Ciclos de histéresis ferromagnética obtenidos a 300 K en las láminas de las composiciones SmBFO8 (en negro), NdBFO8 (en rojo), SmTiBFO8 (en verde) y NdTiBFO8 (en azul), formadas todas por ocho capas. En la zona ampliada de la figura se muestra de forma independiente el ciclo obtenido para la muestra de SmTiBFO8.

Las figuras también muestran que en todos los casos los ciclos obtenidos son considerablemente mayores cuando las medidas se realizan a 4 K. Lo que sucede es que a bajas temperaturas, con el sistema menos desordenado térmicamente, el sistema ha evolucionado a tamaños de dominios más uniformes. Los valores de magnetización de saturación, magnetización remanente y campo coercitivo obtenidos a 4 K y a 300 K han sido registrados en las **Tablas 6.2 y 6.3** respectivamente.

Lámina	Mr+ (emu/mol)	M- (emu/mol)	H+ (Oe)	H- (Oe)	Ms (emu/mol)
SmBFO8	783.85	-675.39	583.58	-694.89	1350.99
NdBFO8	783.85	-675.39	583.58	-694.89	1410.84
SmTiBFO8	26.67	-17.98	219.60	-336.91	76.07
NdTiBFO8	372.47	-302.98	590.60	-752.04	569.13

Tabla 6.2.- Datos de magnetización remanente, campo coercitivo y magnetización de saturación extraídos de cada ciclo de histéresis a 4 K de todas las láminas.

Lámina	Mr+ (emu/mol)	M- (emu/mol)	H+ (Oe)	H- (Oe)	Ms (emu/mol)
SmBFO8	49.40	-45.89	25.78	-27.50	807.07
NdBFO8	49.40	-45.89	25.78	-27.50	889.51
SmTiBFO8	10.82	-13.15	104.85	-97.98	49.40
NdTiBFO8	17.24	-17.83	12.03	-17.89	362.17

Tabla 6.3.- Datos de magnetización remanente, campo coercitivo y magnetización de saturación extraídos de cada ciclo de histéresis a 300 K de todas las láminas.

Los resultados obtenidos confirman que en primer lugar el dopado con las tierras raras tiene un considerable efecto sobre la respuesta magnética de las láminas de BiFeO₃. De hecho, de acuerdo con la bibliografía especializada los valores de magnetización remanente obtenidos al incorporar Sm³⁺ o Nd³⁺ serían de los más elevados que se han descrito hasta la fecha (típicamente en torno a 300-400 emu/mol [117, 121, 241]), y aunque también es cierto que se trata de valores calculados a partir de la masa estimada de material depositado, son claramente orientativos de la notable mejora que provoca la incorporación de la tierra rara en el comportamiento magnético del BiFeO₃. Dicha mejora se ve sin embargo mermada en presencia de titanio. Como se observa la

magnetización remanente se reduce notablemente en las láminas co-dopadas, siendo claramente inferior en el caso de la lámina con SmTiBFO8. En realidad detrás de este descenso se encuentra uno de los principales problemas que definen la dificultad de obtener materiales monofásicos con comportamiento multiferroico: debido a restricciones físicas asociadas con la presencia simultánea de magnetismo y ferroelectricidad en una misma fase cristalina, cualquier mejora introducida en la respuesta magnética del material tiende a empeorar su respuesta ferroeléctrica, y viceversa. Así, estas láminas de BiFeO₃ dopadas únicamente con Sm³⁺ o Nd³⁺ que presentan tan buen comportamiento magnético tenían sin embargo una pobre respuesta ferroeléctrica (Tabla 6.1); al incorporar titanio, su polarización eléctrica mejoraba notablemente (Figura 6.18), en perjuicio como acabamos de ver de un claro empeoramiento de su respuesta magnética. Dicho de otro modo, el comportamiento multiferroico en un material monofásico como el BiFeO₃ requiere de la coexistencia simultánea de los dos órdenes ferroicos, ferroelectricidad y ferromagnetismo en este caso, pero en dicha coexistencia se ha de alcanzar un compromiso de tal manera que la magnitud de uno de los órdenes no suponga la anulación del otro. Este hecho explica también las diferencias observadas entre las dos láminas co-dopadas; la muestra de composición SmTiBFO8 que presenta una señal magnética tan débil, es la misma que reflejaba una mayor polarización ferroeléctrica (Figura 6.18), lo cual se atribuía a una mayor distorsión romboédrica de la celda R3c del BiFeO₃ (Figura 5.18). De acuerdo con Rojas-George *et al.* [224], este mismo efecto explica la variación observada en la magnetización remanente: la magnetización disminuye a medida que aumenta la distorsión romboédrica de la celda y de ahí que esta misma composición sea la que presenta la respuesta magnética más pobre. Por el contrario la lámina de composición NdTiBFO8 no tendría un comportamiento ferroeléctrico tan eficaz, pero esto le permite alcanzar un buen compromiso con su respuesta ferromagnética.

6.3 Conclusiones

Las conclusiones que se pueden extraer de este capítulo de caracterización funcional de las láminas de BiFeO_3 preparadas por deposición de 8 capas son las siguientes:

De las distintas composiciones ensayadas se ha observado respuesta ferroeléctrica a una temperatura en torno a 140 K en las láminas de BiFeO_3 dopadas con Ti^{4+} y en las co-dopadas con $\text{Nd}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ y $\text{Sm}^{4+}/\text{Ti}^{4+}$, sin que se haya obtenido respuesta (o de obtenerse ésta ha sido muy débil) en aquellas láminas sin Ti^{4+} en su composición. Esto puede estar relacionado con una disminución de la conductividad en las láminas que contienen titanio, lo que facilita su polarización y por tanto la obtención de una respuesta ferroeléctrica relevante. La baja solubilidad del titanio en el BiFeO_3 y su consiguiente segregación a los bordes de grano formando barreras eléctricamente resistivas estaría detrás de semejante comportamiento eléctrico. Por otro lado la lámina de composición SmTiBFO8 es la que presenta una mayor polarización remanente lo cual se relaciona con la mayor distorsión romboédrica de la celda R3c del BiFeO_3 observada en esta composición.

En lo referente a la caracterización magnética, se han podido medir ciclo de histéresis ferromagnética en todas las láminas dopadas tanto a 4 K como a 300 K. Las láminas dopadas únicamente con Sm^{3+} o Nd^{3+} dan lugar a una mayor magnetización remanente, siendo éstas las composiciones que daban lugar a una peor respuesta ferroeléctrica. Sin embargo las láminas co-dopadas, que ofrecían la mayor polarización ferroeléctrica, tienen un peor comportamiento magnético.

Estos resultados corroboran que en esos materiales monofásicos basados en BiFeO_3 es crucial alcanzar un compromiso entre la respuesta ferroeléctrica y la ferromagnética, de cara a obtener un comportamiento multiferroico que sea aprovechable.

CONCLUSIONES GENERALES DE LA TESIS

A la vista de los resultados obtenidos y de las discusiones planteadas en este trabajo de tesis, es posible establecer una serie de conclusiones de carácter general que se pueden dividir en dos grandes bloques. Un primer bloque comprendería aquellas conclusiones extraídas del estudio del sistema BiFeO_3 dopado con cationes de tierras raras RE^{3+} ($\text{RE} = \text{Sm}$ o Nd) y Ti^{4+} en materiales en volumen. Las conclusiones correspondientes al estudio de los materiales en forma de lámina delgada constituirían el segundo bloque de conclusiones de la presente memoria.

A continuación se enumeran las conclusiones extraídas del primer bloque:

- Se ha demostrado la posibilidad de obtener un sistema monofásico basado en BiFeO_3 dopado bien con samario o bien con neodimio mediante el método de estado sólido. En el primer caso se ha determinado el mecanismo por el cual un 12 % de Sm^{3+} se incorpora a la red cristalina del BiFeO_3 sustituyendo al Bi^{3+} en las posiciones A de la estructura tipo perovskita; esto conduce a una contracción del volumen de celda unidad y por tanto a una distorsión de la estructura cristalina. Por otro lado, el dopado con un 15 % de Nd^{3+} en las mismas condiciones conduce a la coexistencia de dos fases del BiFeO_3 con simetría diferente, la fase romboédrica $R3c$ y la fase ortorrómbica $Pbma$, dando lugar a la formación de un MPB o *morphotropic phase boundary*. El Nd^{3+} sustituye también al Bi^{3+} en las posiciones A de la estructura tipo perovskita durante la síntesis del material, pero el sistema evoluciona de forma diferente durante el tratamiento de consolidación. El Nd^{3+} sale de la fase $R3c$ y forma la fase $Pbam$ originando dicho MPB.
- Utilizando el mismo proceso en estado sólido se ha comprobado la posibilidad de incorporar simultáneamente un 5 % de Ti^{4+} al sistema $\text{RE}^{3+}\text{-BiFeO}_3$ sin que se produzcan fases secundarias. Por un lado el Ti^{4+} dificulta los procesos de difusión, lo que hace que se requieran temperaturas más elevadas o tiempos más largos para facilitar la cinética difusión del catión RE^{3+} y completar su incorporación a la estructura perovskita. Por otro lado, la presencia de Ti^{4+} conduce a una micro-nanoestructura característica que consiste en granos de en torno a 500 nm a su vez formados por unidades más pequeñas de aproximadamente 50 nm. Esta

microestructura se produce incluso con la incorporación conjunta de Ti^{4+} y RE^{3+} , lo que confirma que entre ambos dopantes no hay interacción alguna.

- En los materiales RE-BiFeO_3 (sin titanio) se ha observado cómo el catión de la tierra rara aumenta los niveles de conductividad con respecto al BiFeO_3 sin dopar, lo que se ha asociado a la mayor efectividad de la conducción de tipo *hopping*. El Ti^{4+} en cambio reduce los niveles de conductividad ya que, debido a su baja solubilidad en la estructura perovskita del BiFeO_3 , se localiza preferentemente en los bordes de grano donde genera barreras resistivas. Los datos experimentales revelan que en el caso particular de los sistemas co-dopados Ti,RE-BiFeO_3 predomina el efecto del titanio, pudiéndose obtener materiales en volumen con bajos niveles de conductividad. Estos materiales también presentan respuesta ferroeléctrica-piezoeléctrica, si bien sus ciclos ferroeléctricos aún quedan muy lejos de la saturación (en parte debido a que estos materiales en volumen requieren de voltajes extremadamente altos para ser polarizados).
- Se ha observado además histéresis ferromagnética cuando se dopa el BiFeO_3 con RE^{3+} y dicho ciclo se abre todavía más cuando la tierra rara se incorpora junto con el Ti^{4+} . Esta situación se asocia al efecto combinado de ambos dopantes: mientras el catión RE^{3+} distorsiona (contrae) la estructura cristalina del BiFeO_3 , el Ti^{4+} reduce el tamaño de grano produciendo la rotura parcial del cicloide de spin. El dopado con Nd^{3+} además ablanda la respuesta magnética que exhibe el dopado con Sm^{3+} , lo que se asocia al MPB presente en el material.
- Se ha analizado la posibilidad de incorporar Ti^{4+} al sistema a través de un método alternativo de modificación superficial una vez que los granos de BiFeO_3 dopado con RE^{3+} han sido ya formados por estado sólido. La consolidación de estos materiales preparados a partir de este método alternativo requiere de tratamientos térmicos de sinterización a temperaturas más elevadas debido a la escasa difusión que el Ti^{4+} presenta en el BiFeO_3 , que se ve todavía más acusada al encontrarse recubriendo las partículas de BiFeO_3 ya formadas.
- La incorporación de Ti^{4+} por este método alternativo conduce a la formación de una microestructura heterogénea, y por tanto diferente a la situación homogénea observada en el material dopado con Ti^{4+} y RE^{3+} simultáneamente por estado sólido.

