

Síntesis del Material Cerámico Monofásico $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$ y Estudio de su Conductividad Eléctrica

Moyano, María¹; Lascano, Luis¹

¹Escuela Politécnica Nacional, Departamento de Física, Quito, Ecuador

Resumen: Uno de los materiales ferroicos interesante por sus potenciales aplicaciones es la ferrita de bismuto, BiFeO_3 , pero su síntesis como fase pura estable y su conductividad eléctrica relativamente alta, son dos problemas aún por superar. El objetivo del presente trabajo fue dopar a la ferrita de bismuto con lantano y titanio de manera tal de sintetizar el compuesto monofásico y reducir dicha conductividad con respecto a la ferrita de bismuto no dopada. Para ello, se sintetizó material cerámico de composición $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$. La síntesis se realizó mediante el método convencional de reacción en estado sólido. La obtención del compuesto monofásico tuvo lugar a la temperatura de calcinación de 950°C . Mediante espectroscopía de impedancia compleja se determinaron valores de conductividad eléctrica del material en función de la temperatura, así como la energía de activación correspondiente. La conductividad ocurre mediante difusión de iones y sigue la ley de Arrhenius, con una variación del valor de la energía de activación en torno a los 300°C , que sería a su vez la temperatura de Néel del compuesto. La conductividad eléctrica del material dopado es menor que aquella de la ferrita de bismuto para temperaturas entre 180 y 500°C , y la extrapolación a temperatura ambiente proporciona una conductividad del orden de 10^{-14} S/cm.

Palabras clave: multiferroico, ferrita de bismuto, conductividad, Néel.

Synthesis of Single-Phase Ceramic Material $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$ and Study of Electrical Conductivity

Abstract: One interesting ferroic material is bismuth ferrite, BiFeO_3 , due to its potential applications. However, the synthesis of an stable pure phase material and its relatively high conductivity, are still two problems to overcome. The aim of this work was to synthesize a single phase bismuth ferrite material doped with lanthanum and titanium to reduce the conductivity compared to the undoped bismuth ferrite. Thus, a ceramic material of the composition $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$ was synthesized by a conventional solid state reaction with a calcination temperature of 950°C . The electrical conductivity as a function of temperature of the obtained phase pure material as well as the corresponding activation energy were determined by complex impedance spectroscopy. The conductivity occurs by diffusion of ions and follows the Arrhenius law, with a variation of the activation energy at around 300°C , which is at the same time the Néel temperature of the compound. The electrical conductivity of the doped material is lower than that of undoped bismuth ferrite at temperatures between 180 and 500°C , and the extrapolation to room temperature provides a conductivity in the order of 10^{-14} S/cm.

Keywords: multiferroic, bismuth ferrite, conductivity, Néel.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales magnetoeléctricos son parte de los llamados multiferroicos y poseen simultáneamente propiedades magnéticas y eléctricas tales que su estudio es de gran interés científico y tecnológico, puesto que permitirían controlar la polarización y la magnetización mediante campos magnéticos y eléctricos, respectivamente (Nan et al., 2008).

La ferrita de bismuto, BiFeO_3 (BFO), es uno de los compuestos multiferroicos más estudiados, por ser al mismo tiempo antiferromagnético y ferroeléctrico. Su temperatura de Néel es 370°C , y su temperatura de Curie es 860°C , valores relativamente altos que permiten aplicaciones en sensores, memorias y en espintrónica a temperatura ambiente (Catalan y

Scott, 2009). La estructura cristalina del BFO es tipo perovskita ABO_3 distorsionada, con simetría romboédrica perteneciente al grupo espacial $R3c$. Sin embargo, su síntesis como fase pura sigue siendo un reto por la tendencia a formar fases secundarias. Además, su conductividad eléctrica relativamente alta dificulta su polarización y reduce su aplicabilidad como material ferroeléctrico (Bernardo, 2014; Fiebig, 2005; Kubel y Schmid, 1990; Popov et al., 1993).

