



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA**

FACULTAD DE CIENCIAS

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y  
DIELÉCTRICA DE LA CROMITA MULTIFERROICA DE  $YCrO_3$**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
LICENCIADO EN FÍSICA

PRESENTA:

**VICTORIA RAMOS MUÑIZ**

TUTOR:

DRA. MA. DE LA PAZ CRUZ JÁUREGUI  
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLIGÍA.

ENSENADA, B.C.

AGOSTO 2015

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

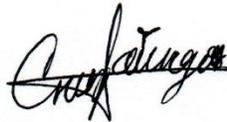
**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y  
DIELÉCTRICA DE LA CROMITA MULTIFERROICA DE  
YCrO<sub>3</sub>**

**TESIS PROFESIONAL**

**QUE PRESENTA:**

**VICTORIA RAMOS MUÑIZ**

**APROBADO POR:**



---

**DRA. MA. DE LA PAZ CRUZ JÁUREGUI  
PRESIDENTE DEL JURADO**



---

**DR. ALEJANDRO CÉSAR DURÁN HERNÁNDEZ  
1ER. VOCAL**



---

**DR. JAVIER CAMACHO GONZÁLEZ  
SECRETARIO**

**Resumen** de la tesis de **Victoria Ramos Muñiz**, presentada como requisito para la obtención de grado de Licenciado en Física. Ensenada, Baja California agosto de 2015.

## **SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA CROMITA MULTIFERROICA DE $YCrO_3$ .**

Resumen aprobado por:



---

Dra. Ma. de la Paz Cruz Jáuregui  
Directora de Tesis

Los materiales *multiferroicos*, aquéllos que presentan dos de los tres tipos de comportamiento ferroico (ferroelectricidad, ferroelasticidad y ferromagnetismo), han despertado un gran interés científico y tecnológico en los últimos años ya que proporcionan grados de libertad adicionales para el diseño de nuevos dispositivos tecnológicos. Un subgrupo de estos materiales son los llamados *magnetoeléctricos* que presentan ferroelectricidad y ferromagnetismo, donde la aplicación de un campo eléctrico afecta las propiedades magnéticas, o viceversa. Sin embargo, puesto que la ferroelectricidad y el ferromagnetismo sólo pueden coexistir bajo condiciones difíciles de lograr, el número de materiales magnetoeléctricos existente es muy reducido.

La cromita de itrio,  $YCrO_3$ , presenta su transición para-ferroeléctrica a los 473 K, y la ferromagnética a 140 K. Sin embargo, sus propiedades ferroeléctricas se consideran “débiles” y muestra altas pérdidas dieléctricas. Aun así, las propiedades ferroeléctricas son susceptibles a mejorarse.

Resulta claro que la modificación de las propiedades de un sistema mediante sustitución catiónica, debe partir de un método optimizado para la elaboración del material puro, pero tal cosa no ha sido reportada para la comita de itrio debido a que este material es uno de los multiferroicos más recientemente propuestos. Más aún, las altas pérdidas dieléctricas podrían estar asociadas al mismo hecho: la falta de un estudio sistemático de la variación de las propiedades en función de los parámetros de síntesis. Por ello es que el trabajo de investigación que se propone para esta tesis, tiene como objetivo fundamental optimizar el método de síntesis, por reacción al estado sólido, de las cerámicas de  $YCrO_3$ .

Se obtuvieron como principales resultados que, la fase cristalina pura del  $YCrO_3$  aparece después de una temperatura de sinterización mínima de 1300 °C y se observó que las muestras sinterizadas a 1500 °C presentaron las mejores propiedades físicas y dieléctricas.

Los resultados aquí obtenidos han servido como punto de partida para estudios subsecuentes de películas delgadas y ultradelgadas de  $YCrO_3$  con mejores características dieléctrico-ferroeléctricas.

*Dedico esta tesis a todo aquél que se atreve a vencer sus  
miedos y ser libre.*

## **Agradecimientos**

Agradezco a mis padres Ma. Guadalupe Muñiz Pasillas y Manuel de Jesús Ramos Inostros por todo el apoyo y amor incondicional que me han brindado siempre. A mis hermanos que han sido un gran ejemplo a seguir. Así como a toda mi familia que ha creído siempre en mí.

A todos con los que he compartido momentos agradables tanto en UABC y CNYN, quienes me han acompañado todos estos años.

Agradezco al Dr. Santiago Camacho López por su apoyo y motivación para concluir con este trabajo. A Yasmin Esqueda y Luis Felipe Devia por su compañerismo, amistad y gran ejemplo a seguir, porque no se rinden y logran todo lo que se proponen. A Fabián Alonso por su amistad, cariño, buenos consejos y motivación. Y a todo el personal administrativo y académico del Departamento de Óptica, CICESE.

Quiero agradecer especialmente al Dr. Roberto Machorro Mejía por su amistad, porque siempre estuvo motivándome a terminar, porque siempre me recordaba lo capaz que puedo llegar a ser y que gracias a él no me rendí.

Agradezco en especial a la Dra. Ma. de La Paz Cruz Jáuregui, por su infinita paciencia como directora de esta tesis, por confiar en mí y guiarme a lo largo de este trabajo.

A los Drs. Alejandro C. Durán y Javier Camacho, miembros del comité de tesis, por su paciencia y tiempo brindado durante la realización de este trabajo. Agradezco especialmente a Duilio Valdespino Padilla por su compañerismo y apoyo en este proyecto y al Dr. Ramon Alvaro Vargas Ortiz por su colaboración y aportación de las pastillas elaboradas en alta presión.

A PAPIIT-UNAM y a CONACyT que a través de los proyectos IN107312 y 174391 respectivamente, proveyeron en parte, los recursos económicos para este trabajo de investigación.

# ÍNDICE GENERAL

<b>Resumen</b> .....	i
<b>Dedicatorias</b> .....	ii
<b>Agradecimientos</b> .....	iii
<b>Contenido</b>	
<b>Lista de Figuras</b> .....	vi
<b>Introducción</b> .....	1
<b>Capítulo I. Conceptos básico</b>	
I.1 Introducción .....	6
I.2 Constante dieléctrica y pérdidas dieléctricas .....	7
I.2.1 Polarización .....	9
I.2.2 Polarizabilidad .....	11
I.2.3 Pérdidas dieléctricas .....	15
I.3 Ferroeléctricidad .....	17
I.4 Dominios ferroeléctricos .....	18
I.5 Lazo de histéresis .....	19
I.6 Transición para-ferroeléctrica .....	21
<b>Capítulo II. Metodología</b>	
II.1 Introducción .....	25
II.2 Elaboración de la cerámica .....	28
II.2.1 Relación estequiométrica .....	30
II.2.2 Molido del material .....	31
II.2.3 Calcinación .....	32
II.2.4 Prensado .....	33

II.2.5 Sinterización .....	34
II.3 Métodos de caracterización .....	35
II.3.1 Difracción de rayos x (XRD) .....	35
II.3.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM) .....	37
II.3.3 Espectroscopia por dispersión de energía (EDS) .....	39
II.3.4 Determinación de la permitividad .....	40

### **Capítulo III. Resultados y discusión**

III.1 Introducción .....	41
III.2 Optimización de la temperatura de sinterización .....	42
III.3 Optimización de la densidad .....	44
III.4 Incremento de la densidad aumentando la temperatura de sinterización.....	45
III.5 Incremento de la densidad aumentando la presión usada para empastillar .....	49
III.6 Incremento de la densidad en muestras empastilladas a 50299 psi, aumentando aún más la temperatura de sinterización .....	51
III.6A Constante y pérdidas dieléctricas en la cerámica empastillada a 50299 psi y sinterizada a 1550 °C .....	54
III.7 Incremento de la presión de empastillado en cerámicas sinterizadas a 1550°C .....	56
III.7A Constante dieléctrica en la cerámica empastillada a 237930 psi y sinterizada a 1550 °C .....	59

### **Capítulo IV. Conclusiones** .....

### **Bibliografía** .....

## LISTADO DE FIGURAS

### Figura

1	Lazo de histéresis de un material ferroeléctrico.....	2
2	Lazo de histéresis de un material ferromagnético.....	3
3	Representación de la combinación de los lazos de histéresis ferroeléctrico y ferromagnético en un material multiferroico magnetoeléctrico.....	4
<b>CAPÍTULO I</b>		
4	a) Capacitor de placas paralelas de área A y con una separación d entre ellas y b) sección transversal que ilustra la distribución de cargas $\pm q$ cuando se aplica una diferencia de potencial V entre las placas.....	8
5	Representación de un dipolo: dos cargas de igual magnitud y signo contrario, separadas por una distancia r.....	10
6	a) Tipos de polarizabilidad y moléculas polares, b) en ausencia de un campo eléctrico aplicado y c) bajo la acción del campo eléctrico. (K. Uchino, 2000).....	12
7	Curva de polarizabilidad en función de la frecuencia del campo eléctrico aplicado. (C. Kittel, 2005).....	14
8	a) Circuito equivalente de un condensador con corriente de fuga y b) representación en fasores de las corrientes involucradas.....	16
9	a) Estructura perovskita, con fórmula $ABO_3$ , y b) desplazamiento de iones que “deforman” la perovskita, dando lugar a celda tetragonal, la que presenta el $BaTiO_3$ . (C. Kittel, 2005).....	18
10	Dominios en un material ferroeléctrico a) sin campo eléctrico aplicado, b) durante el proceso de polarizado, aplicando un campo eléctrico alto $\vec{E}$ , y c) después del polarizado. Las flechas más pequeñas (en negro) indican momentos dipolares mientras que las más grandes (grises), la polarización de cada dominio.....	19

11	Lazo de histéresis de un material ferroeléctrico. Las flechas dentro de los círculos indican la dirección de la polarización en los dominios....	21
12	Curva de permitividad Vs. Temperatura de la cerámica $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ . El pico de la curva, en $305^\circ\text{C}$ , define la temperatura de transición paraferroeléctrica (M.P. Cruz, 2001).....	23
13	Gráfica de constante dieléctrica contra temperatura para el $\text{BaTiO}_3$ . Los picos indican cambios en la estructura cristalina, la que se indica junto con la dirección de su polarización espontanea (K. Uchino, 2000).....	24
<b>CAPÍTULO II</b>		
14	Estructura cristalina tipo perovskita de la cerámica de $\text{YCrO}_3$ .....	27
15	Relaciones importantes en la fabricación de cerámicas.....	28
16	Esquema de pasos utilizados en la técnica de reacción de estado sólido.	29
17	Fotografía de la mezcla de reactivos de $\text{Y}_2\text{O}_3$ y $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , usados para obtener $\text{YCrO}_3$ , a) en forma de polvos y b) con alcohol isopropílico adicional usando un mortero de ágata.....	31
18	Esquema de la rampa utilizada en la calcinación de la cerámica $\text{YCrO}_3$ .	32
19	Fotografía del troquel y prensa hidráulica utilizados en la elaboración de las pastillas.....	33
20	Rampa utilizada para la sinterización de $\text{YCrO}_3$ .....	34
21	a) Fenómeno de difracción de rayos x en un sólido cristalino y b) esquema básico de un difractómetro de rayos x.....	36
22	Fenómenos de interacción de un haz de electrones con una muestra....	37
23	Diagrama del equipo de SEM.....	38
24	Fenómeno utilizado en la técnica de espectroscopia de dispersión de energía, a) expulsión de electrones de capas interiores y b) decaimiento de capas superiores y producción de rayos x.....	39

### CAPÍTULO III

25	a) Difractograma de las muestras sinterizadas a diferentes temperaturas y b) amplificación del pico de $Y_2O_3$ localizado en $29.30^\circ$ de $2\theta$ .....	42
26	Comparación del difractograma de rayos x de la muestra sinterizada a $1300^\circ C$ y la carta cristalográfica 34-0365, correspondiente al $YCrO_3$ ...	43
27	Espectro de EDS de las muestra de $YCrO_3$ sinterizada a $1300^\circ C$ .....	44
28	Difractograma de rayos x de las cerámicas de $YCrO_3$ sinterizadas a diferentes temperaturas.....	45
29	Gráfica de densidad en función de la temperatura de sinterización, de cerámicas de $YCrO_3$ empastilladas a 25149 psi.....	46
30	Micrografías de SEM de las cerámicas de $YCrO_3$ empastilladas a 25149 psi y sinterizadas a diferentes temperaturas.....	47
31	Gráfica de tamaño de grano contra temperatura de sinterización de cerámicas de $YCrO_3$ empastilladas con 25149 psi.....	48
32	Gráfica de densidad en función de la presión de empastillado de cerámicas de $YCrO_3$ sinterizadas a $1450^\circ C$ .....	50
33	Gráfica de densidad en función de la temperatura de sinterización de cerámicas de $YCrO_3$ empastilladas a 50299 psi.....	51
34	Micrografías de SEM de las cerámicas $YCrO_3$ sinterizadas a diferentes temperaturas y empastilladas con 50299 psi.....	52
35	Gráfica de tamaño de grano contra temperatura de sinterización de cerámicas de $YCrO_3$ empastilladas con 50299 psi.....	53
36	Curvas de a) constante dieléctrica y b) pérdidas dieléctricas en función de la temperatura y de la frecuencia, de la cerámica de $YCrO_3$ preparada a 50299 psi y sinterizada a $1550^\circ C$ . Inserto: amplificación de las pérdidas dieléctricas a temperaturas alrededor de la ambiente y a una frecuencia de 1 kHz.....	55

37	Densidad contra presión de las cerámicas de $\text{YCrO}_3$ sinterizadas a 1450 °C y 1550 °C .....	57
38	Pérdidas dieléctricas en función de la temperatura y de la frecuencia, de la cerámica de $\text{YCrO}_3$ preparadas a a) 100302 y b) 237930 psi y sinterizadas a 1550 °C.....	58
39	Permitividad contra temperatura en la cerámica de $\text{YCrO}_3$ preparada a 237930 psi y sinterizada a 1550 °C.....	60

## INTRODUCCIÓN

En años recientes, se ha encontrado que existen materiales con dos o más propiedades ya conocidas que solo se habían identificado y estudiado por separado, lo que ha desatado gran actividad dentro de la investigación científica, impulsada en gran parte por las posibles aplicaciones tecnológicas. Un ejemplo de estos materiales lo constituyen los multiferroicos, que por definición son los que poseen dos de los tres comportamientos ferroicos: ferroelectricidad, ferroelasticidad y ferromagnetismo, los que tienen asociada una polarización eléctrica, deformación mecánica o magnetización espontánea, respectivamente.

Gracias a la combinación de propiedades, los materiales multiferroicos proporcionan grados de libertad adicionales útiles en los diseños de nuevos dispositivos, en especial aquéllos que son a la vez ferroeléctricos y ferromagnéticos (M. E. Fuentes *et al.*, 2007). Como el estudiado en este trabajo, YCrO<sub>3</sub>.

Los materiales ferroeléctricos presentan una polarización eléctrica espontánea, cuyo sentido se invierte al aplicar un campo eléctrico. A la curva de polarización en función del campo eléctrico que describe un ferroeléctrico, se le llama lazo de histéresis, la cual se muestra en la figura 1, donde puede observarse que aun cuando el campo eléctrico sea nulo, una cierta polarización permanece. Tal polarización se conoce como remanente y se denota por,  $\pm \vec{P}_r$ . A los valores del campo eléctrico donde la polarización se anula se les llama campo coercitivo,  $\pm \vec{E}_c$ . De tal manera que para pasar de una polarización positiva a una negativa, o viceversa, es necesario aplicar un campo eléctrico de magnitud mayor al campo coercitivo.

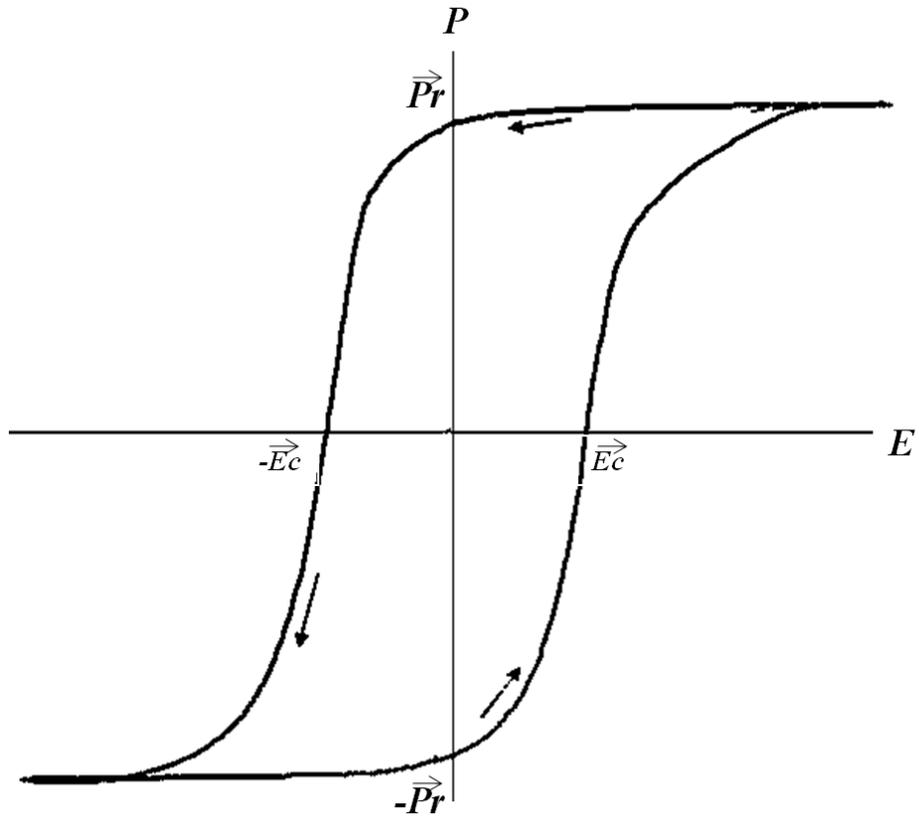


Figura 1. Lazo de histéresis de un material ferroeléctrico.

Los materiales ferromagnéticos, por otro lado, presentan una magnetización espontánea en ausencia de un campo magnético aplicado, la que puede invertirse mediante un campo magnético. El comportamiento de la magnetización en función del campo magnético aplicado en estos materiales, al igual que en los ferroeléctricos, genera un lazo de histéresis donde se tiene una magnetización remanente ( $\pm\vec{M}_r$ ) y un campo magnético coercitivo ( $\pm\vec{H}_c$ ), ver figura 2.