En concreto, se observan regiones de la microestructura formadas por granos submicrónicos que contienen Ti^{4+} y regiones con granos de mayor tamaño que composicionalmente no contienen este dopante. Esta microestructura se produce porque el proceso de dispersión de las partículas durante la síntesis de BiFeO_3 dopado con RE^{3+} no es lo suficientemente eficaz, resultando en la presencia de agregados de gran tamaño junto con aglomerados de partículas disgregadas y sin que en ningún momento logre alcanzarse un sistema monodisperso. El Ti^{4+} que se adiciona a continuación por modificación superficial cubre las partículas que sí se separaron durante la molienda, pero no llega a penetrar en el interior de los agregados. Como consecuencia las partículas recubiertas por titanio ven bloqueado su crecimiento (granos submicrónicos) mientras que los agregados crecen en mayor medida (granos grandes), dando lugar también a una heterogeneidad de carácter composicional (zonas con y sin titanio). La respuesta eléctrica y magnética de este material promedia las respuestas que proporcionan las regiones del material que contienen Ti^{4+} y las que no lo contienen.

A continuación se enumeran las conclusiones extraídas del bloque correspondiente a la obtención y estudio de láminas delgadas basadas en BiFeO_3 :

- Se ha empleado un método en disolución para la obtención de láminas delgadas basadas en el sistema BiFeO_3 , evitando así el empleo de tecnologías sofisticadas para la obtención de láminas delgadas que requieren presiones de alto vacío y altas temperaturas. En concreto, las láminas obtenidas se han preparado a partir de un método de deposición en disolución que comprende una primera etapa de síntesis por sol-gel y una segunda etapa de deposición por *spin-coating*. Además, haciendo hincapié en la sostenibilidad del proceso, se ha desarrollado un proceso innovador para la primera etapa del método que consiste en disolver los precursores metálicos en medio acuoso, evitando así los disolventes orgánicos que típicamente se utilizan en un proceso sol-gel convencional.
- En el caso particular del BiFeO_3 dopado con tierras raras y titanio, el proceso sol-gel acuoso se utilizó en primera instancia para disolver individualmente los precursores

de Bi^{3+} , Fe^{3+} , RE^{3+} y Ti^{4+} . Para ello se emplearon agentes quelantes tales como ácido cítrico, derivados cítricos o peroxocitratos, los cuales dan lugar a complejos estables y solubles en agua. A continuación, se combinaron las disoluciones monometálicas para obtener las disoluciones multimetálicas precursoras de las composiciones de interés, y éstas fueron depositadas sobre el sustrato mediante *spin-coating* en la segunda etapa del método. Seguidamente se llevaron a cabo una serie de tratamientos de secado para eliminar residuos y contra-aniones y, tras repetir el proceso hasta obtener un número determinado de capas, la rutina concluye con un tratamiento final de cristalización y densificación a temperaturas moderadas. Concretamente se prepararon láminas constituidas por deposición de 5 y de 8 capas de las disoluciones multimetálicas correspondientes.

- Las técnicas de caracterización estructural y microestructural utilizadas evidenciaron defectos superficiales, falta de homogeneidad y pobre densificación en las láminas formadas con cinco capas, algunas mostrando incluso la presencia de fases secundarias. Estos inconvenientes se corrigen en las láminas formadas con ocho capas.
- Se ha observado respuesta ferroeléctrica en las láminas formadas con 8 capas dopadas con Nd^{3+} , dopadas con Ti^{4+} , co-dopadas con Nd^{3+} y Ti^{4+} y también en las láminas co-dopadas con Sm^{3+} y Ti^{4+} . De todos estos materiales, los que han proporcionado una respuesta ferroeléctrica más relevante son los que contienen Ti^{4+} , debido a que el Ti^{4+} reduce los niveles de conductividad del material lo que repercute en una mejora de sus propiedades ferroeléctricas. Los valores de polarización remanente más elevados fueron encontrados en la lámina dopada simultáneamente con Sm^{3+} y Ti^{4+} , lo que está relacionado con la mayor distorsión romboédrica que presenta esta composición en particular.
- Igualmente se ha observado histéresis ferromagnética en las láminas dopadas con Sm^{3+} , las dopadas con Nd^{3+} , así como en las co-dopadas con Sm^{3+} y Ti^{4+} y en las co-dopadas con Nd^{3+} y Ti^{4+} . El dopado únicamente con cationes de tierra rara proporciona valores de magnetización muy elevados y sin embargo, a diferencia de la respuesta ferroeléctrica, la respuesta ferromagnética se ve debilitada con la incorporación de Ti^{4+} . La lámina co-dopada con Sm^{3+} y Ti^{4+} es la que proporciona

una respuesta más pobre lo que también se atribuye a la mayor distorsión romboédrica que presenta, que favorece la ferroelectricidad pero disminuye la magnetización. Se ha demostrado por tanto que debido a las restricciones físicas asociadas con la presencia simultánea de magnetismo y ferroelectricidad en una misma fase cristalina, cualquier mejora introducida en la respuesta magnética del material tiende a empeorar su respuesta ferroeléctrica, y viceversa. En este contexto, la lámina co-dopada con Nd^{3+} y Ti^{4+} no tendría un comportamiento ferroeléctrico tan eficaz, pero esto le permite alcanzar un buen compromiso con su respuesta ferromagnética.

Como resultado global de la tesis se confirma por tanto que es posible obtener láminas delgadas basadas en BiFeO_3 con una prometedora respuesta multiferroica mediante la aplicación de una metodología sostenible basada en un sencillo proceso de disolución en medio acuoso y sin necesidad de recurrir a procesos altamente energéticos ni equipamientos sofisticados.

GENERAL CONCLUSIONS OF THE THESIS

In view of the obtained results and the raised discussions in this thesis, it is possible to establish a series of general conclusions which can be divided into two large blocks. A first block would include those conclusions drawn from the study of rare earth cations RE^{3+} ($\text{RE} = \text{Sm}$ or Nd) and Ti^{4+} -doped BiFeO_3 system in bulk materials. The conclusions corresponding to the study of materials in the form of a thin film would constitute the second block of conclusions of the present work.

The conclusions drawn from the first block are listed below:

- The possibility of obtaining a single-phase system based on BiFeO_3 doped either with samarium or with neodymium by solid state method has been demonstrated. In the first case, the mechanism by which 12 % of Sm^{3+} is incorporated into BiFeO_3 crystal lattice has been determined, replacing Bi^{3+} in A positions of the perovskite structure; this leads to a contraction of the unit cell volume and thus to a distortion of the crystal structure. On the other hand, doping with 15 % of Nd^{3+} in the same conditions leads to the coexistence of two phases of BiFeO_3 with different symmetry, the rhombohedral phase R3c and the orthorhombic phase Pbma, resulting in the formation of an MPB or morphotropic phase boundary. This cation also replaces Bi^{3+} in A positions of the perovskite type structure during the synthesis of the material, but the system evolves differently during the consolidation treatment. The Nd^{3+} leaves the phase R3c and forms the Pbma phase originating the mentioned MPB.
- Using the same solid state method, the possibility of incorporating simultaneously 5 % of Ti^{4+} into the RE^{3+} - BiFeO_3 system without producing secondary phases has been proven. On one hand, Ti^{4+} hinders diffusion processes, which means that higher temperatures or longer times are required to facilitate the kinetic diffusion of the RE^{3+} cation and complete its incorporation into the perovskite structure. On the other hand, the presence of Ti^{4+} leads to a characteristic microstructure that consists of grains of around 500 nm formed by smaller units of approximately 50 nm. This microstructure is produced even when both cations are incorporated simultaneously, which confirms that there is no interaction between both dopants.

- In the RE-BiFeO₃ materials (without titanium) it has been observed how the rare earth cation increases the conductivity levels in comparison to the undoped BiFeO₃, which has been associated with the greater effectiveness of the “hopping” conduction. On the other hand, Ti⁴⁺ reduces conductivity levels since it is located preferably at grain boundaries (due to its low solubility in the perovskite structure of BiFeO₃) where it generates resistive barriers. The experimental data reveal that titanium effects predominates in the particular case of the co-doped Ti,RE-BiFeO₃ system, which means that it is possible to obtain bulk materials with low levels of conductivity. These materials also present ferroelectric-piezoelectric response, although their ferroelectric loops are still far from saturation (in part because these materials in volume require extremely high voltages to be polarized).
- Ferromagnetic hysteresis has also been observed when BiFeO₃ is doped with RE³⁺ and this response is further enhanced when rare earth is incorporated simultaneously with Ti⁴⁺. This situation is associated with the combined effect of both dopants: while RE³⁺ cations distorts (contracts) the crystal structure of BiFeO₃, Ti⁴⁺ reduces the grain size producing the partial rupture of the spin cycloid. On the other hand, Nd³⁺ doping reduces the coercive field exhibited by doping with Sm³⁺, which is associated with the MPB present in the material.
- The possibility of incorporating Ti⁴⁺ into the system through an alternative method of superficial modification has been analyzed once the BiFeO₃ grains doped with RE³⁺ have already been formed by solid state method. The consolidation of these materials prepared from this alternative method requires thermal sintering treatments at higher temperatures due to the low diffusion that Ti⁴⁺ presents in BiFeO₃, which is even more pronounced when this dopant cover the surface of the already formed BiFeO₃ particles
- The incorporation of Ti⁴⁺ by this alternative method leads to the formation of a heterogeneous microstructure, and therefore different from the homogeneous situation observed in the material doped simultaneously with Ti⁴⁺ and RE³⁺ by solid state method. Specifically, regions of the microstructure formed by submicron grains containing Ti⁴⁺ are observed coexisting with regions with larger grains that compositionally do not contain this dopant. This microstructure is produced because

the dispersion process of the particles during the RE doped-BiFeO₃ synthesis is not sufficiently effective, resulting in the presence of large aggregates coexisting with particles agglomerates. A monodisperse system has not been therefore reached. The Ti⁴⁺ that is added later by surface modification covers the particles that did separate during the milling, but does not penetrate inside the aggregates. As a consequence, the titanium-coated particles see their growth blocked (submicron grain) while the aggregates grow to a greater extent (large grains), also giving rise to a heterogeneity of compositional character (areas with and without titanium). The electrical and magnetic response of this material averages the responses provided by the regions of the material containing Ti⁴⁺ and those that do not contain it.

The conclusions drawn from the block corresponding to the obtaining and the study of thin films based on BiFeO₃ are listed below:

- A solution method has been used to obtain thin films based on the BiFeO₃ system, thus avoiding the use of sophisticated technologies for the obtaining of thin films that require high vacuum pressures and high temperatures. In particular, this thin films obtained have been prepared from a chemical solution deposition method, comprising a first stage of synthesis by sol-gel and a second stage of deposition by spin-coating. In addition, emphasizing the sustainability of the process, an innovative process has been developed for the first stage of the method that consists of dissolving the metal precursors in aqueous medium, thus avoiding the organic solvents that are typically used in a conventional sol-gel process.
- In the particular case of RE³⁺ and Ti⁴⁺-doped BiFeO₃, this aqueous sol-gel process was used to individually dissolve the precursors of Bi³⁺, Fe³⁺, RE³⁺ and Ti⁴⁺ in aqueous medium, using chelating agents such as citric acid, citric derivatives or peroxocitrates, which give rise to stable complexes and soluble in water. Next, the monometallic solutions were combined to obtain the multimetallic thin films precursor solutions with the composition of interest, which were deposited on the substrate by spin-coating in the second stage of the method. A series of drying treatments were then carried out to eliminate residues and counter-anions and, after repeating the process until a certain number of layers were obtained, the routine concluded with a final treatment of crystallization and densification at moderate

temperatures. Specifically, thin films constituted by deposition of 5 and 8 layers of the corresponding multimetallic solutions were prepared.