Bernardo et al. (2016) han observado que la ferrita de bismuto dopada con niobio y tungsteno, y sintetizada por método mecano-químico, da lugar a fases altamente puras pero de naturaleza metaestable. También el dopado con cerio ha dado cierta reducción de la corriente de fuga en películas delgadas (Liu et al., 2009; Gupta et al., 2014)

luis.lascano@epn.edu.ec

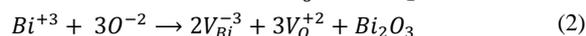
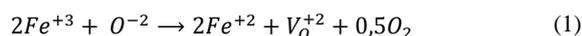
Recibido: 29/06/2015

Aceptado: 02/09/2016

Publicado: 20/01/2017

2. METODOLOGÍA

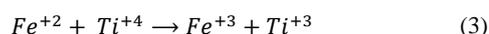
El origen de las fases secundarias y de la conductividad alta son temas de estudio permanente cuyas causas aún no son del todo entendidas, no obstante, tienen como base común la volatilidad del óxido de bismuto y el posible cambio de valencia del hierro, que conducirían a la formación de vacantes de oxígeno y de bismuto durante el proceso de síntesis del compuesto. Las vacantes V_O^{+2} pueden crearse por el posible cambio de valencia del hierro desde Fe^{+3} a Fe^{+2} , de acuerdo con la Ecuación (1); y vacantes de bismuto V_{Bi}^{-3} y adicionales de oxígeno pueden crearse debido a la volatilidad del bismuto según la Ecuación (2) (Ederer y Spaldin, 2005; Reetu et al., 2011):



Al respecto, se ha observado que al dopar el $BiFeO_3$ con tierras raras en las posiciones A de la estructura perovskita se reduce la formación de fases secundarias, y que al dopar con elementos de transición en las posiciones B se reduce su conductividad (Bernardo, 2014).

En efecto, Simões et al. (2009) han observado que dopando con lantano La^{+3} en las posiciones A de la ferrita de bismuto, se obtiene un compuesto estable monofásico, con reducción de la corriente de fuga, porque reduce significativamente la volatilidad del bismuto mejorando la estabilidad de iones de oxígeno en la red (Catalan y Scott, 2009). Karpinski et al. (2013) han encontrado que la respuesta electromecánica mayor en ferritas de bismuto dopadas con tierras raras se obtiene con lantano.

Además, el dopado con titanio Ti^{+4} en los sitios B de la estructura conduce a una disminución de las fases secundarias, es decir, con la incorporación de titanio ha sido posible estabilizar la fase de ferrita de bismuto (Bernardo et al., 2011). Puesto que el titanio es un dopante donador, actuaría compensando la reducción de carga por la fluctuación de valencia del hierro según la Ecuación (3), y evitando la formación de vacantes de oxígeno (Seda y Hearne, 2004).



Por otra parte, se conoce que la composición $Bi_{0,7}La_{0,3}FeO_3$ está en una frontera morfotrópica de fases romboédrica – ortorrómbica (Zhang et al., 2006), y que el compuesto $Bi_{0,8}La_{0,2}Fe_{0,9}Ti_{0,1}O_3$ también está en una frontera entre las fases romboédrica y tetragonal, con reforzamiento de las propiedades multiferroicas (Reetu et al., 2012). Como es conocido, un material ferroeléctrico con composición en una frontera morfotrópica de fases presenta propiedades piezoeléctricas muy considerables, como es el caso del PZT.

Por las razones anteriores, en este trabajo se procesó polvo cerámico del compuesto $Bi_{0,7}La_{0,3}Fe_{0,9}Ti_{0,1}O_{3,05}$, es decir, a la ferrita de bismuto $BiFeO_3$ se la dopó con lantano en las posiciones del bismuto y con titanio en las posiciones del hierro, en cantidades que recogen las dos composiciones referidas en el párrafo anterior. Tal dopado tiene por objetivo estabilizar la estructura de modo de lograr un compuesto cerámico monofásico, y una reducción de la conductividad eléctrica.

Polvo cerámico de composición $Bi_{0,7}La_{0,3}Fe_{0,9}Ti_{0,1}O_{3,05}$ se sintetizó por el método convencional de reacción en estado sólido a partir de los óxidos Bi_2O_3 , La_2O_3 , Fe_2O_3 y TiO_2 , con una pureza mayor que 99,9%. La mezcla fue homogeneizada en molino de bolas con moledores de circonio.