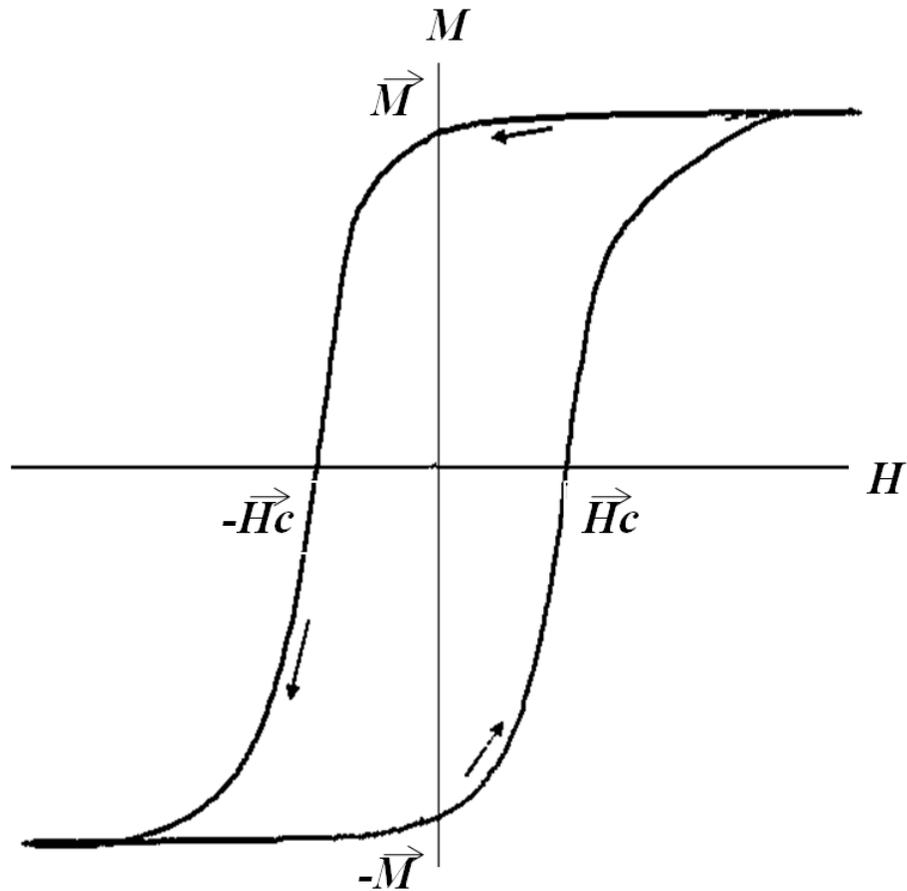


Figura 2. Lazo de histéresis de un material ferromagnético.

En los materiales multiferroicos con propiedades ferroeléctricas y ferromagnéticas acopladas, llamados por ello multiferroicos *magnetoeléctricos*, la aplicación de un campo eléctrico afecta las propiedades magnéticas; o bien, la polarización varía al cambiar el campo magnético externo (situación representada en figura 3). Tal acoplamiento permitiría diferentes aplicaciones, las más importantes relacionadas con el almacenamiento de información.

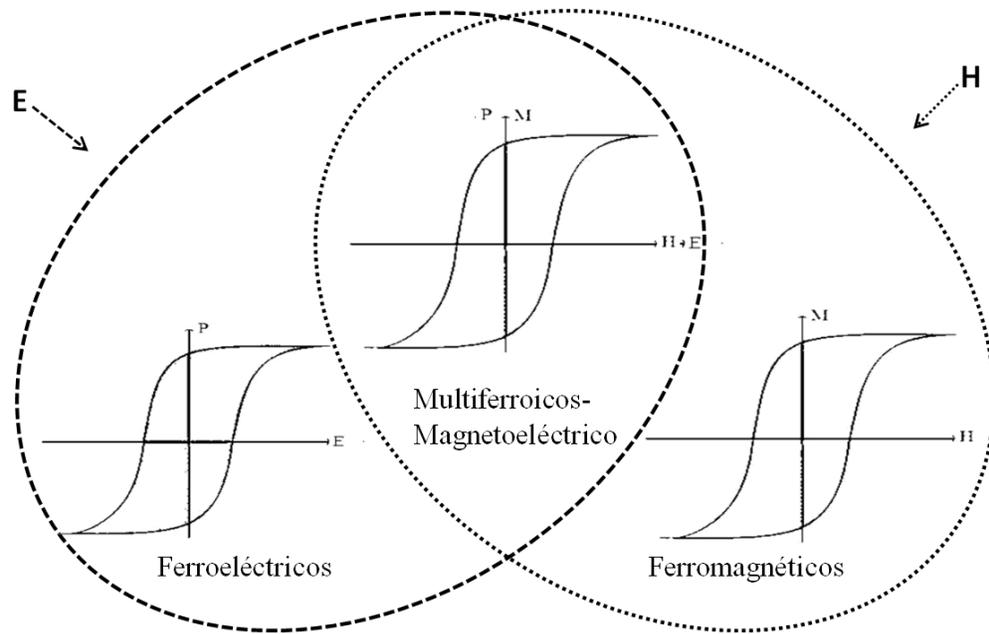


Figura 3. Representación de la combinación de los lazos de histéresis ferroeléctrico y ferromagnético en un material multiferroico magnetoeléctrico.

Sin embargo, la ferroelectricidad y el ferromagnetismo solo pueden coexistir bajo condiciones difíciles de lograr (C. Ederer et al., 2005), por lo que el número de materiales que presentan ambas propiedades es muy reducido.

El multiferroico más estudiado hasta el momento es el ferrato de bismuto,  $\text{BiFeO}_3$ , ya que, en forma de película delgada, presenta excelentes propiedades ferroeléctricas (J. Wang *et al.*, 2003), la polarización eléctrica está acoplada a la respuesta magnética (T. Zhao *et al.*, 2006), y las propiedades de interés se manifiestan a temperatura ambiente.

Por el contrario, un multiferroico poco estudiado es la cromita de itrio ( $\text{YCrO}_3$ ), la que presenta propiedades ferromagnéticas y ferroeléctricas por debajo de los 140 K y 473

K, respectivamente (C. Rayan *et al.*, 2005). En las cerámicas de tal compuesto, las propiedades ferroeléctricas son débiles y las pérdidas dieléctricas son altas. Éstas últimas debidas en gran parte a un proceso de síntesis no optimizado. Por ello, el objetivo principal del presente trabajo de tesis fue optimizar el proceso de preparación de las cerámicas de  $\text{YCrO}_3$  elaboradas por el método de reacción al estado sólido, para así obtener pastillas con la estructura cristalina deseada, de la mayor densidad posible y con las menores pérdidas dieléctricas. Los principales parámetros a variar fueron la presión usada para formar las pastillas, y las temperaturas de calcinado y sinterizado.

La tesis se encuentra escrita de la siguiente manera: el capítulo I muestra los conceptos básicos necesarios para la fabricación y caracterización del material en estudio, mientras que en el capítulo II se describe a detalle el método utilizado para la fabricación de las cerámicas y los métodos de caracterización. Los resultados obtenidos en el desarrollo de este trabajo se encuentran en el capítulo III y finalmente las conclusiones están contenidas en el capítulo IV.

## **CAPÍTULO I**

# **CONCEPTOS BÁSICOS**

### **I.1 INTRODUCCIÓN**

Los materiales ferroeléctricos presentan una polarización espontánea que puede invertirse bajo la acción de un campo eléctrico. Esta propiedad es posible gracias a su estructura cristalina no-centrosimétrica.

Para que la polarización de tales materiales pueda ser conmutada, es necesario aplicar un voltaje a través de electrodos colocados en el material. A dicho arreglo material-electrodos se le conoce como capacitor y es uno de los dispositivos de mayor importancia en los circuitos electrónicos.

Para poder entender la ferroelectricidad, en este capítulo iniciaremos con la descripción del capacitor seguido de la definición de los conceptos básicos sobre las propiedades dieléctricas y finalmente esta tesis pretende dar la explicación de los materiales ferroeléctricos y las características asociadas.

## I.2. CONSTANTE DIELECTRICA Y PÉRDIDAS DIELECTRICAS

Un capacitor de placas paralelas está constituido por dos placas conductoras aisladas una de la otra y de su entorno. La aplicación de una diferencia de potencial induce una distribución de cargas sobre la superficie de las placas, como la ilustrada en la figura 4. La cantidad de carga  $q$  inducida en cada placa varía de manera lineal con la diferencia de potencial  $V$  de acuerdo a la ecuación 1.1.

$$q = CV \quad (1.1)$$

La constante de proporcionalidad para un condensador de dimensiones específicas, es conocida como capacitancia y se le denota con  $C$ . Dicha capacitancia aumenta linealmente a medida que lo hacen las dimensiones de las placas y es inversamente proporcional a la distancia de separación entre ellas, como se muestra a continuación

$$C = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (1.2)$$

donde la constante de proporcionalidad,  $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ , es llamada permitividad del vacío;  $A$  es el área entre las placas y  $d$  es la distancia entre ellas. (R. Resnick, 1999)

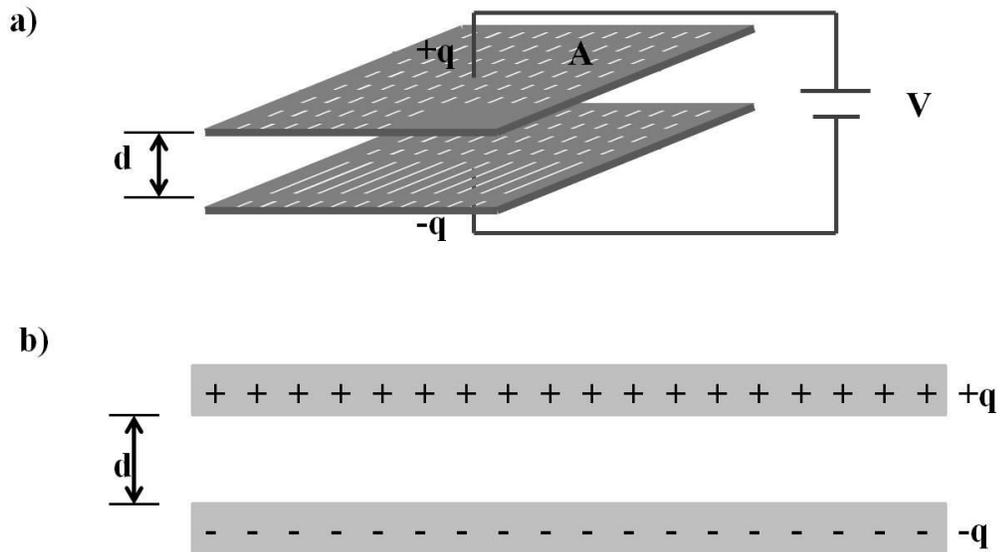


Figura 4. a) Capacitor de placas paralelas de área  $A$  y con una separación  $d$  entre ellas y b) sección transversal que ilustra la distribución de cargas  $\pm q$  cuando se aplica una diferencia de potencial  $V$  entre las placas.

Michael Faraday, en 1837, estudió el efecto que se producía en los capacitores al colocar diversos materiales entre sus placas. Sus experimentos demostraron que la capacitancia era mayor cuando se usaban cierto tipo de ellos, ahora conocidos como *dieléctricos*. Cabe mencionar que en éstos, los electrones de las capas externas están fuertemente ligados a sus átomos y su libertad para moverse libremente es nula o despreciable. Si al condensador antes descrito se le añade un dieléctrico entre las placas, la capacitancia quedará expresada en términos de la llamada *constante dieléctrica* (o

*permitividad relativa*,  $\epsilon_r$ ), que depende de las propiedades de cada material, de acuerdo a la siguiente ecuación (R. Resnick, 1999):

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} = \frac{\epsilon A}{d} \quad (1.3)$$

donde  $\epsilon$ , definida como el producto  $\epsilon_r \epsilon_0$ , se conoce como *permitividad del medio*. De las ecuaciones anteriores se deduce que la constante dieléctrica es un indicativo de qué tan bueno es un material para el almacenamiento de carga eléctrica, ya que a mayor constante dieléctrica mayor será la cantidad de carga que se podrá almacenar.

### **I.2.1 POLARIZACIÓN**

Si existen dos cargas  $q$  de signo contrario separadas por una distancia  $r$ , como se esquematiza en la figura 5, se dice que se tiene un *dipolo* cuyo *momento dipolar eléctrico*,  $\vec{p}$ , está definido como el producto entre la carga  $q$  y el vector  $\vec{r}$  (D. J. Griffiths, 1999).

$$\vec{p} = q\vec{r} \quad (1.4)$$

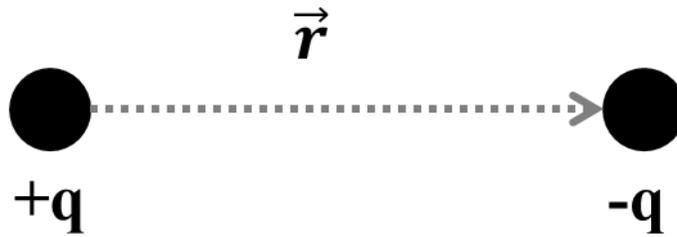


Figura 5. Representación de un dipolo: dos cargas de igual magnitud y signo contrario, separadas por una distancia  $r$ .

Un material con un volumen  $V$ , contendrá  $n$  cantidad de dipolos, la suma de los momentos dipolares asociados, por unidad de volumen, se conoce como *polarización* y se denotada con el vector  $\vec{P}$ , como se muestra a continuación:

$$\vec{P} = \sum_{i=1}^n \frac{p_i}{V} \quad (1.5)$$

## I.2.2 POLARIZABILIDAD

La polarizabilidad es la capacidad de inducir y alinear dipolos debido a diferentes mecanismos tales como electrónica, que es ocasionada por el desplazamiento de la nube electrónica con respecto al núcleo de los átomos; iónica, causada por el desplazamiento de iones; o dipolar, debida a la reorientación de momentos dipolares permanentes, estos movimientos son producto de la aplicación de un campo eléctrico externo. En la figura 6a se describen gráficamente los tipos de polarizabilidad (C. Kittel, 2005).

Inicialmente un material cuenta con una polarización nula, debido a la falta de momentos dipolares o la desalineación de ellos (ver Fig. 6b), la aplicación de un campo eléctrico  $\vec{E}$  hará que los momentos dipolares se alineen produciendo una polarización diferente de cero (Figura 6c).

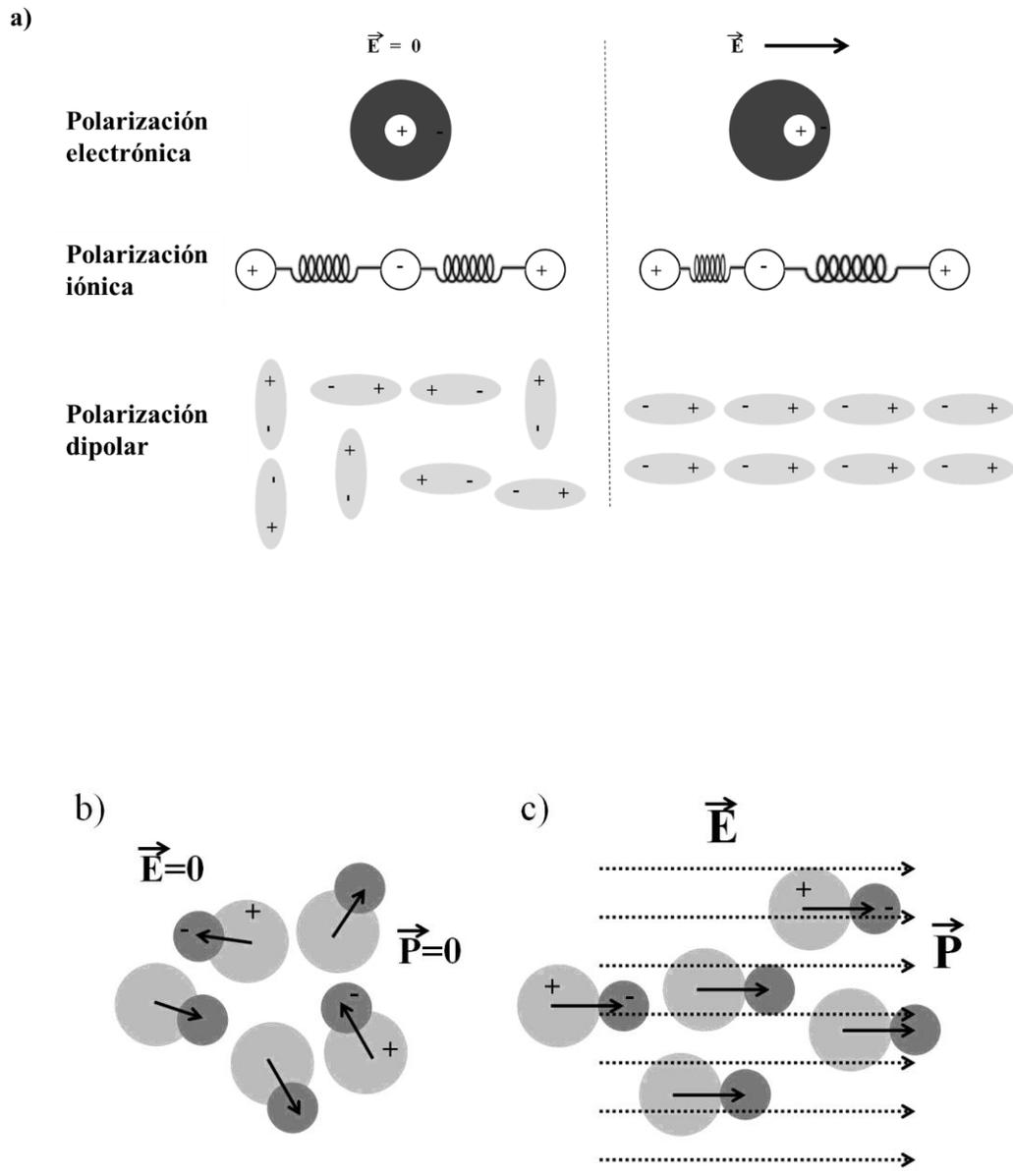


Figura 6. a) Tipos de polarizabilidad y moléculas polares, b) en ausencia de un campo eléctrico aplicado y c) bajo la acción del campo eléctrico. (K. Uchino, 2000)

Mientras mayor es el campo eléctrico aplicado, el desplazamiento relativo entre las cargas positivas y las negativas será también mayor, o bien, la alineación de los momentos dipolares será mejor, resultando ambos efectos en una polarización más alta. La relación entre la polarización y el campo eléctrico es lineal, de acuerdo a la siguiente expresión

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (1.6)$$

donde la constante de proporcionalidad  $\alpha$  es precisamente la polarizabilidad.