- The structural and microstructural characterization techniques used showed superficial defects, lack of homogeneity and poor densification in thin films formed with five layers, some even showing the presence of secondary phases. These drawbacks are corrected in thin films formed with eight layers.
- Ferroelectric response has been observed in thin films formed with 8 layers doped with Nd^{3+} , doped with Ti^{4+} , co-doped with Nd^{3+} and Ti^{4+} and also in thin films co-doped with Sm^{3+} and Ti^{4+} . Those thin films which contain Ti^{4+} have provided a more relevant ferroelectric response because Ti^{4+} reduces conductivity levels, what has a significant effect on its ferroelectric properties. The highest remaining polarization values were found in the sample doped simultaneously with Sm^{3+} and Ti^{4+} , what is related to the greater rhombohedral distortion that this particular composition presents.
- Ferromagnetic hysteresis was observed in thin films doped with Sm^{3+} , those doped with Nd^{3+} , as well as in thin films co-doped with Sm^{3+} and Ti^{4+} and in those co-doped with Nd^{3+} and Ti^{4+} . The doping with only rare earth cations provides very high magnetization values and yet, unlike the ferroelectric response, the ferromagnetic response is weakened with the incorporation of Ti^{4+} . Thin films co-doped with Sm^{3+} and Ti^{4+} provide a poorer response, which is also attributed to the greater rhombohedral distortion it presents, which favors ferroelectricity but decreases magnetization. It has been demonstrated therefore that due to the physical restrictions associated with the simultaneous presence of magnetism and ferroelectricity in the same crystalline phase, any improvement introduced in the magnetic response of the material tends to worsen its ferroelectric response, and vice versa. In this context, thin films co-doped with Nd^{3+} and Ti^{4+} would not have such an effective ferroelectric behavior, but this allows it to reach a good compromise with its ferromagnetic response.

As a global result of this thesis work, it is confirmed that it is possible to obtain thin films based on BiFeO_3 with a promising multiferroic response by the application of a sustainable methodology based on a simple dissolution process in aqueous medium and without the need to resort to highly energetic processes nor sophisticated equipment.

Bibliografía

- [1] L. W. Martin, S. P. Crane, Y-H. Chu, M. B. Holcomb, M. Gajek, M. Huijben, C-H. Yang, N. Balke and R. Ramesh, “Multiferroics and magnetoelectrics: Thin films and nanostructures”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2008, 20(43), 434220, DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/43/434220>
- [2] N. A. Spalding and M. Fiebig, SPALDIN, “The renaissance of magnetoelectric multiferroics”, *Science*, 2005, 309(5733), 391-392, DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1113357>
- [3] J. Ma, J. Hu, Z. Li and C-W. Nan. “Recent progress in multiferroic magnetoelectric composites: From bulk to thin films”, *Advanced Materials*, 2011, 23(9), 1062-1087, DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201003636>
- [4] S. Y. Yang, L. W. Martin, S. J. Byrnes, T. E. Conry, S. R. Basu, D. Paran, L. Reichertz, J. Ihlefeld, C. Adamo, A. Melville, Y. H. Chu, C. H. Yang, J. L. Musfeldt, D. G. Schlom, J. W. Ager and R. Ramesh, “Photovoltaic Effects in BiFeO₃”, *Applied Physics Letters*, 2009, 95(6), 062909, DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3204695>
- [5] S. Y. Yang, J. Seidel, S. J. Byrnes, P. Shafer, C. H. Yang, M. D. Rossell, P. Yu, Y. H. Chu, J. F. Scott, J. W. Ager, L. W. Martin, and R. Ramesh, “Above-Bandgap Voltages From Ferroelectric Photovoltaic Devices”, *Nature Nanotechnology*, 2010, 5(2), 143–7, DOI: <https://doi.org/10.1038/nnano.2009.451>
- [6] M. Alexe and D. Hesse, “Tip-Enhanced Photovoltaic Effects in Bismuth Ferrite”, *Nature Communications*, 2011, 2(256), 1261, DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms1261>
- [7] G. A. Prinz, “Magnetoelectronics”, *Science*, 1998, 282(5394), 1660-1663, DOI: <https://doi.org/10.1126/science.282.5394.1660>
- [8] N. A. Hill, “Why are there so few magnetic ferroelectrics?”, *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104(29), 6694-6709, DOI: <https://doi.org/10.1021/jp000114x>
- [9] E. Ascher, H. Rieder, H. Schmid and H. Stössel, “Some properties of ferromagnetoelectric nickel-iodine boracite, Ni₃B₇O₁₃I”, *Journal of Applied Physics*, 1966, **37**(3), 1404-1405, DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1708493>
- [10] B. Stojanovic, “Magnetic, ferroelectric and multiferroic metal oxides”, Ed. Elsevier, United States, 2018

- [11] N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, J. S. Ahn, S. Guha and S-W. Cheong, “Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields”, *Nature*, 2004, 429(6990), 392-395, DOI: <https://doi.org/10.1038/nature02572>
- [12] L. Mitoseriu, “Magnetoelectric phenomena in single-phase and composite systems”, *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, 2005, 44(3), 177-184, DOI: <https://doi.org/10.3989/cyv.2005.v44.i3.386>
- [13] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima and Y. Tokura, “Magnetic control of ferroelectric polarization”, *Nature*, 2003. 426(6962), 55-58, DOI: <https://doi.org/10.1038/nature02018>
- [14] B. B. Van Aken, T. T. M. Palstra, A. Filippetti and N. A. Spalding, “The origin of ferroelectricity in magnetoelectric YMnO₃”, *Nature Materials*, 2004. 3(3), 164-170, DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat1080>
- [15] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig and R. Ramesh, “Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures”, *Science*, 2003, 299(5613), 1719-1722, DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1080615>
- [16] N. A. Hill, “Density functional studies of multiferroic magnetoelectrics”. *Annual Review of Materials Science*, 2002, 32, 1-37, DOI: <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.32.101901.152309>
- [17] C-H. Yang, D. Kan, I. Takeuchi, V. Nagarajan and J. Seidel, “Doping BiFeO₃: approaches and enhanced functionality”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(46), 15953-15962, DOI: <https://doi.org/10.1039/c2cp43082g>
- [18] J. B. Neaton, C. Ederer, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, and K. M. Rabe, “First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO₃”, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2005, 71(1), 014113, DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.014113>
- [19] F. Kubel and H. Schmid, “Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO₃”, *Acta Crystallographica Section B*, 1990, 46(6), 698-702, DOI: <https://doi.org/10.1107/S0108768190006887>
- [20] S. M. Selbach, M-A. Einarsrud and T. Grande, “On the Thermodynamic Stability of BiFeO₃”, *Chemistry of Materials*, 2009, 21(1), 169-173, DOI: <https://doi.org/10.1021/cm802607p>

- [21] G. Catalan and J. F. Scott, “Physics and applications of bismuth ferrite”, *Advanced Materials*, 2009, 21(24), 2463-2485, DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200802849>
- [22] Z. V. Gareeva, O. Diéguez, J. Íñiguez and A. K. Zvezdin, “Interplay between elasticity, ferroelectricity and magnetism at the domain walls of bismuth ferrite”, *Physica Status Solidi*, 2016, 10(3), 209–217, DOI: <https://doi.org/10.1002/pssr.201510273>
- [23] S. M. Selbach, T. Tybell, M-A. Einarsrud and T. Grande, “Size-dependent properties of multiferroic BiFeO₃ nanoparticles”, *Chemistry of Materials*, 2007, 19(26), 6478-6484, DOI: <https://doi.org/10.1021/cm071827w>
- [24] H. Béa, M. Bibes, S. Fusil, K. Bouzehouane, E. Jacquet, K. Rode, P. Bencok and A. Barthélémy, “Investigation on the origin of the magnetic moment of BiFeO₃ thin films by advanced x-ray characterizations”, *Physical Review B-Condensed Matter and Materials Physics*, 2006. 74(2), 020101(R), DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.020101>
- [25] C. Michel, J-M. Moreau, G. D. Achenbach, R. Gerson and W. J. James, “The atomic structure of BiFeO₃”, *Solid State Communications*, 1969, 7(9), 701-704. DOI: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(69\)90597-3](https://doi.org/10.1016/0038-1098(69)90597-3)
- [26] T. Zhao, A. Scholl, F. Zavaliche, K. Lee, M. Barry, A. Doran, M. P. Cruz, Y. H. Chu, C. Ederer, N. A. Spaldin, R. R. Das, D. M. Kim, S. H. Baek, C. B. Eom and R. Ramesh, “Electrical control of antiferromagnetic domains in multiferroic BiFeO₃ films at room temperature”, *Nature Materials*, 2006, 5(10), 823-829, DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat1731>
- [27] X. C. Liu, R. Hong and C. Tian, “Tolerance factor and the stability discussion of ABO₃-type ilmenite”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2009, 20, 323–327, DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-008-9728-8>
- [28] A. S. Bhalla, R. Guo and R. Roy, “The perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology”, *Materials research innovations*, 2000, 4(1), 3–26, DOI: <https://doi.org/10.1007/s100190000062>
- [29] I. S. Lyubutin, A. G. Gavriluka and V. V. Struzhkin, “High-spin-low-spin transition and the sequence of the phase transformations in the BiFeO₃ crystal at high pressures”, *JETP Letters*, 2008. 88(8), 524-530, DOI: <https://doi.org/10.1134/S0021364008200125>

- [30] D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, P. Bonville, J. F. Marucco, and S. Fusil, "Room-temperature coexistence of large electric polarization and magnetic order in BiFeO₃ single crystals", *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2007, 76(2), 024116, DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.024116>
- [31] I. Sosnowska, T. P. Neumaier and E. Steichele, "Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite", *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1982, 15(23), 4835-4846, DOI: <http://doi.org/10.1088/0022-3719/15/23/020>
- [32] J. Bertinshaw, R. Maran, S. J. Callori, V. Ramesh, J. Cheung, S. A. Danilkin, W. T. Lee, S. Hu, J. Seidel, N. Valanoor and C. Ulrich, "Direct evidence for the spin cycloid in strained nanoscale bismuth ferrite thin films", *Nature Communications*, 2016, 7, 12664, DOI: <http://doi.org/10.1038/ncomms12664>
- [33] J. M. Moreau, C. Michel, R. Gerson and W. J. James, "Ferroelectric BiFeO₃ X-Ray and Neutron Diffraction Study", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1971, 32(6), 1315-1320, DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(71\)80189-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(71)80189-0)
- [34] S. M. Selbach, T. Tybell, M-A. Einarsson and T. Grande, "The ferroic phase transitions of BiFeO₃", *Advanced Materials*, 2008, 20(19), 3692-3696, DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200800218>
- [35] M. Polomska, W. Kaczmarek and Z. Pajak, "Electric and magnetic properties of (Bi_{1-x}La_x)FeO₃ solid solutions", *Physica Status Solidi (A) Applied Research*, 1974, 23(2), 567-574, DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.2210230228>
- [36] M. I. Morozov, N. A. Lomanova and V. V. Gusarov, "Specific features of BiFeO₃ formation in a mixture of bismuth(III) and iron(III) oxides", *Russian Journal of General Chemistry*, 2003, 73(11), 1676-1680, DOI: <https://doi.org/10.1023/B:RUGC.0000018640.30953.70>
- [37] G. D. Achenbach, W. J. James and R. Gerson, "Preparation of single-phase polycrystalline BiFeO₃", *Journal of the American Ceramic Society*, 1967, 50(8), 437, DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1967.tb15153.x>
- [38] M. Valante, A-K. Axelsson and N. Alford, "Peculiarities of a solid-state synthesis of multiferroic polycrystalline BiFeO₃", *Chemistry of Materials*, 2007, 19, 5431-5436, DOI: <https://doi.org/10.1021/cm071730+>
- [39] T. T. Carvalho and P. B. Tavares, "Synthesis and thermodynamic stability of multiferroic BiFeO₃", *Materials Letters*, 2008, 62(24), 3984-3986, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.05.051>