La polarizabilidad tiene una dependencia de la frecuencia del campo eléctrico aplicado según se muestra en la curva de la figura 7, donde aparecen máximos, mínimos o nula polarizabilidad. Esta última se presenta a frecuencias mayores de  $10^{16}$  Hz y se debe a la desconexión en los mecanismos de polarización, a frecuencias menores tiene lugar la polarización electrónica. En frecuencias por debajo de  $10^{13}$  Hz se da la polarización iónica y al disminuir más allá de los  $10^{10}$  Hz ocurre la polarización dipolar.

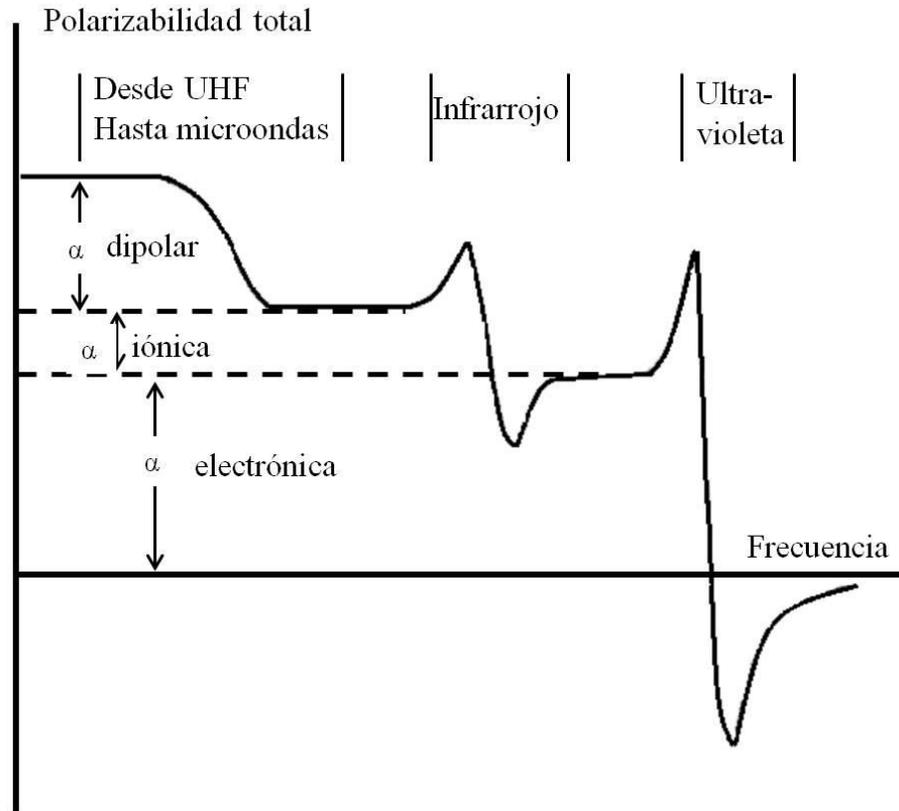


Figura 7. Curva de polarizabilidad en función de la frecuencia del campo eléctrico aplicado.  
(C. Kittel, 2005)

### I.2.3 PÉRDIDAS DIELÉCTRICAS

En un condensador con un dieléctrico ideal, la aplicación de un voltaje alterno  $U$  producirá una corriente capacitiva  $i_C$  debido a la carga y descarga del condensador. Sin embargo, si el dieléctrico usado no es un aislante perfecto, se generará una corriente de fuga  $i_R$  debido al rozamiento molecular y las impurezas dentro del material, que crean pérdida de energía y calentamiento. Mientras que la  $i_C$  tiene una diferencia de fase de  $90^\circ$  con el voltaje aplicado, la  $i_R$ , está desfasada por un cierto ángulo  $\delta$ , de la misma manera que lo haría una corriente debido a una resistencia (por eso el subíndice R). De esta manera, y tomando en cuenta que el circuito equivalente considerado es como el de la figura 8a, mediante el uso de fasores se puede calcular el ángulo  $\delta$  ya que, de acuerdo a la figura 8b:

$$\tan(\delta) = \frac{I_R}{I_C} \quad (1.7)$$

donde  $\delta$  depende de la temperatura del material y de la frecuencia del voltaje aplicado, mientras que  $I_C$  e  $I_R$  son las amplitudes de las correspondientes corrientes alternas.

Así entonces  $\tan(\delta)$ , a quien se le da el nombre de *pérdidas dieléctricas*, nos dice qué tan alejado del ideal está el condensador, en el que sólo debe haber corriente capacitiva. Cabe mencionar que los valores de la  $\tan(\delta)$  por debajo de 0.1 se consideran aceptables en las diversas aplicaciones.

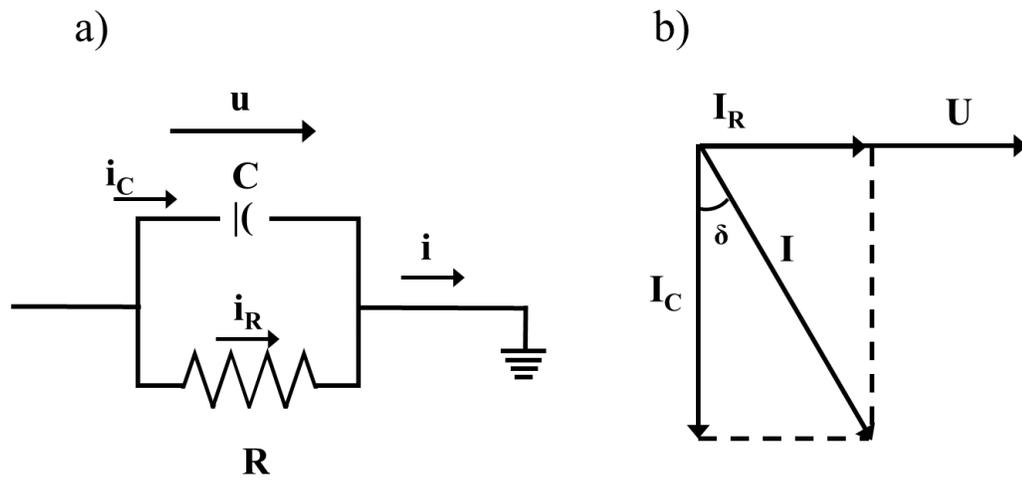


Figura 8. a) Circuito equivalente de un condensador con corriente de fuga y b) representación en fasores de las corrientes involucradas.

## I.3 FERROELECTRICIDAD

Existe un clase de materiales que presentan una polarización *espontanea*, *i.e.*, una polarización diferente de cero aún en ausencia de campo eléctrico aplicado, cuya dirección se invierte mediante la aplicación de un campo eléctrico de dirección y magnitud adecuados. A estos materiales se les llama *ferroeléctricos*.

Los ferroeléctricos más comunes presentan una estructura cristalina tipo perovskita, sólo que “deformada”. Dicha estructura, que es cúbica, tiene asociada la fórmula química  $ABO_3$ ; en ella, y como se ilustra en la figura 9a, los iones de “tipo A” se encuentran en los vértices, los oxígenos (O) centrados en las seis caras y los iones B se acomodan en el centro del cubo. Para que una polarización espontanea tenga lugar, y el material sea ferroeléctrico, la subred de los iones positivos debe estar desplazada con respecto a la de iones negativos, causando esto un cambio de la estructura cúbica a una no-centrosimétrica. Así por ejemplo el ferroeléctrico de titanato de bario,  $BaTiO_3$ , tiene una estructura tetragonal, la que puede pensarse como una estructura perovskita con desplazamientos de iones de  $Ba^{2+}$  y  $Ti^{4+}$  en la dirección señalada en la figura 9b. Es importante mencionar que suele referirse a los ferroeléctricos de “estructura perovskita”, lo que debe interpretarse como con una estructura perovskita deformada.

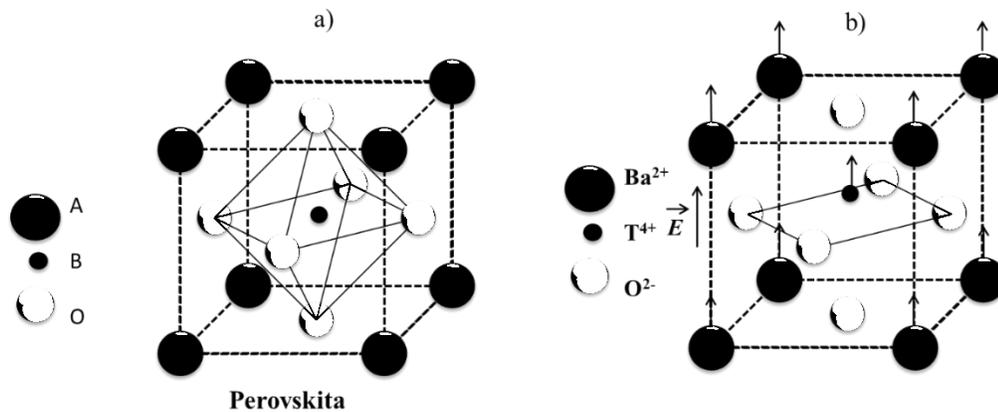


Figura 9. a) Estructura perovskita, con fórmula ABO<sub>3</sub>, y b) desplazamiento de iones que “deforman” la perovskita, dando lugar a celda tetragonal, la que presenta el BaTiO<sub>3</sub>. (C. Kittel, 2005)

## I.4 DOMINIOS FERROELÉCTRICOS

En un ferroeléctrico existen regiones donde los momentos dipolares están orientados en una misma dirección, lo que produce una determinada dirección de polarización en cada una de ellas. A dichas regiones se les denomina *dominios ferroeléctricos*.

Estos dominios pueden contar con una distribución tan aleatoria que la polarización total del material, es decir la suma de la polarización en cada uno de estos volúmenes, se vea anulada, como se ilustra en la figura 10a. La aplicación de campos eléctricos

suficientemente altos permite *polarizar* el material, esto es, reorientar los dominios (figura 10b) dando una cierta polarización total. Una vez retirado el campo eléctrico, el material mantiene una polarización diferente de cero (figura 10c), la cual ya no recibe el nombre de polarización espontánea sino de *remanente*,  $\vec{P}_r$ .

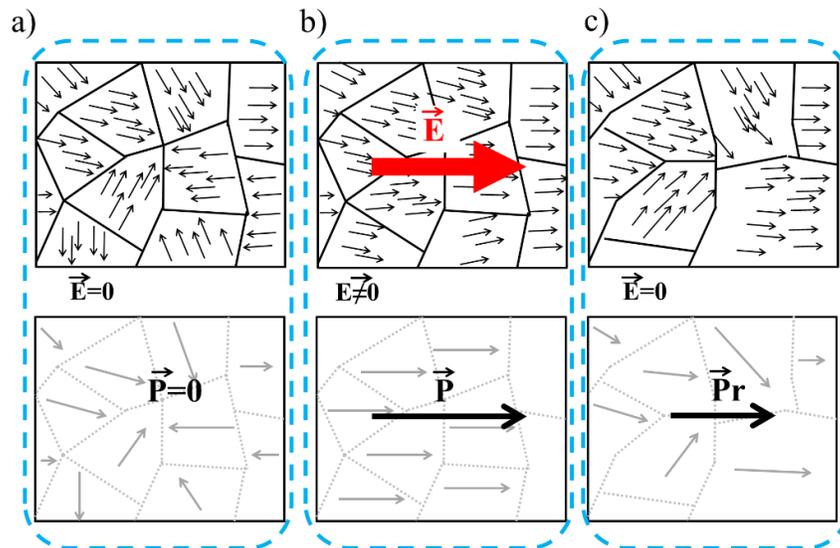


Figura 10. Dominios en un material ferroeléctrico a) sin campo eléctrico aplicado, b) durante el proceso de polarizado, aplicando un campo eléctrico  $\vec{E}$ , y c) después del polarizado. Las flechas más pequeñas (en negro) indican momentos dipolares mientras que las más grandes (grises), la polarización de cada dominio.

## I.5 LAZO DE HISTÉRESIS

La curva de polarización contra campo eléctrico aplicado que presenta un material ferroeléctrico, se llama lazo de histéresis. La explicación de esta curva, mostrada en la figura 11, es como sigue: suponga, sólo por claridad, que inicialmente la dirección de polarización en cada dominio es aleatoria, por lo que  $\vec{P} = 0$  cuando  $\vec{E} = 0$ , lo que corresponde al punto 1 en la curva. A medida que se incrementa  $\vec{E}$ , el material se polariza (punto 2 de la curva), hasta que ya no es posible reorientar más dominios, por lo que se llega a un valor de polarización llamado de *saturación*,  $\vec{P}_s$  (punto 3). Después se disminuye el campo, con lo que la magnitud de  $\vec{P}$  también disminuye pero sólo ligeramente, esto hace que si el campo eléctrico se anule, la polarización se mantiene con un cierto valor diferente de cero (punto 4). Esta última es la polarización remanente,  $\vec{P}_r$ . Si ahora se aplica un campo eléctrico negativo y se incrementa su magnitud, los momentos dipolares se reorientan haciendo que la polarización se anule para un cierto valor de campo eléctrico, llamado campo coercitivo  $-\vec{E}_c$  (punto 5). Si la magnitud del campo negativo sigue en aumento, la reorientación de los dominios continúa, haciendo que la polarización se invierta hasta alcanzar un valor máximo, indicado por  $-\vec{P}_s$  en la curva (punto 6). La explicación de la otra parte de la curva es análoga a la ya descrita. Cabe mencionar que la trayectoria de 1 a 3 no vuelve a ocurrir una vez que se ha llevado a cabo un ciclo de histéresis completo.

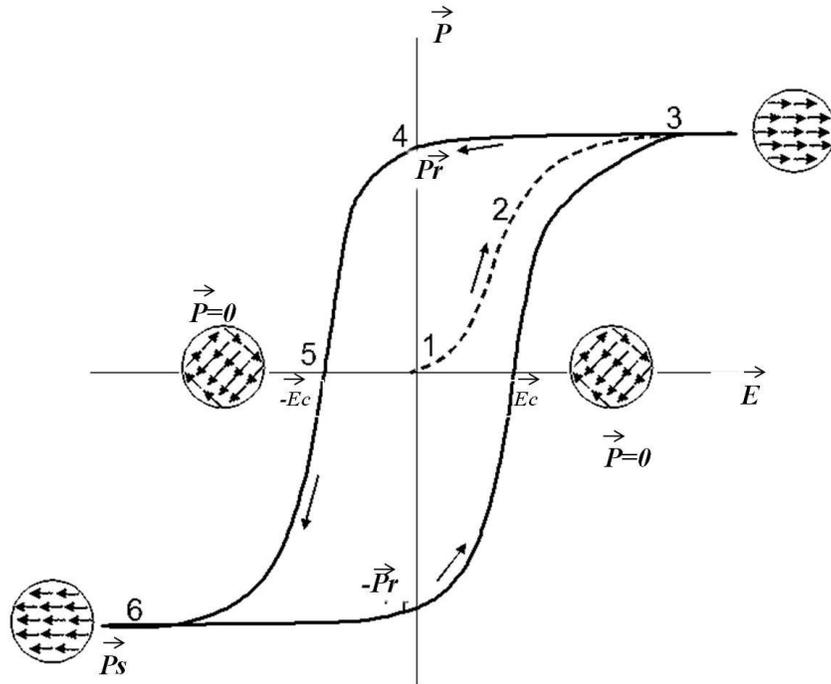


Figura 11. Lazo de histéresis de un material ferroeléctrico. Las flechas dentro de los círculos indican la dirección de la polarización en los dominios.

## I.6 TRANSICIÓN PARA-FERROELÉCTRICA

Los ferroeléctricos se caracterizan por presentar un pico en la curva de constante dieléctrica contra temperatura. La temperatura en la que ocurre este máximo, llamada de Curie, marca el cambio de una estructura centrosimétrica, donde se dice que el material se encuentra en su estado *paraeléctrico*, a un que no lo es, en la que existe el fenómeno de ferroelectricidad. En la figura 12 puede apreciarse que, para el tantalato de bismuto

estroncio ( $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ), el pico mencionado tiene lugar a  $305\text{ }^\circ\text{C}$  (M.P. Cruz, *et al.*, 2001). En el estado paraeléctrico la respuesta de la constante dieléctrica obedece la ley de Curie-Weiss:

$$\epsilon_r - 1 = \frac{C}{T - T_c} \quad (1.8)$$

donde  $C$  es la constante de Curie,  $T_c$  la temperatura de Curie y  $\epsilon_r$  la constante dieléctrica, que fue definida al inicio de este capítulo.

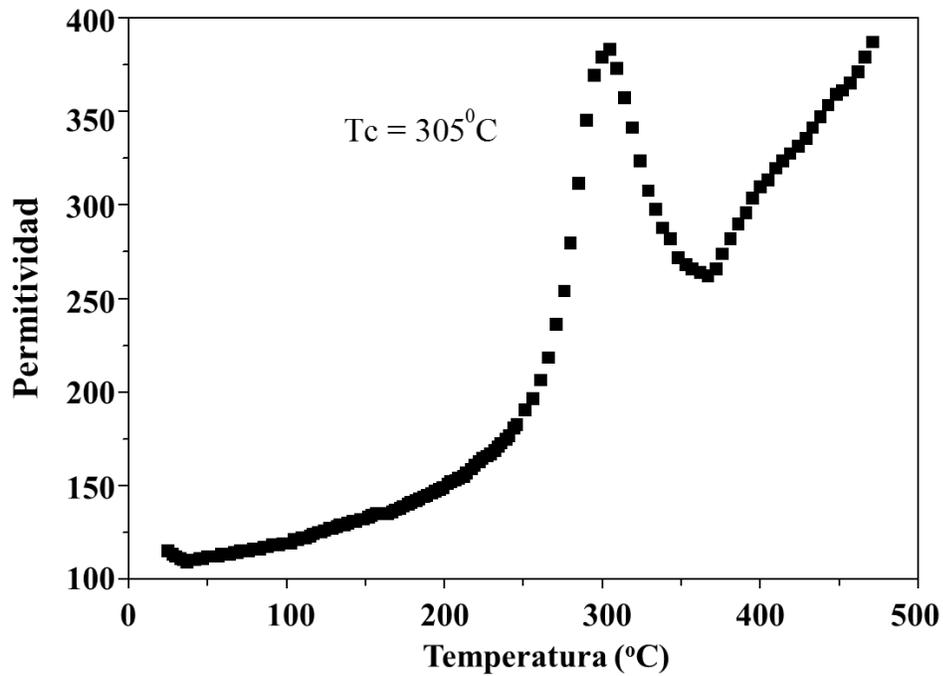


Figura 12. Curva de permitividad Vs. Temperatura de la cerámica SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. El pico de la curva, en 305 °C, define la temperatura de transición para-ferroeléctrica (M.P. Cruz, 2001).

Puede pasar que el material presente diferentes transiciones estructurales, como es el caso del titanato de bario en el que, como puede apreciarse en la figura 13, arriba de su temperatura de transición para-ferroeléctrica, la que ocurre a 120 °C, tiene una estructura cúbica, y por debajo de ella es tetragonal. Por debajo de los 0 °C, la celda es ortorrómbica, y se transforma en romboédrica a los 85 °C. Estas dos últimas fases también muestran una polarización espontánea pero en direcciones distintas. En las medidas de constante dieléctrica se ven reflejadas las distintas transiciones de fase.

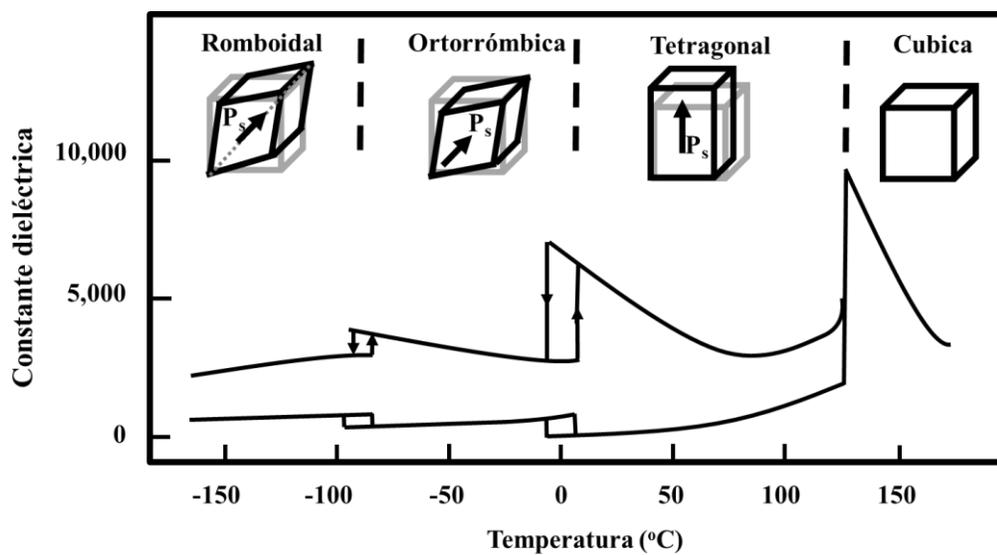


Figura 13. Gráfica de constante dieléctrica contra temperatura para el BaTiO<sub>3</sub>. Los picos indican cambios en la estructura cristalina, la que se indica junto con la dirección de su polarización espontánea (K. Uchino, 2000).

## CAPÍTULO II

### METODOLOGÍA

#### II.1 INTRODUCCIÓN

El ferrato de bismuto,  $\text{BiFeO}_3$ , es sin duda alguna el multiferroico más estudiado hasta el momento por sus excelentes propiedades ferroeléctricas (J. Wang et al., 2003), las cuales están acopladas con la respuesta magnética (T. Zhao et al., 2006) y porque ambas propiedades se manifiestan a temperatura ambiente (C. Michel et al., 1969); sin embargo, el control del acoplamiento entre sus parámetros de orden, la polarización y la magnetización, ha resultado infructuoso (M.P. Cruz et al., 2007).

Algunas manganitas con fórmula química  $\text{RMnO}_3$ , donde  $R$  es un elemento de las tierras raras o Bi, también son multiferroicas (C. Ederer et al., 2005). Entre ellas la de bismuto,  $\text{BiMnO}_3$ , una de las más investigadas, presenta su orden magnético por debajo de los 100 K y al mismo tiempo es ferroeléctrica a temperatura ambiente (comportamiento similar en todas las manganitas), su inconveniente es que sólo puede ser preparada a muy altas presiones (E. Vila et al., 2008).

Estudios recientes, por otro lado, reportan cromitas, con fórmula química  $\text{RCrO}_3$  y características similares a las manganitas, que también son biferroicas. En particular la de itrio,  $\text{YCrO}_3$ , presenta su transición para-ferroeléctrica a los 473 K, y la ferromagnética a 140 K (C. Rayan et al., 2005). Sin embargo, sus propiedades

ferroeléctricas se consideran “débiles”, con una polarización remanente menor que  $2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , y muestra altas pérdidas dieléctricas. Además de que, al poseer una estructura centrosimétrica, no queda claro el porqué de su comportamiento ferroeléctrico, aunque algunos autores han propuesto que se debe a una nocentrosimetría local creada por el desplazamiento de iones de Cr (K. Ramesha *et al.*, 2007). No obstante, las propiedades ferroeléctricas son susceptibles de mejorarse, e incluso inducirse, como ya se ha hecho antes en sistemas similares (A. C. Durán *et al.*, 2005), por sustitución catiónica de elementos adecuados que deforman la red cristalina, promoviendo un mayor desplazamiento de los iones causantes de la polarización, de Cr en éste caso; o bien, creciendo el material en forma de película delgada de espesores nanométricos, lo que disminuye las fronteras de grano y la acumulación de carga en las mismas (M. Cruz *et al.*, 2014).

Resulta claro que la modificación de las propiedades de un sistema mediante sustitución catiónica, debe partir de un método optimizado para la elaboración del material puro, pero tal cosa no ha sido reportada para la cromita de itrio debido a que este material es uno de los multiferroicos menos estudiados (C. Rayan *et al.*, 2005). Más aún, las altas pérdidas dieléctricas podrían estar asociadas al mismo hecho: la falta de un estudio sistemático de la variación de las propiedades en función de los parámetros de síntesis. Por ello es que el trabajo de investigación que se propone para esta tesis, tiene como objetivo fundamental optimizar el método de síntesis, por reacción de estado sólido, de las cerámicas de  $\text{YCrO}_3$ . Específicamente se estudiará la influencia que tiene la presión y la temperatura de sinterización en el tamaño de grano y la densidad así como en la constante y pérdidas dieléctricas. Debe mencionarse que parte de los resultados de este trabajo fueron tomados como punto de partida para estudios subsecuentes del material en forma de película delgada (M. Cruz *et al.*, 2014).

La cromita de itrio cuenta con una estructura tipo perovskita, donde 8 átomos de itrio se encuentran en los vértices de un cubo, 6 átomos de oxígeno en las caras y un átomo de cromo en el centro, tal como se puede apreciar en la figura 14. La estructura tiene una deformación ortorrómbica centrosimétrica, donde el carácter ferroeléctrico se debe a una deformación local monoclinica no-centrosimétrica, asociada al desplazamiento del ión de Cr (C. Serrao *et al*, 2005).

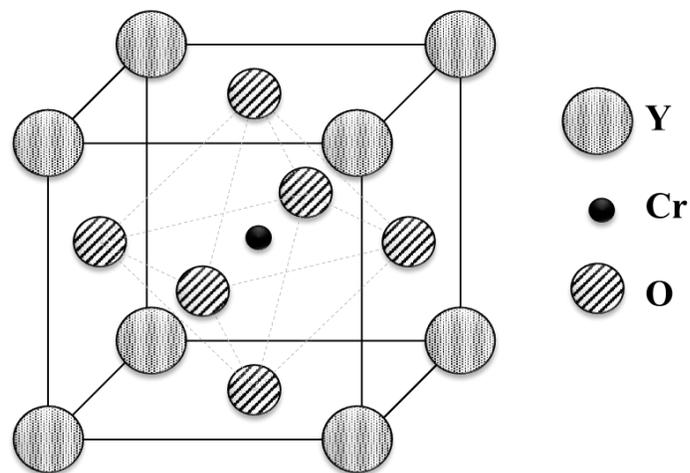


Figura 14. Estructura cristalina tipo perovskita de la cerámica de YCrO<sub>3</sub>.

## II.2 ELABORACIÓN DE LA CERÁMICA

En la elaboración de una cerámica es indispensable tomar en cuenta la relación entre el proceso de fabricación, la composición química y la microestructura, ya que de éstas dependerán las propiedades finales de la cerámica, lo que se ilustra en el diagrama de la figura 15.

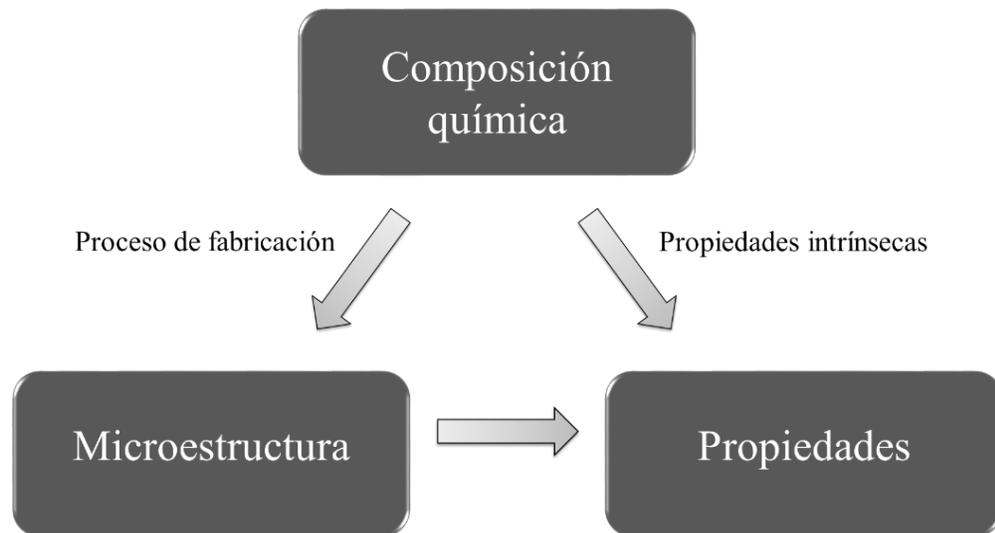


Figura 15. Relaciones importantes en la fabricación de cerámicas.

Para la elaboración de  $\text{YCrO}_3$  se empleó el método de reacción de estado sólido. Este procedimiento consiste en pesar las cantidades estequiométrica de los reactivos para

formar  $\text{YCrO}_3$ ; después se homogeneizaron los reactivos en polvo, con ayuda de algún “lubricante” como alcohol. Después se procede y se calcina la muestra para llevar a cabo una disociación térmica de los reactivos iniciales; volver a moler y secar; para posteriormente prensar los polvos. Por último los polvos prensados se sinterizan a la temperatura que permita obtener el compuesto deseado. En el esquema mostrado en la figura 16 se representan los pasos del método descrito.

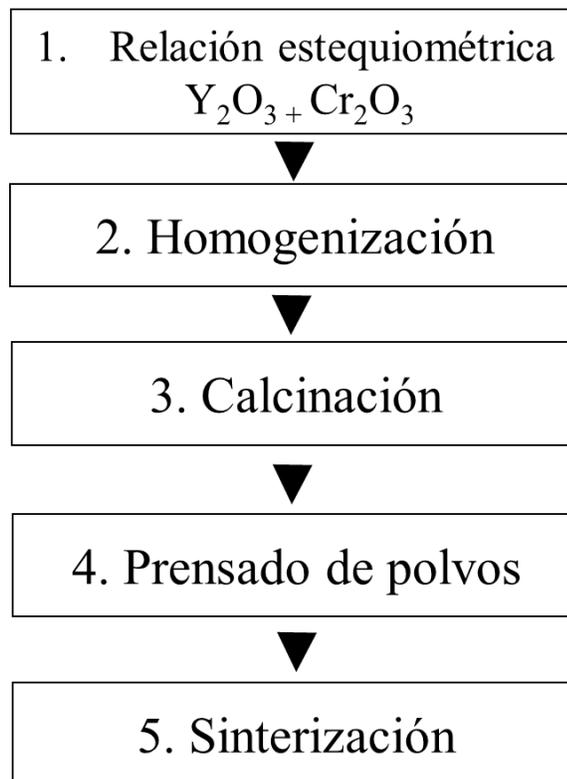


Figura 16. Esquema de pasos utilizados en la técnica de reacción de estado sólido.

## II.2.1 RELACIÓN ESTEQUIOMÉTRICA

En la elaboración de un material cerámico se requiere realizar el cálculo estequiométrico de los reactivos que se utilizarán y el compuesto a obtener. En el caso del  $YCrO_3$ , objeto de estudio de este trabajo, la reacción requerida es la de la ecuación 2.1, donde se parte de los reactivos de óxido de itrio ( $Y_2O_3$ ) y óxido de cromo ( $CrO_3$ ); en la tabla A se muestra los pesos moleculares de cada uno, necesarios para el cálculo estequiométrico, además de la pureza de los mismos.



Reactivo	Peso molecular [gr/mol]	Pureza [%]
$Y_2O_3$	209.8108	99.97
$CrO_3$	135.9908	99.99

Tabla A. Peso molecular y pureza de los reactivos utilizados.

## II.2.2 MOLIDO DEL MATERIAL

Una vez pesados los reactivos se mezclan con ayuda de alcohol isopropílico en un mortero de ágata, y con el fin de homogeneizar bien la muestra, el molido se lleva a cabo por alrededor de tres horas. En las imágenes de la figura 17 se aprecia la apariencia de la mezcla en polvo (17a) y con alcohol (17b).

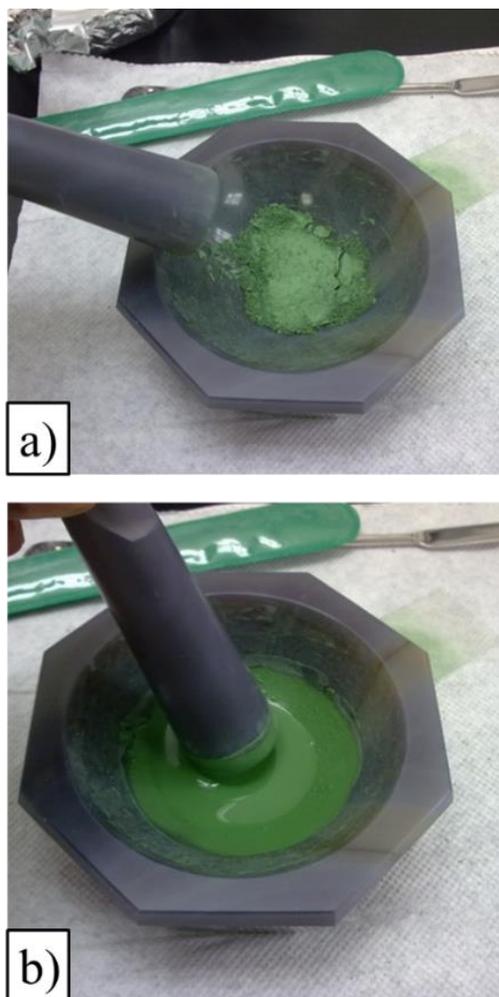


Figura 17. Fotografía de la mezcla de reactivos de  $Y_2O_3$  y  $Cr_2O_3$ , usados para obtener  $YCrO_3$ , a) en forma de polvos y b) con alcohol isopropílico adicional usando un mortero de ágata.

## II.2.3 CALCINACIÓN

La calcinación se utiliza para generar una disociación de los reactivos, aumentar la velocidad de reacción y eliminar la presencia de compuestos orgánicos y fases indeseadas. El horno para el tratamiento térmico fue un Thermolyne 46100 y el ciclo de calcinación utilizado constó de una rampa de  $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  ( $T_r$ ) y temperaturas de calcinación ( $T_c$ ) entre  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , El ciclo inició y finalizó a la temperatura ambiente ( $T_i$ ), como se observa en la figura 18.

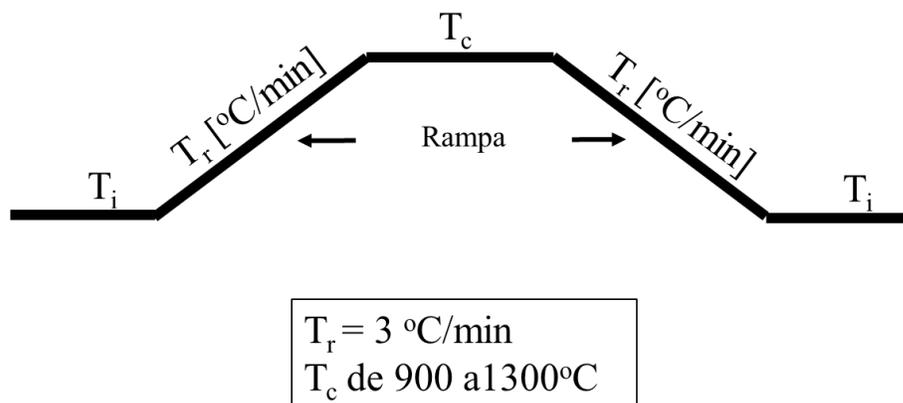


Figura 18. Esquema del tratamiento térmico utilizado en la calcinación de la cerámica  $\text{YCrO}_3$ .

## II.2.4 PRENSADO

Antes de calcinar es recomendable prensar el polvo para formar una pastilla compacta, de esta manera se tiene mejor contacto entre las partículas, disminuyendo con ello la porosidad y el tiempo de disociación de los reactivos. Así entonces las pastillas se elaboraron en ~~en~~ un troquel con un diámetro del émbolo de 0.5 pulgadas. La prensa utilizada para aplicar una presión de 25149 psi a la muestra, fue una hidráulica manual de la Serie Atlas de Specac, como puede apreciarse en la figura 19.

El empastillado previo a la sinterización se realizó de la manera arriba descrita para la calcinación, sólo que en este caso se aplicaron presiones entre 25149 psi y 62873 psi.