- [40] Y. P. Wang, L. Zhou, M. F. Zhang, X. Y. Chen, J-M. Liu, and Z. G. Liu “Room-temperature saturated ferroelectric polarization in BiFeO₃ ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering”, *Applied Physics Letters*, 2004, 84(10), 1731-1733, DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1667612>
- [41] W. D. Kingery, H.K. Bowen and D. R. Uhlmann, “Introduction to ceramics”, New York – Chichester - Brisbane - Toronto – Singapur, Ed. Wiley, 1976.
- [42] A. K. Pradhan, K. Zhang, D. Hunter, J. B. Dadson, and G. B. Loitts, “Magnetic and electrical properties of single-phase multiferroic BiFeO₃”, *Journal of Applied Physics*, 2005, 97(9), 1-4., DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1881775>
- [43] G. L. Yuan, S. W. Or, Y. P. Wang, Z. G. Liu and J. M. Liu, “Preparation and multi-properties of insulated singlephase BiFeO₃ ceramics”, *Solid State Communications*, 2006, 138, 76-81, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2006.02.005>
- [44] R. Palai, R. S. Katiyar, H. Schmid, P. Tissot, S. J. Clark, J. Robertson, S. A. T. Redfern, G. Catalan and J. F. Scott, “ β phase and γ - β metal-insulator transition in multiferroic BiFeO₃”, *Physical Review B*, 77, 2008, 014110–014120, DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.014110>
- [45] M. S. Bernardo, T. Jardiel, M. Peiteado, A. C. Caballero and M. Villegas, “Reaction pathways in the solid state synthesis of multiferroic BiFeO₃”, *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, 31(16), 3047-3053, DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.03.018>
- [46] J. C. Chen and J-M. Wu, “Dielectric properties and ac conductivities of dense single-phased BiFeO₃ ceramics”, *Applied Physics Letters*, 2007. 91(18), 182903, DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2798256>
- [47] H. Ke, W. Wang, Y. Wang, J. Xu, D. Jia, Z. Lu and Y. Zhou, “Factors controlling pure-phase multiferroic BiFeO₃ powders synthesized by chemical coprecipitation”, *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(5), 2192-2197, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.09.213>
- [48] V. Kothai and R. Ranjan, “Synthesis of BiFeO₃ by carbonate precipitation”, *Bulletin of Materials Science*, 2012, 35(2), 157-161, DOI: <http://doi.org/10.1007/s12034-012-0266-x>
- [49] Z. Liu, Y. Qui and C. Lu, “High efficient ultraviolet photocatalytic activity of BiFeO₃ nanoparticles synthesized by a chemical coprecipitation process”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2010. 21(4), 380-384, DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-009-9928-x>

- [50] M. Y. Shami, M. S. Awan and M. Anis-ur-Rehman, "Phase pure synthesis of BiFeO_3 nanopowders using diverse precursor via co-precipitation method", *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(41), 10139-10144, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.08.063>
- [51] S. Shetty, V. R. Palkar and R. Pinto, "Size effect study in magnetoelectric BiFeO_3 system", *Pramana-Journal of Physics*, 2002, 58(5-6), 1027-1030, DOI: <http://doi.org/10.1007/s12043-002-0211-4>
- [52] S. M. Selbach, M-A. Einarsrud, T. Tybell and T. Grande, "Synthesis of BiFeO_3 by wet chemical methods", *Journal of the American Ceramic Society*, 2007. 90, 3430-3434, DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01937.x>
- [53] S. Ghosh, S. Dasgupta, A. Sen and H. S. Maiti, "Low-temperature synthesis of nanosized bismuth ferrite by soft chemical route", *Journal of the American Ceramic Society*, 2005. 88(5), 1349-1352, DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00306.x>
- [54] M. Popa, D. Crespo, J. M. Calderón-Moreno, S. Preda and V. Fruth, "Synthesis and structural characterization of single-phase BiFeO_3 powders from a polymeric precursor", *Journal of the American Ceramic Society*, 2007. 90(9), 2723-2727, DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01779.x>
- [55] X. Wang, Y. Zhang and Z. Wu, "Magnetic and optical properties of multiferroic bismuth ferrite nanoparticles by tartaric acid-assisted sol-gel strategy", *Materials Letters*, 2010. 64(3), 486-488, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.11.059>
- [56] T-J. Park, Y. Mao and S. S. Wong, "Synthesis and characterization of multiferroic BiFeO_3 nanotubes", *Chemical Communications*, 2004, (23), p. 2708-2709, DOI: <https://doi.org/10.1039/B409988E>
- [57] M. Yoshimura and K. Byrappa, "Hydrothermal processing of materials: Past, present and future", *Journal of Materials Science*, 2008. 43(7), 2085-2103, DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-007-1853-x>
- [58] J-T. Han, Y-H. Huang, X-J. Wu, C-L. Wu, W. Wei, B. Peng, W. Huang and J. B. Goodenough, "Tunable synthesis of bismuth ferrites with various morphologies", *Advanced Materials*, 2006. 18(16), 2145-2148, DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200600072>
- [59] C. Chen, J. Cheng, S. Yu, L. Che and Z. Meng, "Hydrothermal synthesis of perovskite bismuth ferrite crystallites", *Journal of Crystal Growth*, 2006, 291(1), 135-139, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.02.048>

- [60] L. B. Kong, T. S. Zhang, J. Ma and F. Boey, "Progress in synthesis of ferroelectric ceramic materials via high-energy mechanochemical technique", *Progress in Materials Science*, 2008, 53(2), 207-322, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2007.05.001>
- [61] I. Szafraniak, M. Połomska, B. Hilczer, A. Pietraszko and L. Kępiński, "Characterization of BiFeO₃ nanopowder obtained by mechanochemical synthesis", *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 27(13-15), 4399-4402, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.163>
- [62] K. L. Da Silva, D. Menzel, A. Feldhoff, C. Kübel, M. Bruns, A. Paesano Jr., A. Düvel, M. Wilkening, M. Ghafari, H. Hahn, F. J. Litterst, P. Heitjans, K. D. Becker and V. Šepelák, "Mechanosynthesized BiFeO₃ nanoparticles with highly reactive surface and enhanced magnetization", *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(15), 7209-7217, DOI: <https://doi.org/10.1021/jp110128t>
- [63] S. Karimi, I. M. Reaney, Y. Han, J. Pokorny and I. Sterianou, "Crystal chemistry and domain structure of rare-earth doped BiFeO₃ ceramics", *Journal of Materials Science*, 2009, 44(19), 5102–5112, DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3545-1>
- [64] Z. X. Cheng, A. H. Li, X. L. Wang, S. X. Dou, K. Ozawa, H. Kimura, S. J. Zhang, and T. R. ShROUT, "Structure, ferroelectric properties, and magnetic properties of the La-doped bismuth ferrite", *Journal of Applied Physics*, 2008, 103(7), 07E507, DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2839325>
- [65] P. Uniyal and K. L. Yadav, "Study of dielectric, magnetic and ferroelectric properties in Bi_{1-x}Gd_xFeO₃", *Materials Letters*, 2008, 62(17-18), 2858-2861, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.01.103>
- [66] K. S. Nalwa, A. Garg and A. Upadhyaya, "Effect of samarium doping on the properties of solid-state synthesized multiferroic bismuth ferrite", *Materials Letters*, 2008, 62(6-7), 878-881, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.07.002>
- [67] N. V. Minh and D. V. Thang, "Dopant effects on the structural, optical and electromagnetic properties in multiferroic Bi_{1-x}Y_xFeO₃ ceramics", *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 505(2), 619-622, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.06.093>
- [68] N. V. Minh and N. G. Quan, "Structural, optical and electromagnetic properties of Bi_{1-x}Ho_xFeO₃ multiferroic materials", *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(6), 2663-2666, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.12.033>
- [69] S. M. Selbach, T. Tybell, M-A. Einarsrud and T. Grande, "Structure and properties of multiferroic oxygen hyperstoichiometric BiFe_{1-x}Mn_xO_{3+δ}", *Chemistry of Materials*, 2009, 21(21), 5176-5186, DOI: <https://doi.org/10.1021/cm9021084>

- [70] S. J. Kim, A. Y. Kim, J. S. Kim, C. I. Cheon, S. H. Han and H. G. Kim, "Multiferroic properties of Ti-doped BiFeO₃ ceramics", *Journal of the Korean Physical Society*, 2010, 56(12), 439-442, DOI: <https://doi.org/10.3938/jkps.56.439>
- [71] D. C. Arnold, "Composition-Driven Structural Phase Transitions in Rare-Earth-Doped BiFeO₃ Ceramics: A Review", *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency control*, 2015, 62(1), 62-82, DOI: <https://doi.org/10.1109/TUFFC.2014.006668>
- [72] D. Kan, C. J. Long, C. Steinmetz, S. E. Lofland and I. Takeuchi, "Combinatorial search of structural transitions: Systematic investigation of morphotropic phase boundaries in chemically substituted BiFeO₃", *Journal of Materials Research*, 2012, 27(21), DOI: <https://doi.org/10.1557/jmr.2012.314>
- [73] D. O. Alikin, A. P. Turygin, J. Walker, T. Rojac, V. V. Shvartsman, V. Ya. Shur, and A. L. Kholkin, "Quantitative phase separation in multiferroic Bi_{0.88}Sm_{0.12}FeO₃ ceramics via piezoresponse force microscopy", *Journal of Applied Physics*, 2015, 118, 072004, DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4927812>
- [74] V. R. Palkar, J. John, and R. Pinto, "Observation of saturated polarization and dielectric anomaly in magnetoelectric BiFeO₃ thin films", *Applied Physics Letters*, 2002, 80(9), 1628, DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1458695>
- [75] J. F. Scott, "Ferroelectrics go bananas", *Journal of Physics Condensed Matter*, 2008, 20(2), 021001, DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/02/021001>
- [76] A. Moure, J. Tartaj and C. Moure, "Processing and characterization of Sr doped BiFeO₃ multiferroic materials by high energetic milling", *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(25), 7042-7046, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.03.132>
- [77] H. Liu, Y. Pu, X. Shi and Q. Yuan, "Dielectric and ferroelectric properties of BiFeO₃ ceramics sintered in different atmospheres", *Ceramics International*, 2013, 39(1), S217-S220, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.065>
- [78] S. Das, S. Basu, S. Mitra, D. Chakravorty and B. N. Monda, "Wet chemical route to transparent BiFeO₃ films on SiO₂ substrates", *Thin Solid Films*, 2010, 518(15), 4071-4075, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.10.138>
- [79] W. Eerenstein, F. D. Morrison, J. Dho, M. G. Blamire, J. F. Scott and N. D. Mathur, "Comment on "Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures"", *Science*, 2005, 307(5713), 1203, DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1105422>