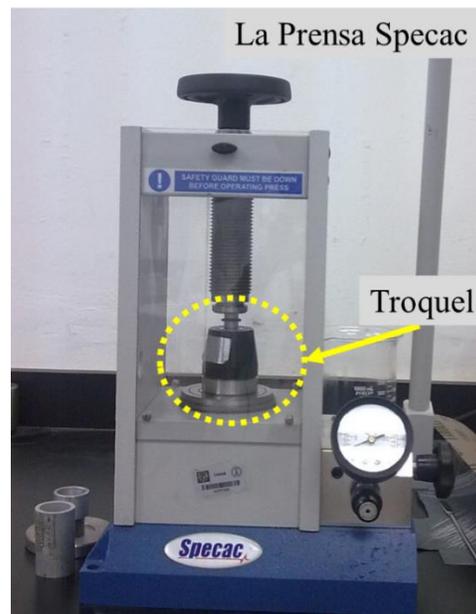


Figura 19. Fotografía del troquel y prensa hidráulica utilizada en la elaboración de las pastillas.

## II.2.5 SINTERIZACIÓN

En el sinterizado la muestra se lleva a la temperatura de formación del compuesto requerido. Además, debido a que las temperaturas usadas son más altas que en la calcinación, hay una mayor difusión entre partículas y coalescencia de las mismas lo que reditúa en cerámicas más densas y con mejores propiedades. Sin embargo existe un límite máximo de temperatura donde las propiedades comienzan a decrecer, esto se analizará más adelante en el capítulo III.

El tratamiento térmico implementado en el proceso de sinterización de este trabajo se esquematiza en el diagrama mostrado en la figura 20, donde las temperaturas de sinterización ( $T_s$ ) se variaron de 1300°C a 1600°C, con una rampa inicial y final de 3°C/min y una intermedia (antes y después de  $T_s$ ) de 1°C/min, rampa 1 y 2 respectivamente, como se observa en la figura 20.

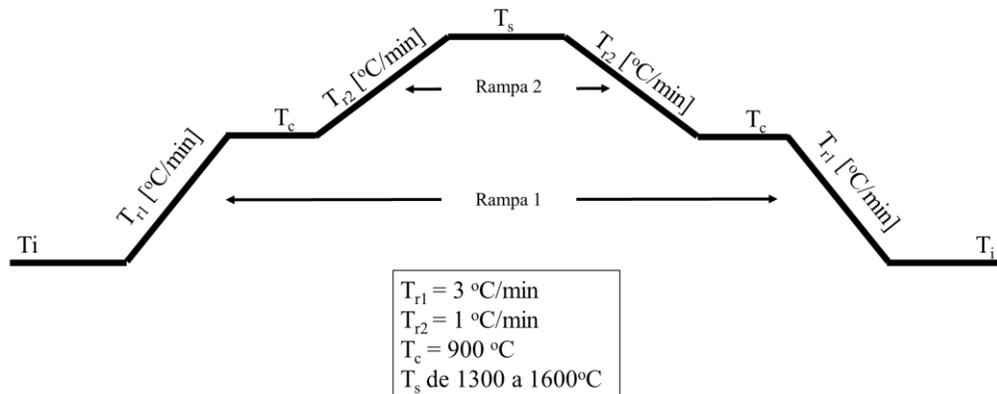


Figura 20. Rampa utilizada para la sinterización de  $\text{YCrO}_3$ .

## II. 3 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

La estructura cristalina, morfología y composición elemental de las cerámicas se determinaron utilizando las técnicas de análisis de difracción de rayos x (XRD, del inglés *x-ray diffraction*), microscopía electrónica de barrido (SEM, del inglés *Scanning Electron Microscopy*) y espectroscopia por dispersión de energía (EDS, del inglés *Energy Dispersive Spectroscopy*).

### II.3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

La difracción de rayos x es una técnica que utiliza radiación de longitud de entre 0.1 y 10 nm, del orden de la separación interatómica de los sólidos. Cuando un haz de esta radiación incide sobre una superficie, se dispersa en todas las direcciones, sin embargo, si existe una disposición ordenada de los átomos, como la que se ilustra en la figura 21a, habrá direcciones en las que se tendrá interferencia constructiva de algunos rayos, fenómeno que se conoce como *difracción*, si éstos cumplen con la Ley de Bragg, es decir, si su diferencia de camino óptico es un múltiplo entero de la longitud de onda. En el caso de la geometría de la figura 21a, donde se consideran dos rayos, 1 y 2, que inciden y son difractados a un ángulo  $\theta$  por planos atómicos con distancia de separación  $d$ , la Ley de Bragg queda expresada como sigue (Ecu. 2.2):

$$2d \operatorname{sen}\theta = m\lambda \quad (2.2)$$

donde  $m$  es un número entero llamado *orden de difracción* y  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación usada (C. Kittel, 2005).

En la figura 21b se muestra el esquema básico del equipo utilizado en el análisis por difracción de rayos x. Tal equipo consta de tres partes principales: i) un “tubo de rayos x”, que es la fuente de radiación; ii) el portamuestras; y ii) el detector de la radiación difractada, el cual puede moverse alrededor de la muestra en un ángulo  $2\theta$ . El detector permite conocer el ángulo que hace la radiación incidente con la difractada,  $2\theta$ , y la intensidad de ésta última. Con el primero, mediante la ecuación 2.2, se determinan la distancia entre planos atómicos, y con ello la forma y tamaño de la celda cristalina del compuesto; mientras que la intensidad proporciona información sobre la posición de los átomos.

El equipo usado en el caso particular de esta tesis para la obtención de los espectros reportados fue un Philips X’Pert.

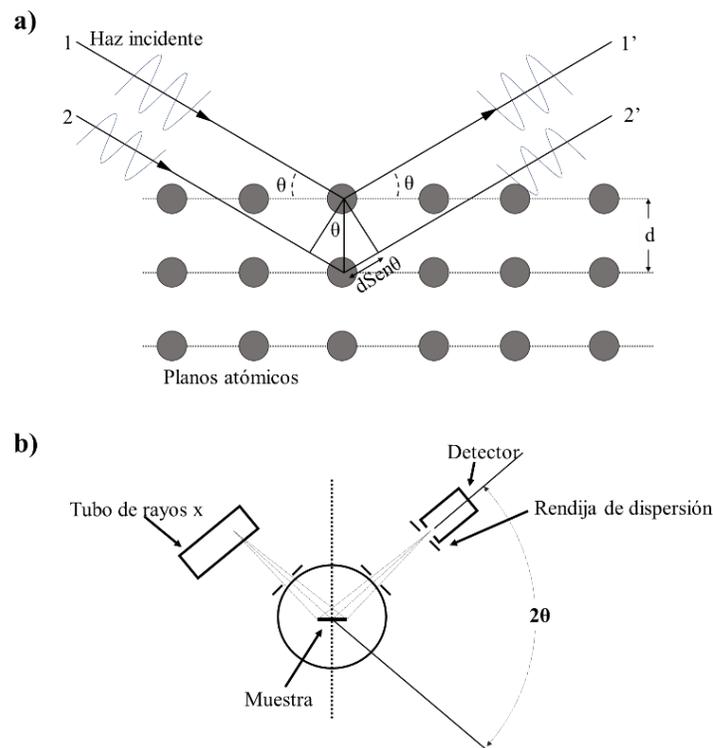


Figura 21. a) Fenómeno de difracción de rayos x en un sólido cristalino y b) esquema básico de un difractómetro de rayos x

### II.3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Una vez que se elaboraron las pastillas de la cromita de itrio, se analizó su morfología utilizando la microscopía electrónica de barrido. Esta técnica consiste en hacer barridos con un haz de electrones, sobre la superficie de un material. Los electrones incidentes, dependiendo de su energía, pueden generar varios fenómenos, en particular pueden ser retrodispersados por la superficie, generar electrones secundarios, producir rayos x o ser transmitidos, los que se ilustran en la figura 22. Mientras que los rayos x son usados en la técnica de EDS, descrita más adelante, los electrones retrodispersados, o los secundarios, son captados con un detector que produce una señal eléctrica, la que sirve para producir una imagen que se relaciona con la topografía del área barrida.

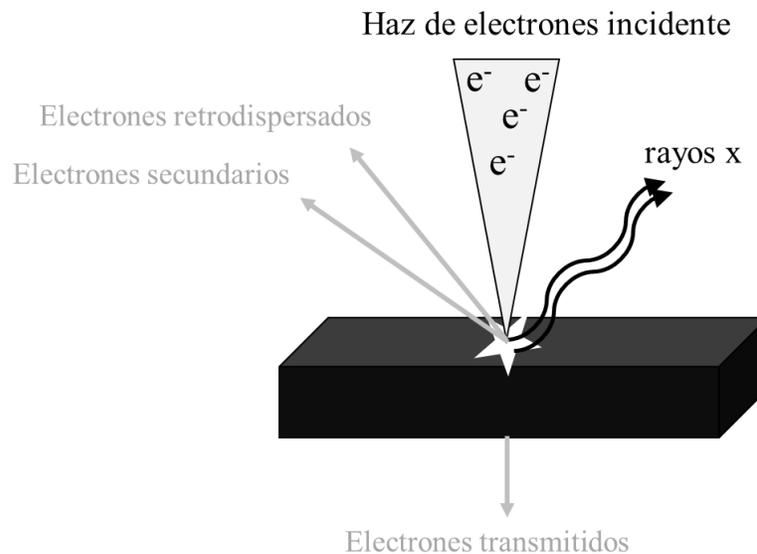


Figura 22. Fenómenos producidos por la interacción de un haz de electrones con una muestra.

Un equipo de SEM, como se muestra en la figura 23, está compuesto esencialmente por una fuente de electrones; un sistema de lentes electromagnéticas condensadoras y objetivas que controlan el diámetro y el enfoque del haz de electrones, respectivamente; el detector y el sistema de cómputo y electrónica asociada.

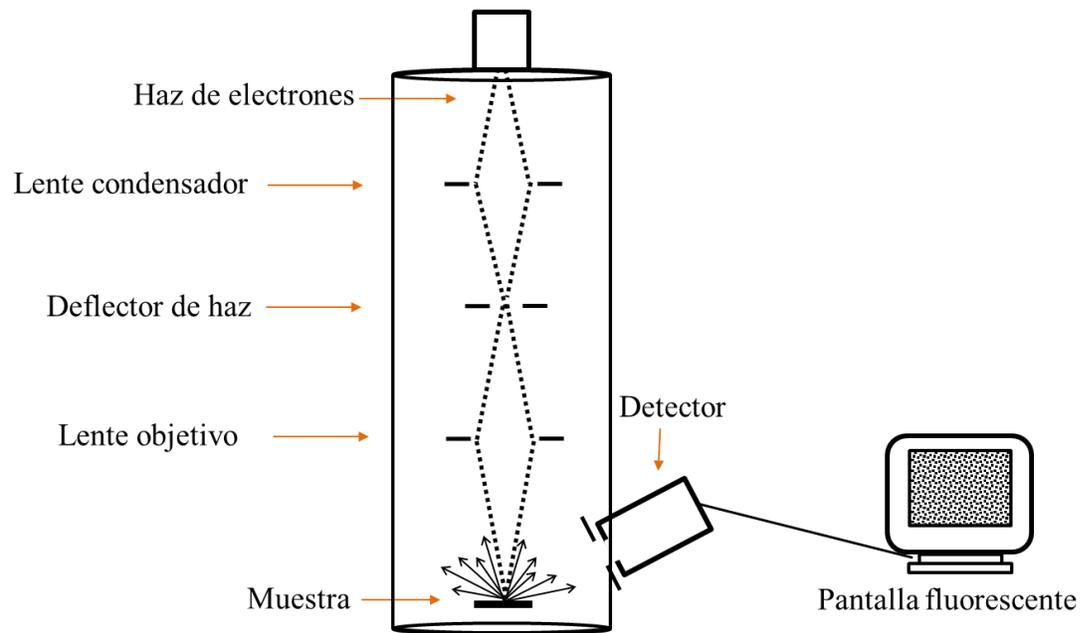


Figura 23. Diagrama del equipo de SEM

La caracterización por SEM, llevada a cabo en un JEOL JSM-5300, permitió conocer la homogeneidad y el tamaño de grano de cada muestra reportada en este trabajo.

### II.3.3 ESPECTROSCOPIA POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA (EDS)

Para identificar si las cerámicas analizadas contenían solo los elementos deseados, Y, Cr y O, sin ninguna impureza, se hizo uso de la espectroscopia por dispersión de energía. El principio en el que se basa la técnica, ilustrado en la figura 24, es el siguiente: los electrones del haz incidente, el mismo referido en la sección anterior, arrancan electrones de las capas interiores de los átomos de la muestra, dejando un hueco que después es ocupado por un electrón de un nivel electrónico superior. La diferencia de energía entre los niveles energéticos del electrón que decae, es liberada en forma de un fotón de rayos x, cuya energía es característica de los niveles electrónicos del elemento particular que los haya generado. De esta manera, detectando y analizando la energía de los rayos x y la intensidad de los mismos, se pueden identificar los elementos que los originaron y su concentración.

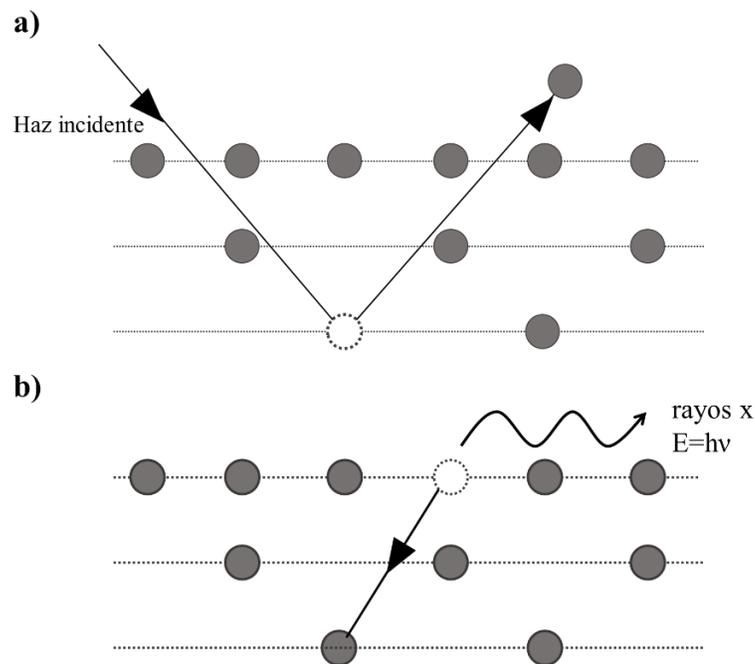


Figura 24. Fenómeno utilizado en la técnica de espectroscopia de dispersión de energía, a) expulsión de electrones de capas interiores y b) decaimiento de capas superiores y producción de rayos x.

El diagrama del equipo para análisis de EDS es el mismo que el de la figura 23, la diferencia importante es que el detector usado es especial para rayos x.

### **II.3.4 DETERMINACIÓN DE LA PERMITIVIDAD**

Los valores de la permitividad de la cerámica fueron calculados en base a la ecuación 1.2 del capítulo I, que describe la relación entre la constante dieléctrica, las dimensiones de la muestra y la capacitancia, donde esta última fue medida utilizando un puente LCR 4284A de Hewlett packard.

## **CAPÍTULO III**

### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

#### **III.1 INTRODUCCIÓN**

La investigación realizada, cuyos resultados se muestran en este capítulo, tuvo como objetivo principal la optimización del método para la elaboración de pastillas cerámicas con la estructura cristalina del  $\text{YCrO}_3$ , libres de fases secundarias, la mayor densidad volumétrica y las menores pérdidas dieléctricas. Las cerámicas se prepararon por el método de reacción de estado sólido, descrito en el capítulo II.2, variando la temperatura de sinterización y la presión usada para formar las pastillas.

La investigación se llevó a cabo en dos etapas principales:

- a) La optimización de la temperatura de sinterización, para así obtener la fase cristalina pura del  $\text{YCrO}_3$ .
- b) La optimización de la densidad y disminución de las pérdidas dieléctrica aumentando aún más la temperatura de sinterización y variando la presión para formar las pastillas.

#### **III.2 OPTIMIZACIÓN DE LA TEMPERATURA DE SINTERIZACIÓN**

Una vez pesados los polvos reactivos de  $Y_2O_3$  y de  $Cr_2O_3$  y molidos por tres horas, se formaron pastillas de  $1.14 \pm 0.005$  cm, aplicando 2 toneladas en una prensa hidráulica, lo que es igual a una presión uniaxial de 25149 psi. Las pastillas se sinterizaron a temperaturas entre 900 °C y 1300 °C, tomando en cada caso un patrón de difracción rayos x. Los difractogramas asociados se presentan en la figura 25a. En las calcinaciones a temperaturas más bajas, de 900 a 1200 °C, aparece un pico en 29.30 de  $2\theta$  que corresponde al compuesto de  $Y_2O_3$ , como se puede apreciar en la figura 25b. La intensidad máxima de dicho pico se encuentra en el espectro de 900 °C y disminuye a medida que se aumenta la temperatura de sinterización, desapareciendo por completo a los 1300 °C, quedando solo la fase cristalina de  $YCrO_3$ , de acuerdo a la comparación con la carta cristalográfica 34-0365 (ver figura 26).

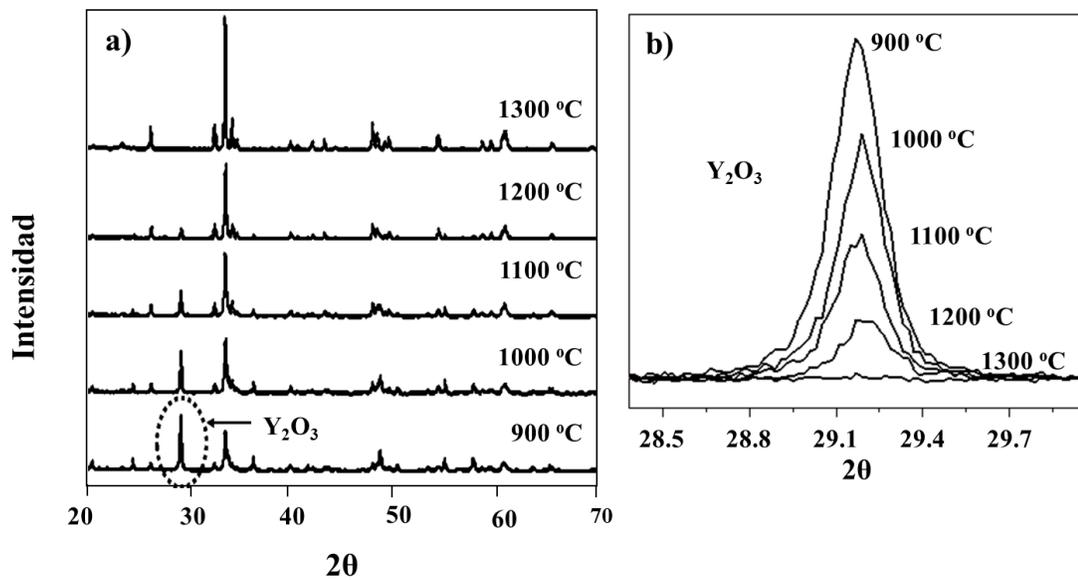


Figura 25. a) Difractogramas de las muestras sinterizadas a diferentes temperaturas y b) ampliación del pico de  $Y_2O_3$  localizado en 29.30° de  $2\theta$ .

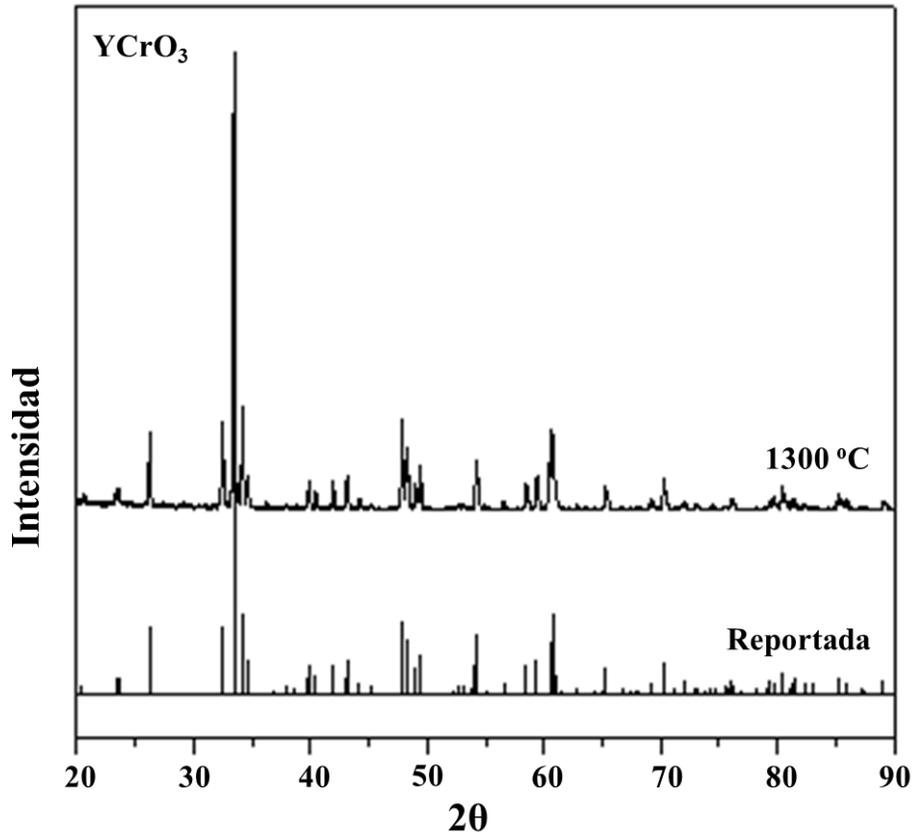


Figura 26. Comparación del difractograma de rayos x de la muestra sinterizada a 1300 °C y la carta cristalográfica 34-0365, correspondiente al YCrO<sub>3</sub>.

Para verificar que no hubiera contaminantes en la muestra, se realizó la caracterización mediante la Espectroscopia de Dispersión de Energía (EDS). En el espectro de la figura 27 se observa que efectivamente sólo aparecen los elementos esperados de Y, Cr y O.

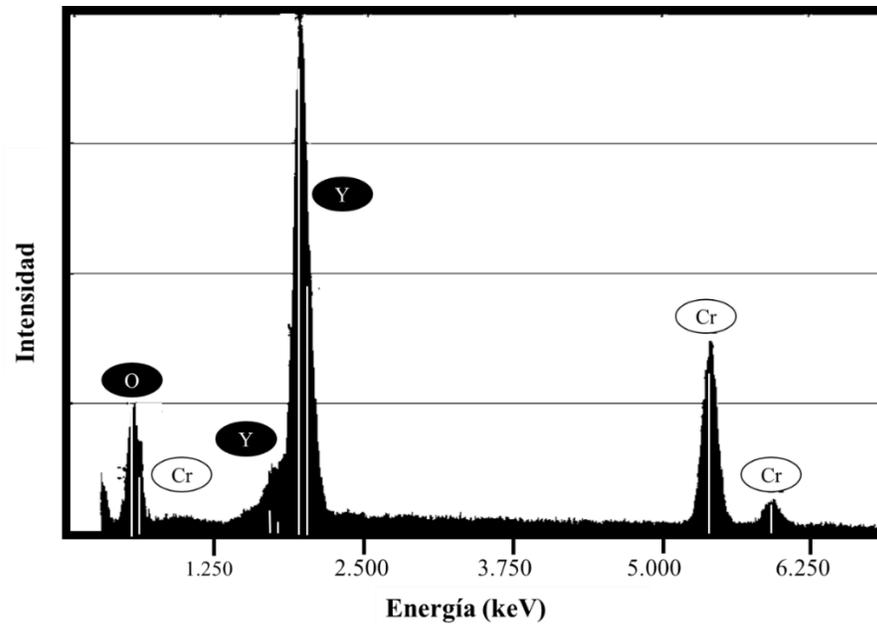


Figura 27. Espectro de EDS de las muestra de YCrO<sub>3</sub> sinterizada a 1300 °C.

### III.3 OPTIMIZACIÓN DE LA DENSIDAD

La densidad de la cerámica sinterizada a 1300 °C, empastillada a una presión de 25149 psi, fue de 3.3 gr/cm<sup>3</sup>. Tal valor, que es del 57.47% de la densidad teórica (A.C.Duran et al., 2010), puede incrementarse, como se demuestra más adelante, por dos vías: i) aumentando la temperatura de sinterización y ii) elevando la presión con la que se forman las pastillas.

La necesidad de aumentar la densidad obedece al hecho de que la presencia de huecos conlleva al detrimento de las propiedades dieléctrico-ferroeléctricas. Además, para estudios posteriores sobre películas delgadas crecidas por el método de ablación

láser, en donde las cerámicas se usan como *blanco*, se requiere, para evitar la formación de gotas de cerámicas densas (D. V. Padilla, 2013).

### III.4 INCREMENTO DE LA DENSIDAD AUMENTANDO LA TEMPERATURA DE SINTERIZACIÓN

Con el fin de incrementar la densidad se elaboraron nuevas cerámicas, empastilladas con 25149, sinterizadas ahora a temperaturas de 1350 °C, 1400 °C y 1450 °C. Como se puede ver en los difractogramas de la figura 28, la fase cristalina del compuesto de  $\text{YCrO}_3$  no se ve afectada por el aumento de la temperatura.

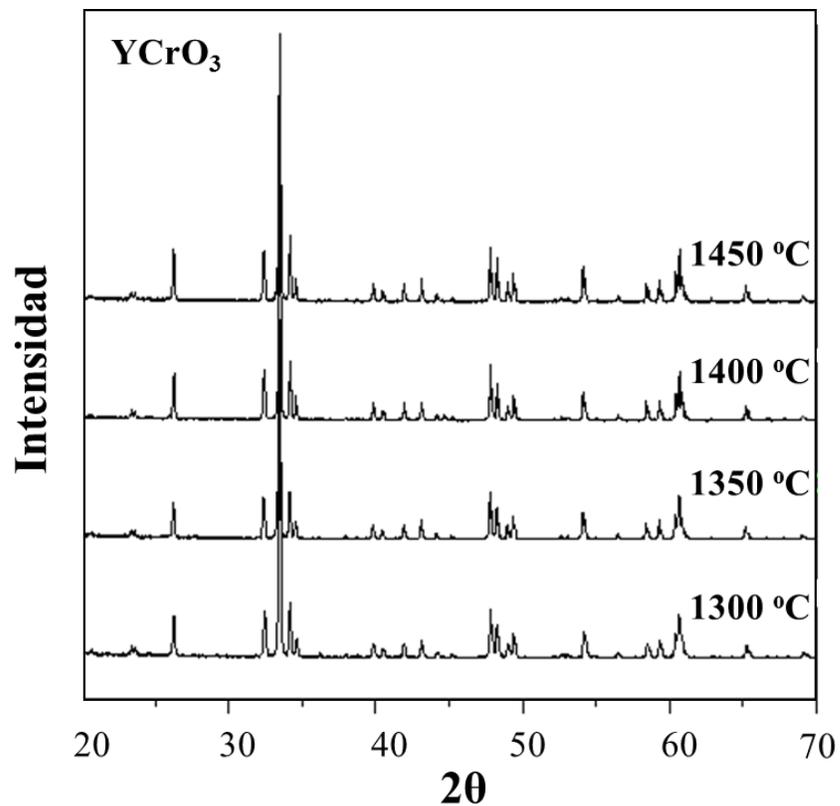


Figura 28. Difractograma de rayos x de las cerámicas de  $\text{YCrO}_3$  sinterizadas a diferentes temperaturas.

La densidad, por otro lado, se incrementó a  $\sim 3.7 \text{ gr/cm}^3$  cuando la temperatura usada alcanzó los  $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ , tal como se observa en la figura 29.

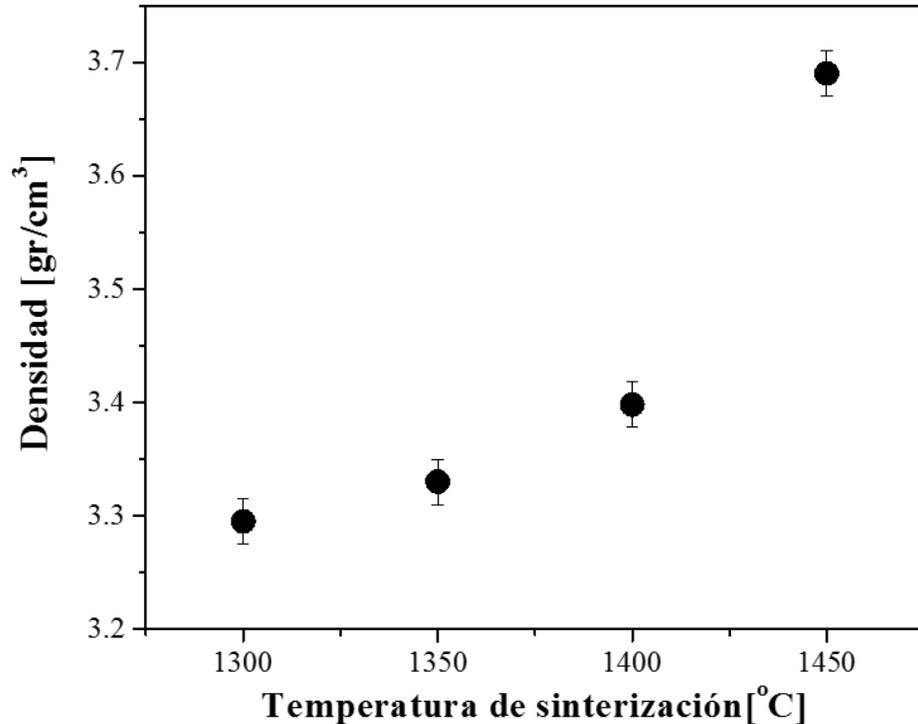


Figura 29. Gráfica de densidad en función de la temperatura de sinterización, de cerámicas de  $\text{YCrO}_3$  empastilladas a 25149 psi.

En las imágenes de la figura 30, tomadas con la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido, se observa cómo cambia la morfología, particularmente el tamaño de grano en la muestra sinterizada a la más alta temperatura, de  $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ , la uniformidad y el tamaño de grano es mayor, de acuerdo la gráfica mostrada en la figura 31 (el tamaño del área transversal del grano en la gráfica es el promedio de las medidas realizadas con ayuda del programa ImageJ), e inclusive se pueden encontrar algunos granos con caras facetadas, las que pudieron formarse al fracturar la cerámica para tomar la imagen de

SEM, y que indicarían una mejor cristalización y un posible mejor contacto entre granos. Dicho resultado se explica en base a que las temperaturas más altas permiten, debido al proceso de difusión, que un grano más grande absorba a uno más chico, o bien, dos granos coalescan, generando ambos procesos granos todavía más grandes. Además, el aumento de la temperatura proporciona energía suficiente para que los átomos puedan difundirse y colocarse en posiciones cristalográficamente más ordenadas, definiendo mejor las facetas del cristal.

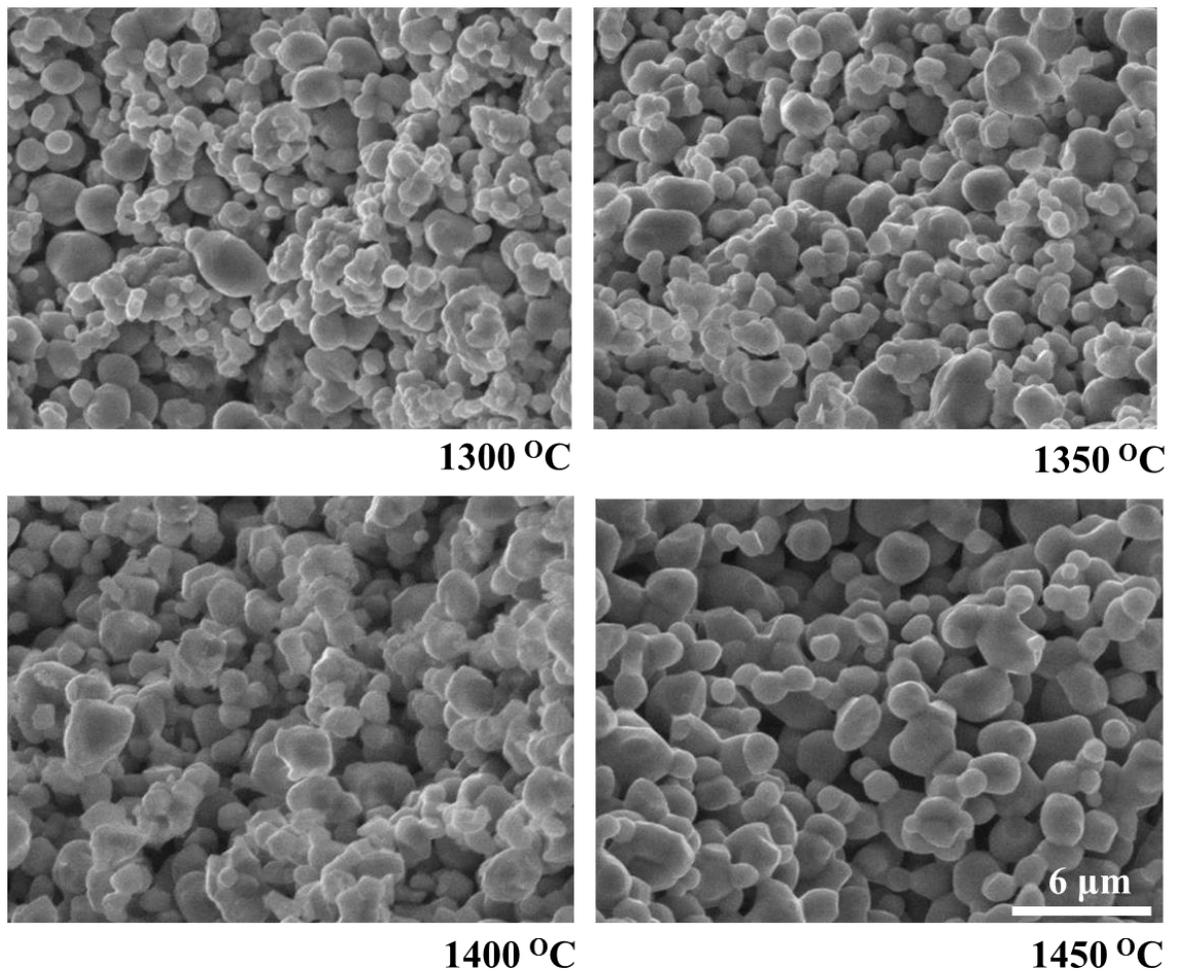


Figura 30. Micrograffías de SEM de las cerámicas de  $\text{YCrO}_3$  empastilladas a 25149 psi y sinterizadas a diferentes temperaturas.

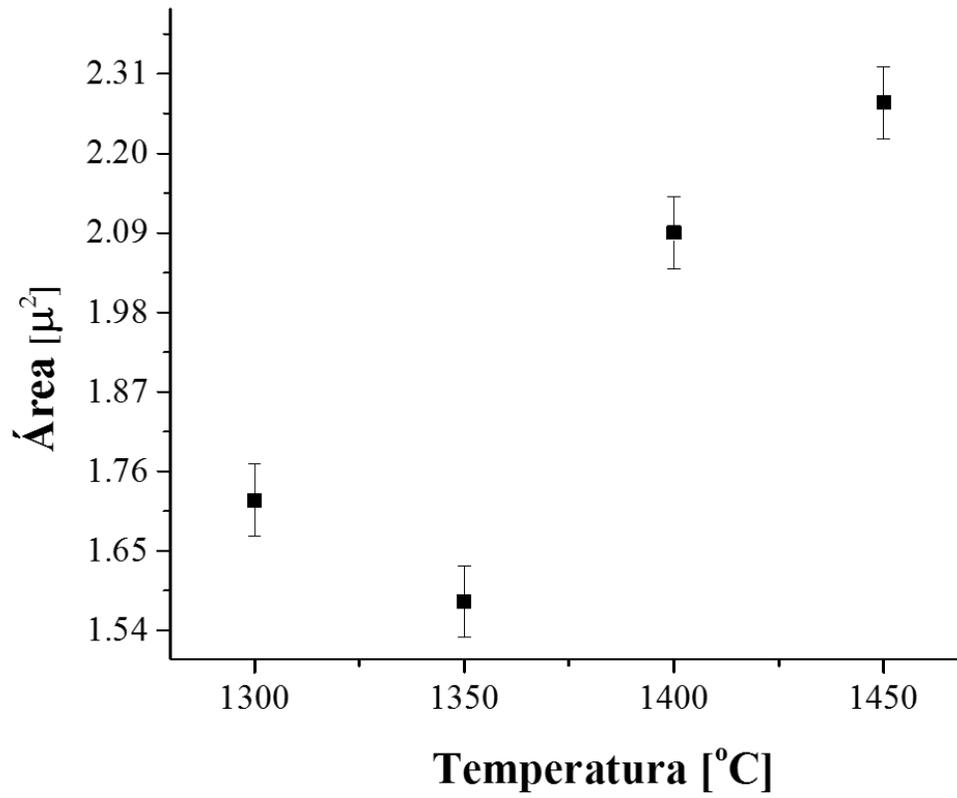


Figura 31. Gráfica de área de corte transversal de grano contra temperatura de sinterización de cerámicas de  $\text{YCrO}_3$  empastilladas con 25149 psi.