- [80] H. Béa, M. Bibes, A. Barthélémy, K. Bouzehouane, E. Jacquet, A. Khodan, J-P. Contour, S. Fusil, F. Wyczisk, A. Forget, D. Lebeugle, D. Colson and M. Viret, “Influence of parasitic phases on the properties of BiFeO₃ epitaxial thin films”, *Applied Physics Letters*, 2005, 87(7), 072508, DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2009808>
- [81] A. Lahmara, K. Zhao, S. Habouti, M. Dietze, C-H. Solterbeck and M. Es-Souni, “Off-stoichiometry effects on BiFeO₃ thin films”, *Solid State Ionics*, 2011, 202(1), 1-5, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.03.017>
- [82] H. Ke, W. Wang, Y. Wang, H. Zhang, D. Jia, Y. Zhou, X. Lu and P. Withers, “Dependence of dielectric behavior in BiFeO₃ ceramics on intrinsic defects”, *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 94-98, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.06.110>
- [83] Zhang, M. H. Lu, D. Wu, Y. F. Chen, and N. B. Ming, “Larger polarization and weak ferromagnetism in quenched BiFeO₃ ceramics with a distorted rhombohedral crystal structure”, *Applied Physics Letters*, 2005, 87(26), 1-3, DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2147719>
- [84] R. R. Das, D. M. Kim, S. H. Baek, and C. B. Eom, “Synthesis and ferroelectric properties of epitaxial BiFeO₃ thin films grown by sputtering”, *Applied Physics Letters*, 2006, 88(24), DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2213347>
- [85] J. Wu, J. Wang, D. Xiao and J. Zhu, “Resistive hysteresis in BiFeO₃ thin films”, *Materials Research Bulletin*, 2011, 46(11), 2183-2186, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.07.030>
- [86] E. T. Wefring, F. H. Schader, K. G. Webber, M-A. Einarsrud and T. Grande, “Electrical conductivity and ferroelastic properties of Ti-substituted solid solutions (1-x)BiFeO₃-xBi_{0.5}K_{0.5}TiO₃”, *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, 36(3), 497-506, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.09.044>
- [87] C. Ederer and N. A. Spaldin, “Influence of strain and oxygen vacancies on the magnetoelectric properties of multiferroic bismuth ferrite”, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2005, 71(22), DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.224103>
- [88] Y. Wang, G. Xu, L. Yang, Z. Ren, X. Wei, W. Weng, P. Du, G. Shen and G. Han, “Hydrothermal synthesis of single-crystal bismuth ferrite nanoflakes assisted by potassium nitrate”, *Ceramics International*, 2009, 35(3), 1285-1287, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.04.016>

- [89] A. Z. Simões, F. G. Garcia and C. S. Riccardi, “Rietveld analysis and electrical properties of lanthanum doped BiFeO₃ ceramics”, *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 116(2-3), 305-309, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.04.036>
- [90] Y.-H. Lee, J.-M. Wu and C.-H. Lai, “Influence of La doping in multiferroic properties of BiFeO₃ thin films”, *Applied Physics Letters*, 2006, 88(4), 1-3, DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2167793>
- [91] Q.-H. Jiang, C.-W. Nan and Z.-J. Shen, “Synthesis and properties of multiferroic La-modified BiFeO₃ ceramics”, *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89(7), 2123-2127, DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01062.x>
- [92] G. L. g and S. W. Or, “Structural transformation and ferroelectromagnetic behavior in single-phase Bi_{1-x}Nd_xFeO₃ multiferroic ceramics”, *Applied Physics Letters*, 2006, 89(5), DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2266992>
- [93] H. Uchida and S. Koda, “Crystal structure and ferroelectric properties of rare-earth substituted BiFeO₃ thin films”, *Journal of Applied Physics*, 2006, 100(1), DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2210167>
- [94] H. Naganuma, J. Miura and S. Okamura, “Ferroelectric, electrical and magnetic properties of Cr, Mn, Co, Ni, Cu added polycrystalline BiFeO₃ films”, *Applied Physics Letters*, 2008, 93(5), 052901, DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2965799>
- [95] S. K. Singh and H. Ishiwara, “Room temperature ferroelectric properties of Mn substituted BiFeO₃ thin films deposited on Pt electrodes using chemical solution deposition”, *Applied Physics Letters*, 2006, 88(26), DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2218819>
- [96] Z. Wen, G. Hu, S. Fan, C. Yang, W. Wu, Y. Zhou, X. Chen and S. Cui, “Effects of annealing process and Mn substitution on structure and ferroelectric properties of BiFeO₃ films”, *Thin Solid Films*, 2009, 517(16), 4497-4501, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.12.026>
- [97] C.-F. Chung, J.-P. Lin and J.-M. Wu, “Influence of Mn and Nb dopants on electric properties of chemical-solution-deposited BiFeO₃ films”, *Applied Physics Letters*, 2006, 88(24), 242909, DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2214138>
- [98] Y.-K. Jun, W.-T. Moon, C.-M. Chang, H.-S. Kim, H. S. Ryu, J. W. Kim, K. H. Kim and S.-H. Hong, “Effects of Nb-doping on electric and magnetic properties in multi-ferroic BiFeO₃ ceramics”, *Solid State Communications*, 2005, 135(1-2), 133-137, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2005.03.038>

- [99] Y-K. Jun and S-H. Jong, “Dielectric and magnetic properties in Co- and Nb-substituted BiFeO₃ ceramics”, *Solid State Communications*, 2007, 144(7-8), 329-333, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.08.029>
- [100] R.Mazumder and A.Sen, “Effect of Pb-doping on dielectric properties of BiFeO₃ ceramics”, *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 475(1-2), 577-580, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.07.082>
- [101] X. Qi, J. Dho, R. Tomov, M. G. Blamire and J. L. MacManus-Driscoll, “Greatly reduced leakage current and conduction mechanism in aliovalent-ion-doped BiFeO₃”, *Applied Physics Letters*, 2005, 86(6), 1-3, DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1862336>
- [102] V. A. Khomchenko, D. A. Kiselev, M. Kopcewicz, M. Maglione, V. V. Shvartsman, P. Borisov, W. Kleemann, A. M. L. Lopes, Y. G. Pogorelov, J. P. Araujo, R. M. Rubinger, N. A. Sobolev, J. M. Vieira and A. L. Kholkin, “Doping strategies for increased performance in BiFeO₃”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009, 321(11), 1692-1698, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.02.008>
- [103] Y. H. Gu, Y. Wang, F. Chen, H. L. W. Chan and W. P. Chen, “Nonstoichiometric BiFe_{0.9}Ti_{0.05}O₃ multiferroic ceramics with ultrahigh electrical resistivity”, *Journal of Applied Physics*, 2010, 108(9), 094112. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.350652>
- [104] H. Liu, Z. Liu and K. Yao, “Improved electric properties in BiFeO₃ films by the doping of Ti”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2007, 41(2), 123-128, DOI: <https://doi.org/10.1007/s10971-006-0514-x>
- [105] A. Z. Simões, R. F. Pianto, E. C. Aguiar, E. Longo and J. A. Varela, “Effect of niobium dopant on fatigue characteristics of BiFeO₃ thin films grown on Pt electrodes”, *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 479(1-2), 274-279, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.01.074>
- [106] G. D. Hu, S. H. Fan, C. H. Yang and W. B. Wu, “Low leakage current and enhanced ferroelectric properties of Ti and Zn codoped BiFeO₃ thin film”, *Applied Physics Letters*, 2008, 92(19), DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2918130>
- [107] H. Liu, Z. Liu and K. Yao, “Study of the electric properties of BiFe_{1-x}Zr_xO_{3+δ} films prepared by the sol-gel process”, *Physica B: Condensed Matter*, 2007, 391(1), 103-107, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.09.003>
- [108] B. Yu, M. Li, J. Wang, L. Pei, D. Guo and X. Zhao, “Enhanced electrical properties in multiferroic BiFeO₃ ceramics co-doped by La³⁺ and V⁵⁺”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2008, 41(18), 185401, DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/18/185401>

- [109] L. Cheng, G. Hu, B. Jiang, C. Yang, W. Wu and S. Fan, "Enhanced piezoelectric properties of epitaxial W-Doped BiFeO₃ thin films", *Applied Physics Express*, 2010, 3(10), DOI: <https://doi.org/10.1143/APEX.3.101501>
- [110] J. Walker, P. Bryant, V. Kurusingal, C. Sorrell, D. Kuscer, G. Drazic, A. Bencan, V. Nagarajan and T. Rojac, "Synthesis-phase-composition relationship and high electric-field-induced electromechanical behavior of samarium-modified BiFeO₃ ceramics", *Acta Materialia*, 2015, 83, 149-159, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.09.058>
- [111] S. Fujino, M. Murakami, V. Anbusathaiah, S.-H. Lim, V. Nagarajan, C. J. Fennie, M. Wuttig, L. Salamanca-Riba, and I. Takeuchi, "Combinatorial discovery of a lead-free morphotropic phase boundary in a thin-film piezoelectric perovskite", *Applied Physics Letters*, 2008, 92(20), 202904, DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2931706>
- [112] G. L. Yuan and S. W. Or, "Multiferroicity in polarized single-phase Bi_{0.875}Sm_{0.125}FeO₃ ceramics", *Journal of Applied Physics*, 2006, 100(2), 024109, DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2220642>
- [113] Y. B. Yao, W. C. Liu and C. L. Mak, "Pyroelectric properties and electrical conductivity in samarium doped BiFeO₃ Ceramics", *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 527, 157–162, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.02.182>
- [114] S. Karimi, I. M. Reaney, I. Levin, and I. Sterianou, "Nd-doped ceramics with antipolar order", *Applied Physics Letters*, 2009, 94(11), 112903, DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3097222>
- [115] S. Pu, H. Zheng, Z. Chen, M. Li, Z. Hu, J. Wang and H. Zoua, "The microstructure and ferroelectric property of Nd-doped multiferroic ceramics Bi_{0.85}Nd_{0.15}FeO₃", *Ceramics International*, 2015, 41(4), 5498-5504, DOI: <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.12.121>
- [116] I. Levin, M. G. Tucker, H. Wu, V. Provenzano, C. L. Dennis, S. Karimi, T. Comyn, T. Stevenson, R. I. Smith and I. M. Reaney, "Displacive Phase Transitions and Magnetic Structures in Nd-Substituted BiFeO₃", *Chemistry of Materials*, 2011, 23(8), 2166–2175, DOI: <https://doi.org/10.1021/cm1036925>
- [117] L. Jin, W. B. Luo, X. Qing, Y. Shuai, C. Yang, C. G. Wu and W. L. Zhang, "Nd doping effects on the multifunction properties of BiFeO₃", *Materials Research Innovations*, 2015, 19(7), s35-s39, DOI: <https://doi.org/10.1179/1432891715Z.0000000002049>

- [118] V.L. Mathe, K.K. Patankar, R.N. Patil and C.D. Lokhande, “Synthesis and dielectric properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ perovskites”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2004, 270(3), 380–388, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2003.09.004>
- [119] I. O. Troyanchuk, N. V. Tereshko, A. N. Chobot, M. V. Bushinsky and K. Bärner, “Weak ferromagnetism in BiFeO_3 doped with titanium”, *Physica B: Condensed Matter*, 2009, 404(21), 4185-4189, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2009.07.183>
- [120] W. Eerenstein, N. D. Mathur and J. F. Scott, “Multiferroic and magnetoelectric materials”, *Nature*, 2006, 442(7104), 759-765, DOI: <https://doi.org/10.1038/nature05023>
- [121] F. Bai, J. Wang, M. Wuttig, J. Li, N. Wang, A. P. Pyatakov, A. K. Zvezdin, L. E. Cross and D. Viehland, “Destruction of spin cycloid in (111)c -oriented BiFeO_3 thin films by epitaxial constraint: Enhanced polarization and release of latent magnetization”, *Applied Physics Letters*, 2005, 86(3), 1-3, DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1851612>
- [122] R. Mazumder, P. S. Devi, D. Bhattacharya, P. Choudhury and A. Sen, “Ferromagnetism in nanoscale BiFeO_3 ”, *Applied Physics Letters*, 2007, 91(6), 062510, DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2768201>
- [123] V. A. Khomchenko, D. A. Kiselev, J. M. Vieira, L. Jian, A. L. Kholkin, A. M. L. Lopes, Y. G. Pogorelov, J. P. Araujo and M. Maglione, “Effect of diamagnetic Ca, Sr, Pb, and Ba substitution on the crystal structure and multiferroic properties of the BiFeO_3 perovskite”, *Journal of Applied Physics*, 2008, 103(2), 024105, DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2836802>
- [124] P. Singh and J. H. Jung, “Effect of oxygen annealing on magnetic, electric and magnetodielectric properties of Ba-doped BiFeO_3 ”, *Physica B: Condensed Matter*, 2010, 405(4), 1086-1089, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2009.11.007>
- [125] Z. X. Cheng, X. L. Wang, Y. Du and S. X. Dou, “A way to enhance the magnetic moment of multiferroic bismuth ferrite”. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2010, 43(24), 242001, DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/24/242001>
- [126] H. Singh and K. L. Yadav, “Effect of Nb substitution on the structural, dielectric and magnetic properties of multiferroic $\text{BiFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ceramics”, *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 132(1), 17-21, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.08.058>