### **III.5 INCREMENTO DE LA DENSIDAD AUMENTANDO LA PRESIÓN USADA PARA EMPASTILLAR**

De acuerdo al resultado anterior, podría seguirse aumentando la temperatura de sinterización para incrementar aún más la densidad. Pero otra manera de lograr tal objetivo es utilizando una mayor presión durante el empastillado. Por ello, con el fin de determinar la influencia de la presión en la densidad de las cerámicas, se prepararon muestras a 37724, 50299 y 62873 psi. En la figura 32 se muestra la gráfica de la densidad en función de la presión de empastillado en cerámicas elaboradas a 1450 °C. La ecuación de la recta asociada es:

$$D = 0.09P + 3.50 \quad (3.1)$$

donde D es la densidad, en  $\text{gr/cm}^3$  y P la presión de empastillado, en psi.

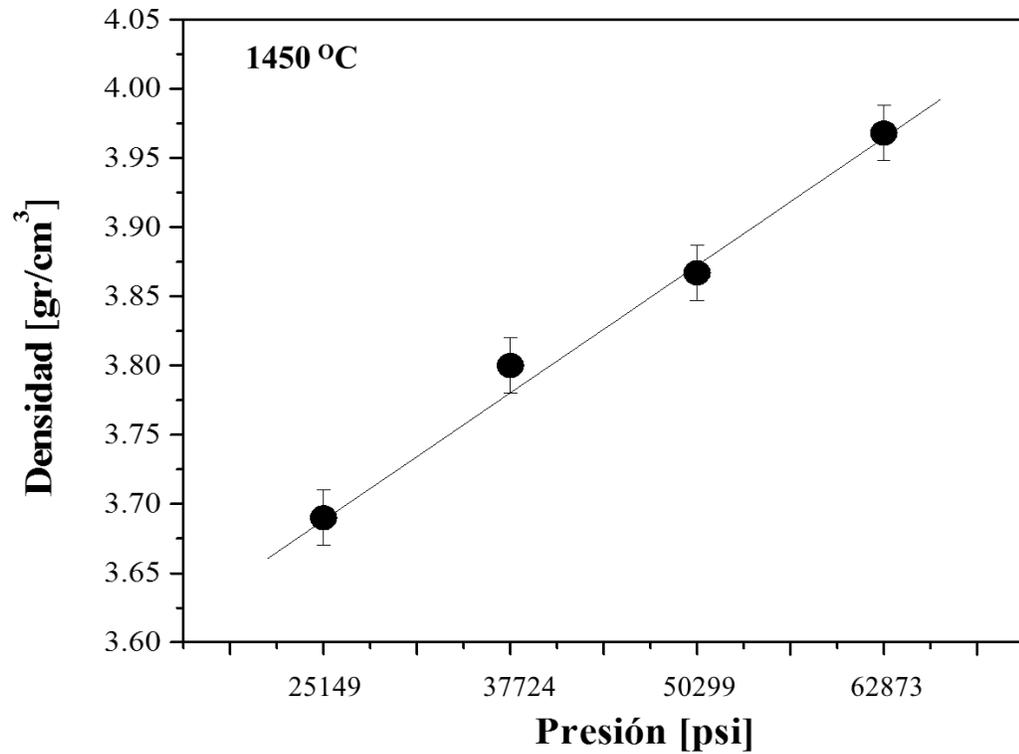


Figura 32. Gráfica de densidad en función de la presión de empastillado de cerámicas de  $\text{YCrO}_3$  sinterizadas a 1450 °C.

Cuando las presiones comienzan a ser altas, las muestras se hacen quebradizas, lo que se observa en la cerámica elaborada a 62873 psi, porque, un émbolo del diámetro usado ya no permite una aplicación uniforme de la presión. Así que entonces la cerámica de más alta densidad, de 3.8 gr/cm<sup>3</sup>, y que no es quebradiza, fue la empastillada a 50299 psi, sinterizada a 1450 °C.

### III.6 INCREMENTO DE LA DENSIDAD EN MUESTRAS EMPASTILLADAS A 50299 PSI, AUMENTANDO AÚN MÁS LA TEMPERATURA DE SINTERIZACIÓN

Para el estudio de la densidad en función de un mayor incremento de la temperatura de sinterización, se elaboraron cerámicas a 50299 psi y se sinterizaron a 1500 °C, 1550 °C y 1600 °C. Incluyendo la cerámica antes obtenida a 1450 °C, la figura 33 indica que la densidad más alta, de ~4.4 gr/cm<sup>3</sup>, corresponde a la mayor temperatura, 1550 °C.

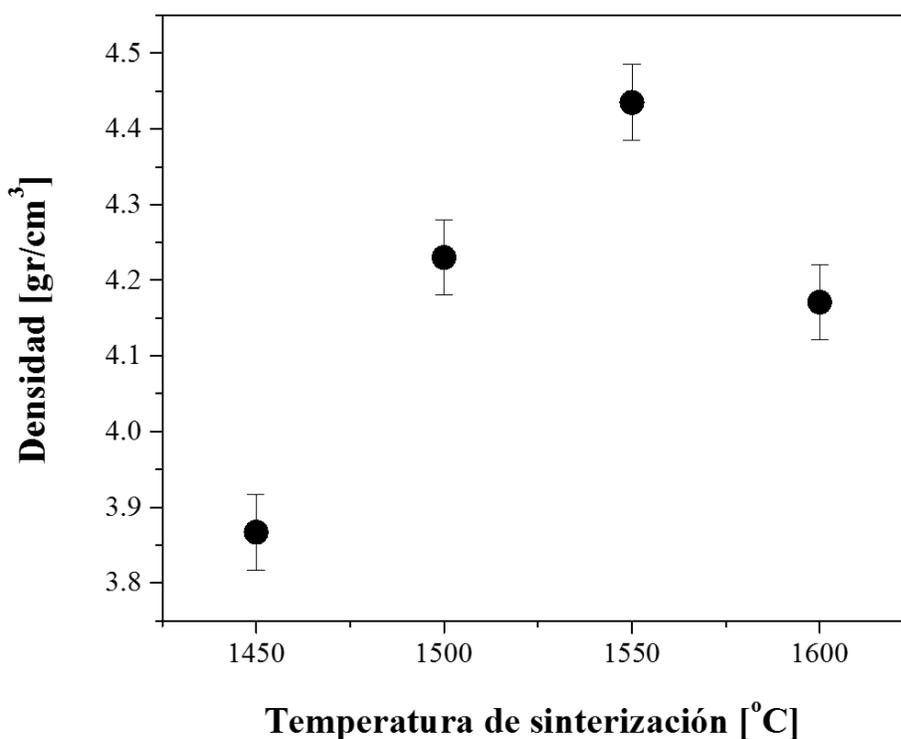


Figura 33. Gráfica de densidad en función de la temperatura de sinterización de cerámicas de YCrO<sub>3</sub> empastilladas a 50299 psi.

Las micrografías de SEM de las cerámicas se muestran en la figura 34. A partir de éstas, y mediante el programa ImageJ, se determinó el tamaño de grano, el que se reporta.

En ella se observa que el tamaño de grano disminuye y después aumenta, lo que puede deberse a que el aumento en la temperatura permite una mejor cristalización, *i.e.* aumenta el tamaño de cristal, haciendo que granos grandes integrados por cristales pequeños, formen granos más pequeños pero con cristales más grandes, los cuales crecen aún más con el aumento en la temperatura. La correlación de los resultados de las figuras 34 y 35 indica que las muestras con mayor tamaño de grano, las elaboradas a 1450 °C y 1600 °C tienen densidades más bajas, lo que puede deberse a que los granos más grandes dejan más espacios vacíos entre ellos.

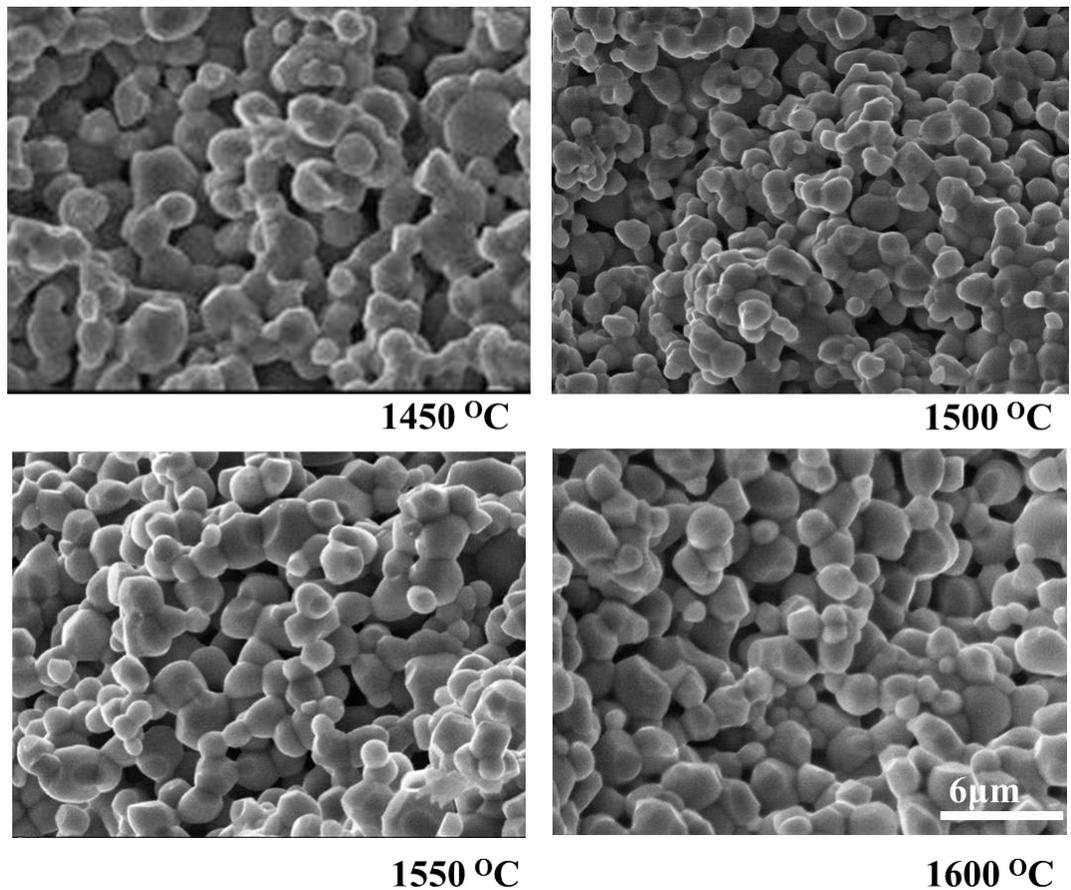


Figura 34. Micrografías de SEM de las cerámicas YCrO<sub>3</sub> sinterizadas a diferentes temperaturas y empastilladas con 50299 psi.

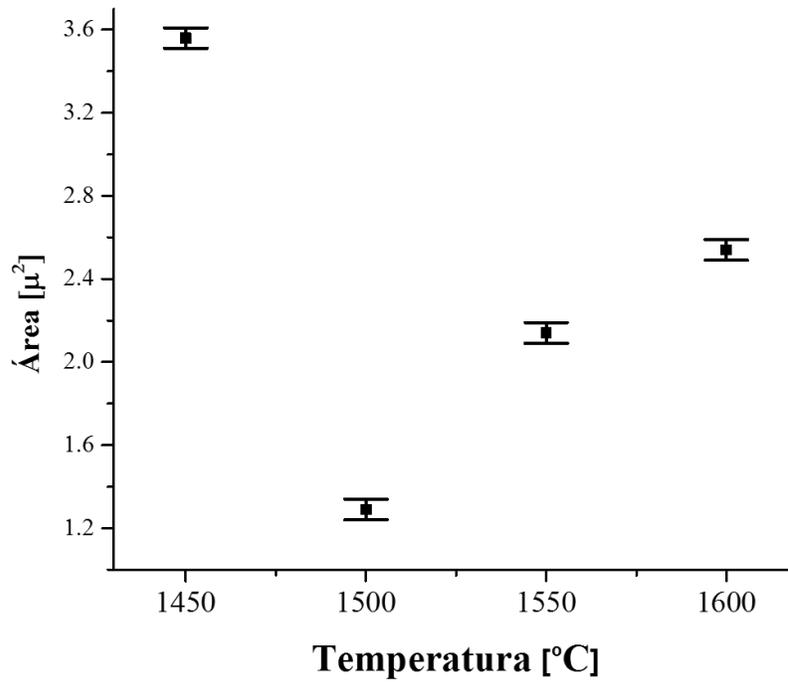


Figura 35. Gráfica de área del corte transversal del grano contra temperatura de sinterización de cerámicas de  $\text{YCrO}_3$  empastilladas con 50299 psi.

Así entonces, las cerámicas de  $\text{YCrO}_3$  más densas, de  $4.4 \text{ gr/cm}^3$ , correspondiente al 77 % de la densidad teórica (A.C. Duran et. al., 2010), y no quebradizas, se obtienen sinterizando a una temperatura de 1550 °C y empastillando a con una presión de 50299 psi.

### **III.6A PERMITIVIDAD Y PÉRDIDAS DIELECTRICAS EN LA CERÁMICA EMPASTILLADA A 50299 PSI Y SINTERIZADA A 1550 °C**

Las gráficas de constante dieléctrica contra temperatura de la figura 36a, asociadas a la cerámica sinterizada a 1550 °C, preparada con 50299 psi presentan el pico de la transición para-ferroeléctrica, que ocurre a ~255 °C. Las pérdidas dieléctricas de esta muestra, medidas a temperatura ambiente y 500 Hz, se redujeron a tan sólo 0.09, mientras su constante dieléctrica fue de 15433.

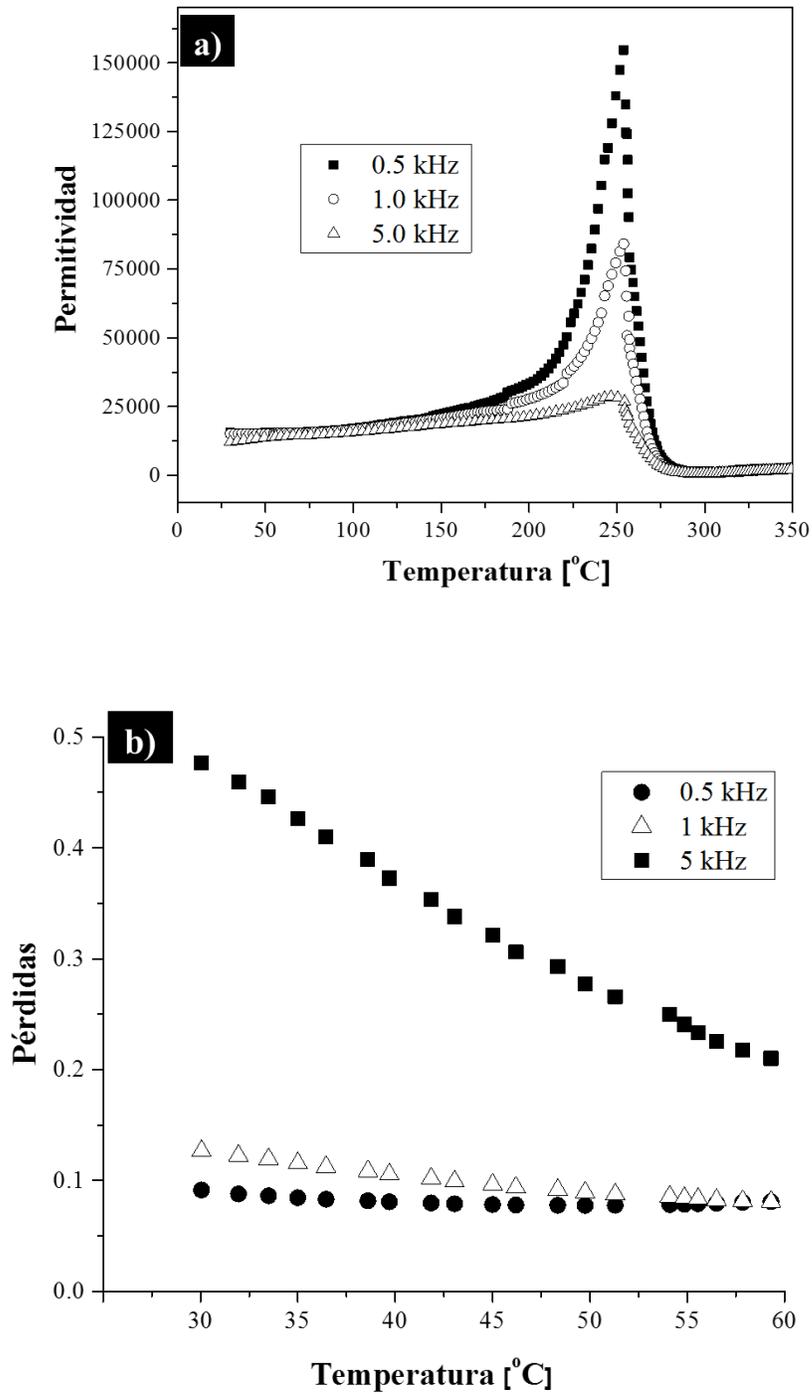


Figura 36. Curvas de a) constante dieléctrica y b) pérdidas dieléctricas en función de la temperatura y de la frecuencia, de la cerámica de  $\text{YCrO}_3$  preparada a 50299 psi y sinterizada a  $1550^\circ\text{C}$ .

En base a los resultados anteriores se concluye que la temperatura óptima para sinterizar las cerámicas de  $\text{YCrO}_3$ , es de  $1550\text{ }^\circ\text{C}$ , con lo que se obtiene la más alta densidad y se reducen las pérdidas dieléctricas, objetivo del trabajo de investigación de esta tesis.

### **III.7 INCREMENTO DE LA PRESIÓN DE EMPASTILLADO, EN CERÁMICAS SINTERIZADAS A $1550\text{ }^\circ\text{C}$**

Para dilucidar si un aumento en la presión de empastillado seguiría incrementando la densidad, se prepararon cerámicas a 100302 y 237930 psi, que se sinterizaron después a  $1550\text{ }^\circ\text{C}$ . Para poder alcanzar presiones tan altas se usaron troqueles con émbolos de menor diámetro en particular para la presión más alta se usó un troquel con émbolo de diámetro de 1 cm. La gráfica de densidad contra presión de empastillado, para todas las muestras preparadas a  $1550\text{ }^\circ\text{C}$ , se puede apreciar en la figura 37, ahí se observa que la densidad crece hasta un valor máximo de  $4.4\text{ gr/cm}^3$  y después se vuelve constante, dentro de las barras de error, con un valor promedio de  $4.25\text{ gr/cm}^3$ . Este comportamiento es común en las muestras cerámicas. La explicación en la primera parte de la curva, entre 25149 y 37724 psi, ya se ha discutido en la sección III.5, esto es, a mayor presión se tiene un mejor contacto entre granos, lo que sólo ocurre hasta un valor límite, en nuestro caso entre 25149 y 37724 psi, a partir del cual, lejos de mejorar el contacto entre granos, el exceso de presión genera esfuerzos cortantes que redundan en muestras quebradizas. Lo

que explica las mayores pérdidas dieléctricas, de 0.60 para la cerámica empastillada a 100302 psi y de 0.63 para la de 237930 psi (fig. 37)

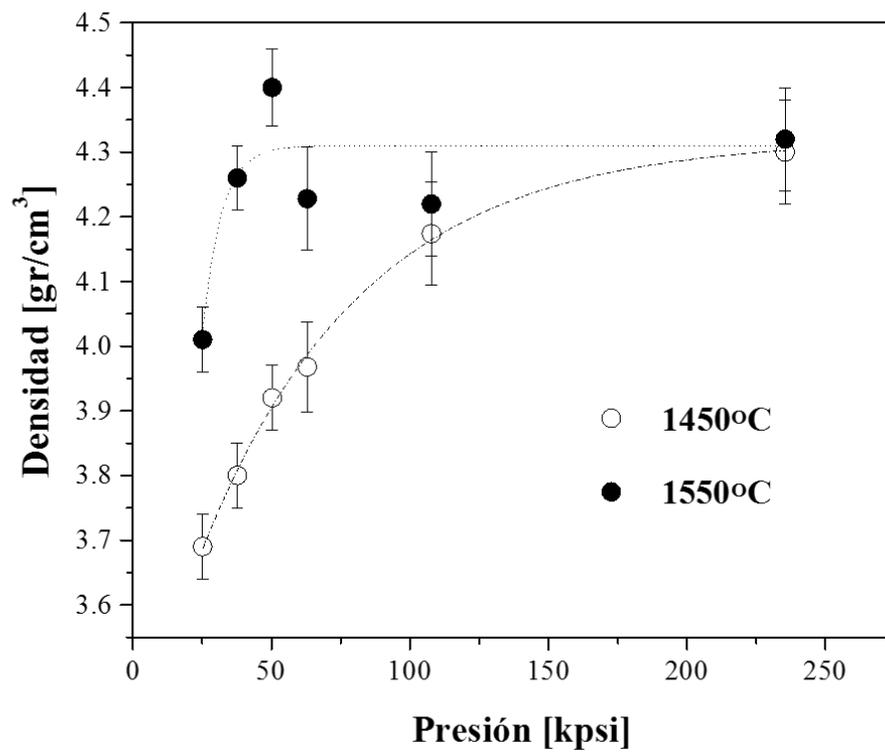


Figura 37. Densidad contra presión de las cerámicas de YCrO<sub>3</sub> sinterizadas a 1450 °C y 1550 °C

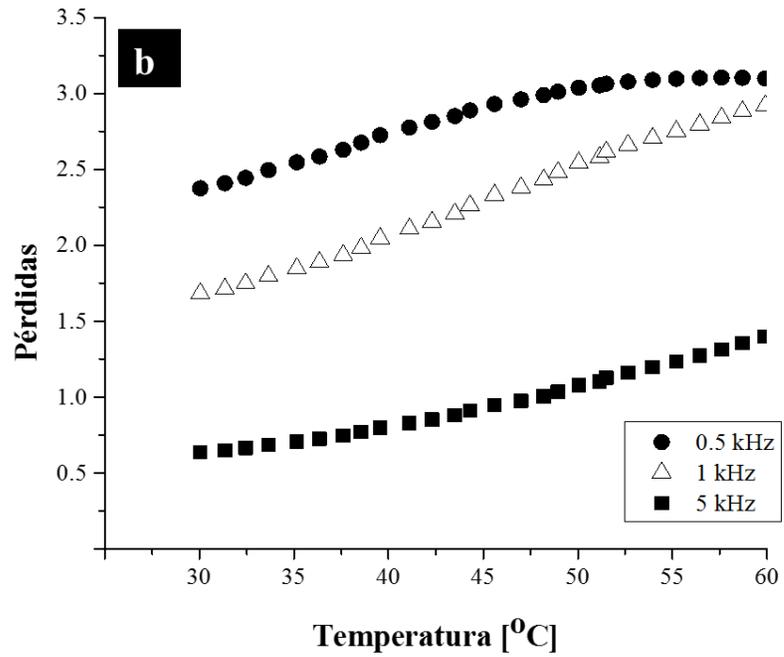
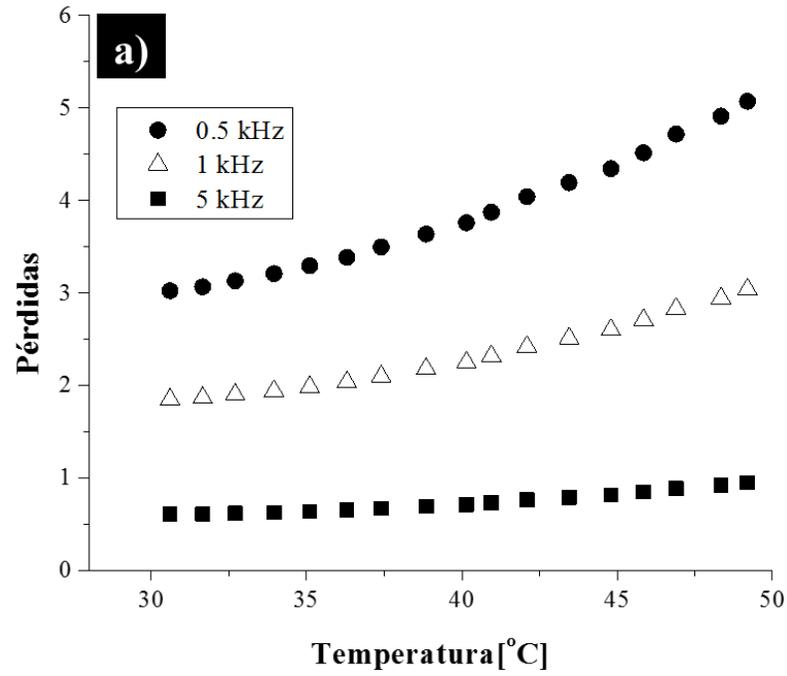


Figura 38. Pérdidas dieléctricas en función de la temperatura y de la frecuencia, de las cerámicas de  $\text{YCrO}_3$  preparadas a a) 100302 y b) 237930 psi y sinterizadas a  $1550^\circ\text{C}$ .

En la misma gráfica de la figura 37, y con el fin de llevar a cabo una comparación, se incluyeron los datos de las muestras sinterizadas a 1450°C de la sección III.5 y de dos cerámicas adicionales que se prepararon a mayores presiones, 100302 y 237930 psi. Como puede observarse, cuando la temperatura de sinterización es más baja, de 1450 °C, es necesario usar una mayor presión de empastillado, de 237930 psi, para alcanzar el valor constante de densidad.

### **III.7A CONSTANTE DIELECTRICA EN LA CERÁMICA EMPASTILLADA A 237930 PSI Y SINTERIZADA A 1550 °C**

Aunque las pérdidas dieléctricas a temperatura ambiente son mayores en las muestras preparadas a 100302 y 237930 psi, sólo para verificar se realizaron medidas de constante dieléctrica en función de la temperatura y se observó que, como era de esperarse, siguen mostrando el pico correspondiente a la transición para-ferroeléctrica, como el que se presenta en la figura 39.

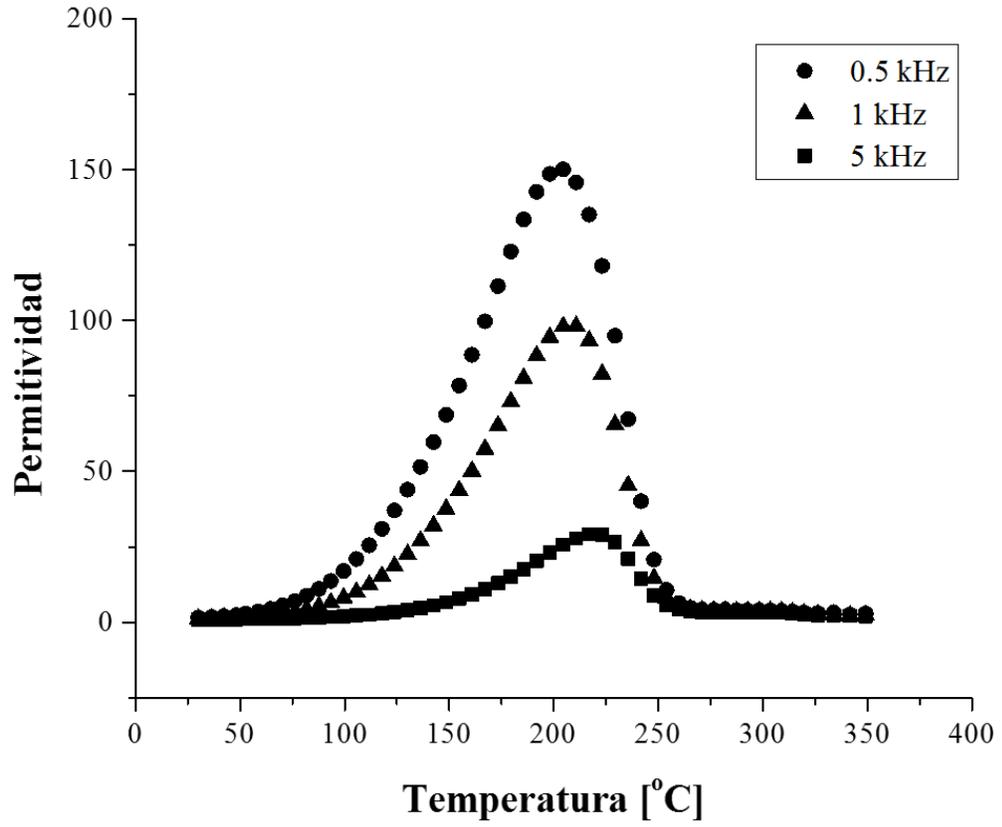


Figura 39. Permittividad contra temperatura en la cerámica de YCrO<sub>3</sub> preparada a 237930 psi y sinterizada a 1550 °C.

## CAPÍTULO IV

### CONCLUSIONES

Las cerámicas de  $\text{YCrO}_3$  preparadas por el método de reacción al estado sólido a partir de reactivos en forma de polvos de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , empastilladas utilizando una presión de 25149 psi, adquieren la fase pura del compuesto, libre de fases secundarias, a una temperatura mínima de síntesis de 1300 °C.

Las cerámicas referidas en el punto anterior presentan una estructura cristalina ortorrómbica y una densidad de 3.3 gr/cm<sup>3</sup>.

El aumento en la temperatura de sinterización, de 1300 °C a 1450 °C, aumenta el tamaño de grano, de 1.72  $\mu^2$  a 3.5  $\mu^2$ , y la densidad de las muestras, de 3.3 gr/cm<sup>3</sup> a 3.8 gr/cm<sup>3</sup>.

Una mayor temperatura de sinterización, en pastillas elaboradas con 50299 psi, conlleva también a una mayor densidad, pero sólo hasta que se alcanzan los 1550 °C, donde se obtiene el valor máximo de 4.4 gr/cm<sup>3</sup>, que es del 77 % la densidad teórica del compuesto. Más allá de la temperatura indicada, la densidad disminuye porque el tamaño de grano es tan grande que deja demasiados poros entre ellos.

La cerámica de máxima densidad mencionada en el punto anterior posee una alta constante dieléctrica, de 15385, a temperatura ambiente y 500 HZ, además de las menores pérdidas dieléctricas, 0.09, en comparación con las demás muestras estudiadas donde éste último parámetro adquirió valores de por lo menos un orden de magnitud mayor.

La transición para-ferroeléctrica se observó claramente en la cerámica de mayor densidad arriba señalada, ésta tuvo lugar alrededor de los 245 °C.

A 1550 °C, temperatura donde se obtienen las máximas densidades, se alcanza un valor constante de densidad, de alrededor de 4.4 gr/cm<sup>3</sup>, a presiones de empastillado tan bajas como 50299 psi. Cuando se usan temperaturas menores, por ejemplo de 1450 °C, es necesario utilizar presiones de empastillado mayores, de 50299 psi, para alcanzar el mismo valor constante de densidad.

Finalmente, se concluye que se optimizaron la presión de empastillado y temperatura de sinterización, en el método de reacción al estado sólido, que produce las cerámicas de YCrO<sub>3</sub> con la fase cristalina pura del compuesto, la mayor densidad y las menores pérdidas dieléctricas.

## Bibliografía

### **(M. E. Fuentes et al., 2007)**

María E. Fuentes-Montero, Edgar A. Macías\_Ríos, César O. Contreras-Vega, Ramón Olivas-Vargas, Luz M. Rodríguez-Váldez, Amelia Váldez-Aguirre, Carlos Armando De La Vega-Cobos, Héctor Camacho-Montes. “Nueva ruta para la obtención de multiferroicos magnetoeléctricos monofásicos”, *TECNOCIENCIA Chihuahua*, Vol. I, No. 2, Mayo-Agosto 2007

### **(C. Ederer et al., 2005)(1)**

C. Ederer, Nicola A. Spaldin, “Recent progress in first-principles study of magnetoelectric multiferroics”, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 9, Junio 2005

### **(C. Ederer et al., 2005)(2)**

C. Ederer, Nicola A. Spaldin, “Weak ferromagnetism and magnetoelectric coupling in bismuth ferrite”, *physical review B* 71, 060401(R), Febrero 2005

### **(J. Wang et al., 2003)**

J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, and R. Ramesh, “*Epitaxial BiFeO<sub>3</sub> multiferroic thin film heterostructures*”, *Science*, Vol. 299, Marzo 2003

### **(T. Zhao et al., 2006)**

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, B. M. Kim, C. B. Eom and R. Ramesh. “Electrical control of antiferromagnetic domains in multiferroic BiFeO<sub>3</sub> films at room temperature”, *Nature Mat.*, Vol. 5, Septiembre 2006

### **(C. Michel et al., 1969)**

C. Michel, J. M. Moreau, G. D. Achenbach, R. Gerson, and W. J. James, “Solid State Commun”, 1969

**(M. Cruz et al., 2014)**

M. P. Cruz, D. Valdespino, J. J. Gervacio, M. Herrera, D. Bueno-Baques, A. Durán, J. Muñoz, A. C. García-Castro, F. J. Espinoza-Beltrán, M. Curiel and J.M. Siqueiros, “Piezoelectric and ferroelectric response enhancement in multiferroic YCrO<sub>3</sub> films by reduction in thickness”, *Materials Letters.*, 2014.

**(M.P. Cruz et al., 2007)**

M. P. Cruz, Y. H. Chu, J. X. Zhang, P. L. Yang, F. Zavaliche, Q. He, P. Shafer, L. Q. Chen and R. Ramesh. “Strain control of domain-wall stability in epitaxial BiFeO<sub>3</sub> (110) Films”, *Physical Review* 99, 2007

**(M.P. Cruz, 2001)**

M.P. Cruz. Tesis doctoral, “Estudio de las propiedades ferroeléctricas y análisis estructural de películas de Tantalato de Bismuto Estroncio (SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>)”, División de Física Aplicada de Materiales, CICESE, 2001

**(C. Rayan et al., 2005)**

Claudy Rayan Serrao. Asish K. Kundu, S. B. Krupanidhi, Umesh V. Waghmare, and C. N. R. Rao. “Biferroic YCrO<sub>3</sub>”, *Physical Review* Vol. 72, Diciembre 2005

**(K. Ramesha et al., 2007)**

K Ramesha<sup>1</sup>, A Llobet<sup>1</sup>, Th Proffen<sup>1</sup>, C R Serrao<sup>2</sup> and C N R Rao<sup>2</sup>. “Observation of local non-centrosymmetry in weakly biferroic YCrO<sub>3</sub>”, *Journal of Physics: Condensed Matter* Vol. 19, 2007

**(A. C. Duran et al., 2005)**

A. C. Durán, E. Martínez, J. A. Díaz, J. M. Siqueiros. “Ferroelectricity at room temperature in Pr-doped SrTiO<sub>3</sub>”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 97, 2005

**(A.C.Duran et al., 2010)**

A. Duran, A.M.Arevalo-Lopez , E.Castillo-Martinez, M.Garcia-Guaderrama, E.Moran, M.P.Cruz, F. Fernandez, M.A.Alario-Franco, “Magneto-Thermal and dielectric properties of biferroic  $\text{YCrO}_3$  prepared by combustion synthesis”, *Journal of Solid State Chemistry*, 2010

**(C. Kittel, 2005)**

Charles Kittel, Introduction to solid state physics, *8a edición*, 2005

**(K. Uchino, 2000)**

Kenji Uchino, *Ferroelectric Devices*. 1a edición, 2000

**(R. Resnick, 1999)**

Robert Resnick, David Halliday kenneth S. Krane, “Física”, Vol. 2, *Versión Ampliada, 4ta edición*, 1999

**(D. J. Griffiths, 1999)**

David J. Griffiths, “Introduction to Electrodynamics, *3ra edición*, 1999

**(D. V. Padilla, 2013)**

Duilio Valdespino Padilla. Tesis de Maestría, “Películas delgadas multiferroicas de  $\text{YCrO}_3$  depositadas por ablación laser y erosión iónica: crecimiento y caracterización ferroeléctrica y magnética” *Centro de Nanociencias y Nanotecnología*, 2013

**(E. Vila et al., 2008)**

E. Vila, T. Hungría, R. Jiménez, I. Martínez, H. Amorín, M. Algueró, A. Castro. “Nuevos materiales con potenciales propiedades magnetoeléctricas”, *X Congreso Nacional de Materiales, Donostia - San Sebastián*, Junio 2008