- [127] J. Wei, R. Haumont, R. Jarrier, P. Berhtet, and B. Dkhil, “Nonmagnetic Fe-site doping of BiFeO₃ multiferroic ceramics”, *Applied Physics Letters*, 2010, 96(10), 102509, DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3327885>
- [128] M. S. Bernardo, T. Jardiel, M. Peiteado, F. J. Mompeán, M. García-Hernández, M. A. García, M. Villegas and A. C. Caballero, “Intrinsic compositional inhomogeneities in bulk Ti-doped BiFeO₃: Microstructure development and multiferroic properties”, *Chemistry of Materials*, 2013, 25(9), 1533-1541, DOI: <https://doi.org/10.1021/cm303743h>
- [129] S-T. Zhang, Y. Zhang, M-H. Lu, C-L. Du, Y-F. Chen, Z-G. Liu, Y-Y Zhu and N-B. Ming, “Substitution-induced phase transition and enhanced multiferroic properties of Bi_{1-x}La_xFeO₃Bi_{1-x}La_xFeO₃ ceramics”, *Applied Physics Letters*, 2006, 88(16), 162901, DOI: <http://doi.org/10.1063/1.2195927>
- [130] J. Walker, H. Ursic, A. Bencan, B. Malic, H. Simons, I. Reaney, G. Viola, V. Nagarajan and T. Rojac, “Temperature dependent piezoelectric response and strain–electric-field hysteresis of rare-earth modified bismuth ferrite ceramics”, *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4, 7859-7868, DOI: <https://doi.org/10.1039/c6tc02000c>
- [131] J. Liu, L. Fang, F. Zheng, S. Ju and M. Shen, “Enhancement of magnetization in Eu doped BiFeO₃ nanoparticles”, *Applied Physics Letters*, 2009, 95(2), 022511, DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3183580>
- [132] S. W. Hyun, K. R. Choi and C. S. Kim, “The Magnetic Properties for Europium-Doped BiFeO₃”, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2011, 24(1-2), 635–639, DOI: <https://doi.org/10.1007/s10948-010-0959-6>
- [133] X. Zhang, Y. Sui, X. Wang, Y. Wang and Z. Wang, “Effect of Eu substitution on the crystal structure and multiferroic properties of BiFeO₃”, *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 507(1), 157-161, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.07.144>
- [134] Y. Yao, W. Liu, Y. Chan, C. Leung, C. Maka and B. Ploss, “Studies of Rare-Earth-Doped BiFeO₃ Ceramics”, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2011, 8(5), 1246–1253, DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2010.02577.x>
- [135] M. Li, Z. Hu, L. Pei, J. Liu, J. Wang, B. Yu and X. Zhao, “Multiferroic Properties of Rare-Earth Eu and Nd Doped BiFeO₃ Thin Films”, *Ferroelectrics*, 2010, 410(1), 3-10, DOI: <https://doi.org/10.1080/00150193.2010.486252>

- [136] J. Walker, H. Simons, D. O. Alikin, A. P. Turygin, V. Y. Shur, A. L. Kholkin, H. Ursic, A. Bencan, B. Malic, V. Nagarajan and T. Rojac, “Dual strain mechanisms in a lead-free morphotropic phase boundary ferroelectric”, *Scientific Reports*, 2016, 6, 19630, DOI: <https://doi.org/10.1038/srep19630>
- [137] Y. Q. Jia, “Crystal Radii and Effective Ionic Radii of the Rare Earth Ions”, *Journal of Solid State Chemistry*, 1991, 95(1), 184-187, DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(91\)90388-X](https://doi.org/10.1016/0022-4596(91)90388-X)
- [138] K. S. Nalwa and A. Garg, “Phase evolution, magnetic and electrical properties in Sm-doped bismuth ferrite”, *Journal of Applied Physics*, 2008, 103(4), 044101, DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2838483>
- [139] S. K. Singh, C. V. Tomy, T. Era, M. Itoh, and H. Ishiwara, “Improved multiferroic properties in Sm-doped BiFeO₃ thin films deposited using chemical solution deposition method”, *Journal of Applied Physics*, 2012, 111(10), 102801, DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4714650>
- [140] R. Ramesh and N. A. Spaldin, “Multiferroics: Progress and Prospects in Thin Films”, *Nature Materials*, 2007, 6, 21-29, DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat1805>
- [141] J. Wang, A. Scholl, H. Zheng, S. B. Ogale, D. Viehland, D. G. Scholm, N. A. Spalding, K. M. Rabe, M. Wuttig, L. Mohaddes, J. Neaton, U. Waghmare, T. Zhao and R. Ramesh, “Response to Comment on "Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures", *Science*, 2005, 307(5713), 1203, DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1103959>
- [142] S. Ryu, J-Y. Kim, Y-H. Shin, B.-G. Park, J. Y. Son and H. M. Jang, “Enhanced Magnetization and Modulated Orbital Hybridization in Epitaxially Constrained BiFeO₃ Thin Films with Rhombohedral Symmetry”, *Chemistry of Materials*, 2009, 21(21), 5050–5057, DOI: <https://doi.org/10.1021/cm9014496>
- [143] X. Tang, J. Dai, X. Zhu, J. Lin, Q. Chang, D. Wu, W. Song and Y. Sun, “Thickness-Dependent Dielectric, Ferroelectric, and Magnetodielectric Properties of BiFeO₃ Thin Films Derived by Chemical Solution Deposition”, *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, 95(2), 538–544, DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04920.x>
- [144] N. Pavlovic, J. D’Haen, H. Modarresi, A. Riskin, C. De Dobbelaere, M. J. Van Bael, K. Temst, A. Hardy and M. K. Van Bael, “BiFeO₃ thin films via aqueous solution deposition: a study of phase formation and stabilization”, *Journal of Materials Science*, 2015, 50(13), 4463-4476, DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-015-8987-z>

- [145] H. K. Jo, S. S. Kim and D. Do, “Fabrication and properties of $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ system by sol–gel process”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2009, 49(3), 336–340, DOI: <https://doi.org/10.1007/s10971-008-1868-z>
- [146] J. Chen, Z. Tang, Y. Bai and S. Zhao, “Multiferroic and magnetoelectric properties of $\text{BiFeO}_3/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ bilayer composite films”, *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 675(5), 257–265, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.119>
- [147] X. Tang, J. Dai, X. Zhu, L. Yin, R. Ang, W. Song, Z. Yang and Y. Sun, “Individual-Layer Thickness Effects on the Preferred c-Axis-Oriented BiFeO_3 Films by Chemical Solution Deposition”, *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 93(6), 1682–1687, DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03622.x>
- [148] S. K. Lee, B. H. Choi and D. Hesse, “Epitaxial growth of multiferroic BiFeO_3 thin films with (101) and (111) orientations on (100) Si substrates”, *Applied Physics Letters*, 2013, 102(24), 242906, DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4811484>
- [149] I-T. Bae, H. Naganuma, T. Ichinose and K. Sato, “Thickness dependence of crystal and electronic structures within heteroepitaxially grown BiFeO_3 thin films”, *Physical Review B*, 2016, 93, 064115, DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.064115>
- [150] S-H. Kim, J-W. Jeong, J-W. Lee and S-C. Shin, “Enhancement of saturation magnetization in epitaxial (111) BiFeO_3 films by magnetic annealing”, *Thin Solid Films*, 2009, 517(8), 2749–2752, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.11.111>
- [151] Z. Quan, H. Hu, S. Xu, W. Liu, G. Fang, M. Li and X. Zhao, “Surface chemical bonding states and ferroelectricity of Ce-doped BiFeO_3 thin films prepared by sol–gel process”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2008, 48(3), 261–266, DOI: <https://doi.org/10.1007/s10971-008-1825-x>
- [152] J. Liu, H. Deng, H. Cao, X. Zhai, J. Tao, L. Sun, P. Yang and J. Chu, “Influence of rare-earth elements doping on structure and optical properties of BiFeO_3 thin films fabricated by pulsed laser deposition”, *Applied Surface Science*, 2014, 307, 543–547, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.071>
- [153] Y-T. Liu, C-S. Ku, S-J. Chiu, H-Y. Lee and S-Y. Chen, “Ultrathin oriented BiFeO_3 films from deposition of atomic layers with greatly improved leakage and ferroelectric properties”, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2014, 6(1), 443–449, DOI: <https://doi.org/10.1021/am404498y>

- [154] E. Nieto, J. F. Fernandez, P. Duran and C. Moure, “Películas delgadas: fabricación y aplicaciones”, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 1994, 33(5), 245-258
- [155] S. J. A. Moniz, R. Quesada-Cabrera, C. S. Blackman, J. Tang, P. Southern, P. M. Weaverd and C. J. Carmalta, “A simple, low-cost CVD route to thin films of BiFeO₃ for efficient water photo-oxidation”, *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2, 2922, DOI: <https://doi.org/10.1039/c3ta14824f>
- [156] C. Ternon, J. Thery, T. Baron, C. Ducros, F. Sanchette and J. Kreisel, “Structural properties of films grown by magnetron sputtering of a BiFeO₃ target”, *Thin Solid Films*, 2006, 515(2), 481-484, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.12.267>
- [157] C. C. Lee and J. M. Wu, “Effect of film thickness on interface and electric properties of BiFeO₃ thin films”, *Applied Surface Science*, 2007, 253(17), 7069-7073, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.02.060>
- [158] X. Qi, W-C. Chang, J-C. Kuo, I-G. Chen, Y-C Chen, C-H. Ko and J-C-A. Huang, “Growth and characterisation of multiferroic BiFeO₃ films with fully saturated ferroelectric hysteresis loops and large remanent polarisations”, *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, 30(2), 283-287, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.05.038>
- [159] R. Y. Zheng, X. S. Gao, Z. H. Zhou, and J. Wang, “Multiferroic BiFeO₃ thin films deposited on SrRuO₃ buffer layer by rf sputtering”, *Journal of Applied Physics*, 2007, 101(5), 054104, DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2437163>
- [160] R. Y. Zheng, C. H. Sim, J. Wang and S. Ramak, “Effects of SRO Buffer Layer on Multiferroic BiFeO₃ Thin Films”, *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91(10), 3240-3244, DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02536.x>
- [161] Y-H. Lee, J-M. Wu, Y-L. Chueh and L-J. Chou, “Low-temperature growth and interface characterization of BiFeO₃ thin films with reduced leakage current”, *Applied Physics Letters*, 2005, 87(17), 172901, DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2112181>
- [162] P. Couture, G. V. M. Williams, J. Kennedy, J. Leveneur, P. P. Murmu, S. V. Chong and S. Rubanov, “Nanocrystalline multiferroic BiFeO₃ thin films made by room temperature sputtering and thermal annealing, and formation of an iron oxide-induced exchange bias”, *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 695, 3061-3068, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.344>

- [163] G. Rojas-George, A. Concha-Balderrama, H. Esparza-Ponce, J. Silva, J. T. E Galindo, M. P. Cruz, J. J. Gervacio, O. A. Graeve, G. Herrera, L. Fuentes and A. Reyes-Rojas, “Local polarization switching in Ba–Ni co-doped BiFeO₃ thin films with low rhombohedral-symmetry distortion”, *Journal of Materials Science*, 2016, 51(5), 2283–2291, DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9530-y>
- [164] S. Kaya, E. Yilmaz, A. Aktag and J. Seidel, “Characterization of interface defects in BiFeO₃ metal–oxide–semiconductor capacitors deposited by radio frequency magnetron sputtering”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2015, 26(8), 5987–5993, DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3174-1>
- [165] N. Somrani, A. Maaloul, H. Saidi, L. Stafford and M. Gaidi, “Microstructural and optical properties tuning of BiFeO₃ thin films elaborated by magnetron sputtering”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2015, 26(5), 3316–3323, DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-015-2833-6>
- [166] A. Crassous, T. Sluka, C. S. Sandu and N. Setter, “Thickness Dependence of Domain-Wall Patterns in BiFeO₃ Thin Films”, *Ferroelectrics*, 2015, 480(1), 41-48, DOI: <https://doi.org/10.1080/00150193.2015.1012414>
- [167] K. Prashanthi, M. Gupta, Y. Y. Tsui and T. Thundat, “Effect of annealing atmosphere on microstructural and photoluminescence characteristics of multiferroic BiFeO₃ thin films prepared by pulsed laser deposition technique”, *Applied Physics A*, 2013, 110(4), 903–907, DOI: <https://doi.org/10.1007/s00339-012-7194-x>
- [168] M. J. Han, Y. J. Wang, D. S. Ma, Y. L. Zhu, Y. L. Tang, Y. Liu, N. B. Zhang, J. Y. Ma and X. L. Ma, “Coexistence of rhombohedral and orthorhombic phases in ultrathin BiFeO₃ films driven by interfacial oxygen octahedral coupling”, *Acta Materialia*, 2018, 145, 220-226, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.12.038>
- [169] J. F. Ihlefeld, A. Kumar, V. Gopalan, D. G. Schlom, Y. B. Chen, X. Q. Pan, T. Heeg, J. Schubert, X. Ke, P. Schiffer, J. Orenstein, L. W. Martin, Y. H. Chu, and R. Ramesh, “Adsorption-controlled molecular-beam epitaxial growth of BiFeO₃”, *Applied Physics Letters*, 2007, 91(7), 071922, DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2767771>
- [170] R. P. Laughlin, D. A. Currie, R. Contreras-Guererro, A. Dedigama, W. Priyantha, R. Droopad, N. Theodoropoulou, P. Gao and X. Pan, “Magnetic and structural properties of BiFeO₃ thin films grown epitaxially on SrTiO₃/Si substrates”, *Journal of Applied Physics*, 2013, 113(17), 17D919, DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4796150>

- [171] Carlos Martínez Boubeta, “Heteroestructuras Fe/MgO(001): Epitaxia y propiedades magnéticas”. Tesis doctoral presentada en el Departamento de física de materiales de la universidad complutense de Madrid, 2003
- [172] J. F. Ihlefeld, W. Tian, Z.-K. Liu, W. A. Doolittle, M. Bernhagen, P. Reiche, R. Uecker, R. Ramesh and D. G. Schlom, “Adsorption-Controlled Growth of BiFeO₃ by MBE and Integration with Wide Band Gap Semiconductors, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 2009, 56(8), 19686967, DOI: <https://doi.org/10.1109/TUFFC.2009.1216>
- [173] N. Deepak, P. Carolan, L. Keeney, P. F. Zhang, M. E. Pemble and R. W. Whatmore, “Bismuth Self-Limiting Growth of Ultrathin BiFeO₃ Films, *Chemistry of Materials*, 2015, 27(19), 6508–6515, DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03034>
- [174] J. Thery, C. Dubourdieu, T. Baron, C. TERNON, H. Roussel and F. Pierre, “MOCVD of BiFeO₃ Thin Films on SrTiO₃”, *Chemical Vapour Deposition*, 2007, 13(5), 232–238, DOI: <https://doi.org/10.1002/cvde.200606571>
- [175] K. G. S. Ranmohotti, E. Josepha, J. Choi, J. X. Chang and J. B. Wiley, “Topochemical Manipulation of Perovskites: Low-Temperature Reaction Strategies for Directing Structure and Properties”, *Advanced Materials*, 2011, 23(4), 442-460, DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201002274>
- [176] M. Yoshimura, “Soft solution processing: concept and realization of direct fabrication of shaped ceramics (nano-crystals, whiskers, films, and/or patterns) in solutions without post-firing”, *Journal of Materials Science*, 2006 41(5), 1299–130, DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-006-7262-8>
- [177] M. Biswas and P-C. Su, “Chemical Solution Deposition Technique of Thin-Film Ceramic Electrolytes for Solid Oxide Fuel Cells”, *Modern Technologies for Creating the Thin-film Systems and Coatings*, 2017, Edited by Nikolay N. Nikitenkov, ISBN 978-953-51-3004-8, DOI: <http://doi.org/10.5772/66125>
- [178] T. W. Kueper, S. J. Visco and L.C. De Jonghe, “Thin-film ceramic electrolytes deposited on porous and non-porous substrates by sol-gel techniques”, *Solid State Ionics*, 1992, 52(1-3), 251-259, DOI: [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90113-4](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90113-4)
- [179] M^a Yolanda Castro Martín, “Recubrimientos protectores obtenidos por deposición electroforética (EPD) a partir de suspensiones sol-gel”, Tesis Doctoral presentada en la facultad de ciencias de la Universidad Autónoma de Madrid, 2003

- [180] R. W. Schwartz , T. L. Reichert , P. G. Clem , D. Dimos and David Liu, “A comparison of diol and methanol-based chemical solution deposition routes for PZT thin film fabrication”, *Integrated Ferroelectrics*, 1997, 18(1–4), 275–286, DOI: <https://doi.org/10.1080/10584589708221705>
- [181] S. D. Ramamurthi and D. A. Payne, “Structural investigations of prehydrolyzed precursors used in the sol-gel processing of lead titanate”, *Journal of the American Ceramic Society*, 1990, 73(8), 2547–2551, DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb07633.x>
- [182] C. J. Brinker and G. W. Scherer, “Sol → gel → glass: I. Gelation and gel structure”, *Journal of NonCrystalline Solids*, 1985, 70(3), 301–322, DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(85\)90103-6](https://doi.org/10.1016/0022-3093(85)90103-6)
- [183] M. Kallala, C. Sanchez and B. Cabane, “SAXS study of gelation and precipitation in titanium-based systems”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1992, 147-148, 189–193, DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(05\)80616-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(05)80616-7)
- [184] M. Paranthaman, S. S. Shoup, D. B. Beach, R. K. Williams and E. D. Specht, “Epitaxial growth of BaZrO₃ films on single crystal oxide substrates using sol-gel alkoxide precursors”, *Materials Research Bulletin*, 1997, 32(12), 1697–1704, DOI: [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(97\)00159-1](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(97)00159-1)
- [185] S. W. Yi, S. S. Kim, J. W. Kim, H. K. Jo, D. Do and W-J. Kim, “Multiferroic properties of BiFeO₃/Bi₄Ti₃O₁₂ double-layered thin films fabricated by chemical solution deposition”, *Thin Solid Films*, 517(24), 2009, 6737–6741, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.05.029>
- [186] L. E. Scriven, “Physics and applications of dip coating and spin coating”, *MRS Proceedings*, 1988, 121 (Symposium H–Better Ceramics Through Chemistry III), 717, DOI: <https://doi.org/10.1557/PROC-121-717>
- [187] B. L. Hu, Z. Z. Li, H. Q. Zhang, S. Y. Chen, Q. Y. Ye, J. F. Zhao, Y. Zhao and Z. G. Huang, “Preparation and properties of La-doped BiFeO₃ thin films”, *Materials Science Forum*, 2016, 848, 645-651, DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.848.645>
- [188] V. Fruth, M. Popa, J. M. Calderon-Moreno, E. M. Anghel, D. Berger, M. Gartner, M. Anastasescu, P. Osiceanu and M. Zaharescu, “Chemical solution deposition and characterization of BiFeO₃ thin films”, *Journal of the European Ceramic Society*, 2007 27(13–15), 4417-4420, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.175>

- [189] J. Taylor, “Spin Coating: An Overview”, *Journal of Metal Finishing*, 2001, 99(1), 16-21, DOI: [https://doi.org/10.1016/S0026-0576\(01\)80527-4](https://doi.org/10.1016/S0026-0576(01)80527-4)
- [190] Marta Rosel Pérez, “Películas orgánicas delgadas preparadas mediante diversos métodos”, Tesis doctoral presentada en el departamento de Química Física y Termodinámica aplicada de la Universidad de Córdoba, 2005
- [191] S. M. H. Shah, A. Akbar, S. Riaz, S. Atiq and S. Naseem, “Magnetic, Structural, and Dielectric Properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{K}_x\text{FeO}_3$ Thin Films Using Sol-Gel”, *IEEE Transactions on Magnetics*, 2014, 50(8), 14544337, DOI: <https://doi.org/10.1109/TMAG.2014.2310691>
- [192] X. Tang, X. Zhu, J. Dai and Y. Sun, “Self-limited grain growth, dielectric, leakage and ferroelectric properties of nanocrystalline BiFeO_3 thin films by chemical solution deposition”, *Acta Materialia*, 2013, 61(5), 1739–1747, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.11.048>
- [193] J. Zeng, Z. H. Tang, M. H. Tang, D. L. Xu, Y. G. Xiao, B. W. Zeng, L. Q. Li and Y. C. Zhou, “Enhanced ferroelectric, dielectric and leakage properties in Ce and Ti co-doping BiFeO_3 thin films”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2014, 72(3), 587–592, DOI: <https://doi.org/10.1007/s10971-014-3481-7>
- [194] S. K. Singh, R. Ueno, H. Funakubo, H. Uchida, S. Koda and H. Ishiwara, “Dependence of Ferroelectric Properties on Thickness of BiFeO_3 Thin Films Fabricated by Chemical Solution Deposition”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 2005, 44(12), 8525, DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.44.8525>
- [195] A. Hardy, J. D’Haen, L. Goux, D. Wouters, M. K. Van Bael, H. Van den Rul and J. Mullens, “Aqueous Chemical Solution Deposition of ferroelectric Ti^{4+} cosubstituted $(\text{Bi,L a})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Thin Films”, *Chemistry of Materials*, 2007, 19(12), 2994-3001, DOI: <https://doi.org/10.1021/cm070101x>
- [196] A. Hardy, H. Van den Rul, M. K. Van Bael and J. Mullens, “Hyphenated thermal analysis for in situ study of $(\text{Bi,Nd})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ formation from aqueous solution–gel synthesis”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2009, 96(3), 955-960, DOI: <http://doi.org/10.1007/s10973-009-0051-2>
- [197] A. Hardy, S. Gielis, H. Van den Rul, J. D’Haen, M. K. Van Bael and J. Mullens, “Effects of precursor chemistry and thermal treatment conditions on obtaining phase pure bismuth ferrite from aqueous gel precursors”, *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, 29 (2009) 3007–3013, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.05.018>

- [198] M. Popa, S. Preda, V. Fruth, K. Sedláčková, C. Balázs, D. Crespo and J. M. Calderón-Moreno, “BiFeO₃ films on steel substrate by the citrate method”, *Thin Solid Films*, 2009, 517(8), 2581–2585, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.10.030>
- [199] A. Hardy, D. Mondelaers, M. K. Van Bael, J. Mullens, L. C. Van Poucke, G. Vanhoyland and J. D’Haen, “Synthesis of (Bi,La)₄Ti₃O₁₂ by a new aqueous solution-gel route”, *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24(6), 905–909, DOI: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00420-5](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00420-5)
- [200] A. Hardy, G. Vanhoyland, M. K. Van Bael, J. Mullens and L. Van Poucke, “A statistical approach to the identification of determinant factors in the preparation of phase pure (Bi,La)₄Ti₃O₁₂ from an aqueous citrate gel”, *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24(9), 2575–2581, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2003.09.018>
- [201] A. Hardy, K. Van Werde, G. Vanhoyland, M. K. Van Bael, J. Mullens and L. C. Van Poucke, “Study of the decomposition of an aqueous metal–chelate gel precursor for (Bi,La)₄Ti₃O₁₂ by means of TGA–FTIR, TGA–MS and HT-DRIFT”, *Thermochimica Acta*, 2003, 397(1-2), 143–153, DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(02\)00272-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00272-1)
- [202] A. Hardy, S. Van Elshocht, J. D’Haen, O. Douhéret, S. De Gendt, C. Adelmann, M. Caymax, T. Conard, T. Witters, H. Bender, O. Richard, M. Heyns, M. D’Olieslaeger, M. K. Van Bael and J. Mullens, “Aqueous chemical solution deposition of ultrathin lanthanide oxide dielectric films”, *Journal of Materials Research*, 2007, 22(12). 3484–3493, DOI: <https://doi.org/10.1557/JMR.2007.0433>
- [203] M. K. Van Bael, D. Nelis, A. Hardy, D. Mondelaers, K. Van Werde, J. D’Haen, G. Vanhoyland, H. Van Den Rul, J. Mullens, L. C. Van Poucke, F. Frederix and D. J. Wouters, “Aqueous chemical solution deposition of ferroelectric thin films”, *Integrated ferroelectrics*, 2010, 45(1), 113–122, DOI: <https://doi.org/10.1080/10584580215353>
- [204] N. Sato and Y. Shimogaki, “O₃-TEOS CVD Film Formation on Thermal SiO₂ Pre-Coated with Ethanol”, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2012, 1(5), N73–N78, DOI: <https://doi.org/10.1149/2.002205jss>
- [205] S. Gielis, M. Ivanov, N. Peysa, E. J. Van den Ham, N. Pavlovic, J. Banys, A. Hardy and M. K. Van Bael, “Aqueous chemical solution deposition of ultra high-k LuFeO₃ thin films”, *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37(2), 611–617, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.08.042>
- [206] V. Mathot, “Calorimetry and thermal Analysis of polymers”, ed. H. Publishers, New York, 1994

- [207] R. Jenkins and R. Snyder, "Introduction to X-ray powder diffractometry", J.W. Sons, Editor, New York, 1996
- [208] Marco Peiteado López, "Control de la microestructura funcional en varistores cerámicos de alto voltaje basados en $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ ", Tesis doctoral presentada en la facultad de ciencias de la Universidad Autónoma de Madrid, 2004
- [209] Mara Bernardo Sacristán, "Síntesis, sinterización y propiedades de materiales multiferroicos basados en BiFeO_3 ", Tesis Doctoral presentada en la facultad de ciencias de la Universidad Autónoma de Madrid, 2013
- [210] A. Le Bail, "Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection", *Powder Diffraction*, 2005, 20(4), 316-326, DOI: <https://doi.org/10.1154/1.2135315>
- [211] J. Rodríguez-Carvajal, "FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis", *Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr*, 1990, 127, Toulouse, France
- [212] Amador Caballero Cuesta, "Diseño de Materiales Basados en BaTiO_3 , con Microestructura Controlada Aplicables como Condensadores Cerámicos Multicapa", Tesis Doctoral presentada en la facultad de ciencias de la Universidad Autónoma de Madrid, 1994
- [213] A. R. West, D. C. Sinclair and N. Hirose, "Characterization of Electrical Materials, Especially Ferroelectrics, by Impedance Spectroscopy", *Journal of Electroceramics*, 1997, 1(1), 65-71, DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1009950415758>
- [214] I. M. Hodge, M. D. Ingram and A. R. West, "Impedance and modulus spectroscopy of polycrystalline solid electrolytes", *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1976, 74(2), 125-143, DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(76\)80229-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(76)80229-X)
- [215] R. D. Armstrong, T. Dickinson and P. M. Willis, "The A.C. impedance of powdered and sintered solid ionic conductors", *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1974, 53(3), 389-405, DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(74\)80077-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(74)80077-X)
- [216] P. Ramos, "Estudio de la Ferroelectricidad en Láminas Delgadas de Titanato de Plomo modificados, obtenidas por Sol-Gel", Tesis Doctotal presentada en la facultad de ciencias de la Universidad Autónoma de Madrid, 1997

- [217] Elvira Paz Pérez de Colosía, “Preparation, characterization and magnetic properties of epitaxial iron nanostructures”, Tesis Doctoral presentada en el Departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad Autónoma de Madrid, 2010
- [218] Manual de usuario Quantum Design MPS. Ed. Q. D. Inc, 2005
- [219] D. Hong, S. Yu and J. Cheng, “Sm-Ti co-substituted BiFeO₃ thin films prepared by sol-gel technique”, *Current Applied Physics*, 2011, 11(3), S255-S259, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2011.01.029>
- [220] N. M. Rahaman, “Ceramic Processing and Sintering”, Second Edition, 270 Madison Avenue, New York, 2003
- [221] P. Godara, A. Agarwal, N. Ahlawat and S. Sanghi, “Crystal structure refinement, dielectric and magnetic properties of Sm modified BiFeO₃ multiferroic”, *Journal of Molecular Structure*, 2015, 1097, 207–213, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.05.022>
- [222] B. Deka, S. Ravi and D. Pamu, “Evolution of structural transition, grain growth inhibition and collinear antiferromagnetism in (Bi_{1-x}Sm_x)FeO₃ (x = 0 to 0.3) and their effects on dielectric and magnetic properties”, *Ceramics International*, 2017, 43(18), 16580–16592, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.046>
- [223] C. Anthonyraj, M. Muneeswaran, S. G. Raj, N. V. Giridharan, V. Sivakumar and G. Senguttuvan, “Effect of samarium doping on the structural, optical and magnetic properties of sol–gel processed BiFeO₃ thin film”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2015, 26(1), 49–58, DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-014-2361-9>
- [224] G. Rojas-George , J. Silva, R. Castañeda , D. Lardizábal, O.A. Graeve, L. Fuentes, A. Reyes-Rojas, “Modifications in the rhombohedral degree of distortion and magnetic properties of Ba-doped BiFeO₃ as a function of synthesis methodology”, *Materials Chemistry and Physics*, 2014, 146(1-2), 73-81, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.02.044>
- [225] T. Jardiel, M. A. De La Rubia and M. peiteado, “Control of functional microstructure in WO₃-doped Bi₄Ti₃O₁₂ ceramics”, *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91(4), 1083–1087, DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02293.x>
- [226] M. S. Bernardo, T. Jardiel and M. Villegas, “Síntesis y evolución microestructural de cerámicas de BiFeO₃ modificadas con ZnO”, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 2010, 49(1), 47-52

- [227] R. C. Weast and M. J. Astle, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 59th ed., CRC Press, Boca Raton (FL), 1979
- [228] J. Kragten, "Atlas of metal—ligand equilibria in aqueous solution", *Electrochimica Acta*, 1979, 24(6), 729, DOI: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(79\)87059-0](https://doi.org/10.1016/0013-4686(79)87059-0)
- [229] K. Van Werde, G. Vanhoyland, D. Nelis, D. Mondelaers, M. K. Van Bael, J. Mullens and L. C. Van Poucke, "Phase formation of ferroelectric perovskite 0.75 Pb(Zn_{1/3},Nb_{2/3})O_{3-0.25}-BaTiO₃ prepared by aqueous solution-gel chemistry", *Journal of Materials Chemistry*, 2001, 11(4), 1192-1197, DOI: <http://doi.org/10.1039/B100209K>
- [230] A. Hardy, D. Mondelaers, G. Vanhoylan, M. K. Van Bael, J. Mullens and L. C. Van Poucke, "The formation of ferroelectric bismuth titanate (Bi₄Ti₃O₁₂) from an aqueous metal-chelate gel", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2003, 26(1-3), 1103-1107, DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1020762824990>
- [231] B. W. Shivaraj, H. N. N. Murthy, M. Krishna and S. C. Sharma, "Investigation of Influence of Spin Coating Parameters on the Morphology of ZnO Thin Films by Taguchi Method", *International Journal of Thin Films Science and Technology*, 2013, 2(2), 143-154, DOI: <https://doi.org/10.12785/ijtfst/020210>
- [232] E. Mohajerani, F. Farajollahi, R. Mahzoon and S. Bagheri, "Morphological and thickness analysis for PMMA spin coated films", *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2007, 9(12), 3901–3906
- [233] M. M. Barbooti and D. A. Al-Sammerrai, "Thermal decomposition of citric acid", *Thermochimica Acta*, 1986, 98, 119-126, DOI: [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(86\)87081-2](https://doi.org/10.1016/0040-6031(86)87081-2)
- [234] M. S. Bernardo, "Synthesis, microstructure and properties of BiFeO₃-based multiferroic materials: A review", *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 2014, 53(1), 1-14, DOI: <https://doi.org/10.3989/cyv.12014>
- [235] C. Gumiel, T. Vranken, M. S. Bernardo, T. Jardiel, A. Hardy, M. K. Van Bael, M. Peiteado, "Thin film composites in the BiFeO₃–Bi₄Ti₃O₁₂ system obtained by an aqueous solution-gel deposition methodology", *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, in press, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2017.09.001>
- [236] O. Auciello, J. F. Scott and R. Ramesh, "The physics of Ferroelectric Memories", *Physics Today*, 1998, 51(7), 22-27, DOI: <https://doi.org/10.1063/1.882324>

- [237] C. A-Paz de Araujo, J. D. Cuchiari, L. D. McMillan, M. C. Scott and J. F. Scott, “Fatigue-free ferroelectric capacitors with platinum electrodes”, *Nature*, 1995, 374, 627–629, DOI: <https://doi.org/10.1038/374627a0>
- [238] D. Rivero, L. Pardo and R. Jiménez, “Instalación para medir el lazo de histéresis y las corrientes de conmutación en láminas delgadas de materiales ferroeléctricos”, *Revista Cubana de Física*, 2009, 26(2A), 169-173
- [239] E. Fatuzzo and W. J. Merz, “Ferroelectricity”, ed. North–Holland, 1967
- [240] R. Jiménez, C. Alemany, M. L. Calzada, A. González, J. Ricote and J. Mendiola, “Processing effects on the microstructure and ferroelectric properties of strontium bismuth tantalate thin films”, *Applied Physics A*, 2002, 75(5), 607-615, DOI: <https://doi.org/10.1007/s003390101072>
- [241] C. Gutierrez-Lázaro, I. Bretos, R. Jimenez, J. Ricote, H. El Hosiny, D. Perez-Mezcua, R. J. J. Rioboo, M. García-Hernandez and M. L. Calzada, “Solution Synthesis of BiFeO₃ Thin Films onto Silicon Substrates with Ferroelectric, Magnetic, and Optical Functionalities”, 2013, 96(10), 3061-3069, DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.12569>
- [242] C. M. Raghavan, J. W. Kim and S. S. Kim, “Effects of Ho and Ti Doping on Structural and Electrical Properties of BiFeO₃ Thin Films”, *Journal of the American Ceramic Society*, 2014, 97(1), 235-240, DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.1264>
- [243] Y. Sun, W. Cai, R. Gao, X. Cao, F. Wang, T. Lei, X. Deng, G. Chen, H. He and C. Fu, “Effects of annealing atmosphere on microstructure, electrical properties and domain structure of BiFeO₃ thin films”, *Journal of Materials Science*, 2017, 28, 12039–12047, DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7015-2>
- [244] M. McElfresh, “Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements Featuring Quantum Design’s Magnetic property Measurement system”, Purdue University, Quantum Design, 1994