Con el fin de obtener el compuesto $Bi_{0,7}La_{0,3}Fe_{0,9}Ti_{0,1}O_{3,05}$ monofásico, la mezcla fue calcinada sucesivamente a diferentes temperaturas, a una velocidad de calentamiento/enfriamiento de $3^\circ C/min$, iniciando con $800^\circ C$ y siguiendo con incrementos de $50^\circ C$. La monitorización de las fases cristalinas presentes luego de cada calcinación se la hizo mediante difracción de Rayos X (DRX).

Con el polvo cerámico monofásico obtenido se conformaron pastillas mediante prensado uniaxial a 1200 psi. Las pastillas se sinterizaron por 2 horas a las siguientes temperaturas: $800^\circ C$, $850^\circ C$, $900^\circ C$, $950^\circ C$, $975^\circ C$, $1000^\circ C$, $1025^\circ C$, $1050^\circ C$ y $1100^\circ C$, a razón de $3^\circ C/min$ de calentamiento y de enfriamiento. Posteriormente se midió la densidad de las pastillas sinterizadas con el método de Arquímedes.

La microestructura de pastillas sinterizadas a $1000^\circ C$ se observó mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), y se determinó el tamaño de grano. Así también se realizó microanálisis químico por Espectrometría de Dispersión de Energía de rayos X (EDS).

La caracterización eléctrica de muestras sinterizadas a $1000^\circ C$ se realizó mediante Espectroscopía de Impedancia Compleja a temperaturas comprendidas entre la temperatura ambiente y $500^\circ C$. Se registraron arcos de impedancia compleja a las temperaturas de $160^\circ C$, $220^\circ C$, $400^\circ C$ y $480^\circ C$, en calentamiento y enfriamiento de la muestra. Luego se analizaron los arcos para determinar la conductividad eléctrica y la energía de activación del grano, del borde de grano y total de la cerámica.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Análisis de las fases cristalinas de los polvos calcinados

En las Figuras 1 a 4 se presenta, mediante difractogramas de rayos X, la evolución de las fases cristalinas presentes en los polvos cerámicos calcinados a diferentes temperaturas. La identificación de las fases se la realizó con la base de datos PDF-2 del “International Centre for Diffraction of Data” (ICDD).

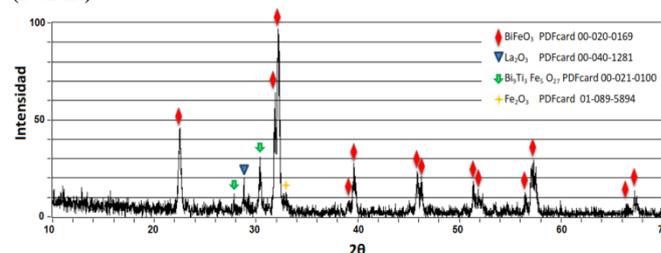


Figura 1. Difractograma del polvo calcinado a $800^\circ C$.

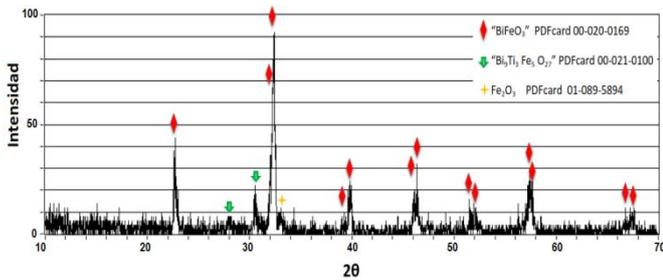


Figura 2. Diffractograma del polvo calcinado a 850°C.

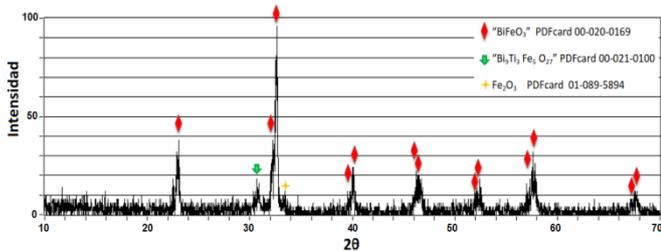


Figura 3. Diffractograma del polvo calcinado a 900°C.

Se observa que a 800, 850 y 900°C las fases comunes identificadas son BiFeO_3 , Fe_2O_3 y $\text{Bi}_9\text{Ti}_3\text{Fe}_5\text{O}_{27}$ rica en bismuto, y sin presencia aparente de lantano, salvo el caso del polvo calcinado a 800°C donde existe La_2O_3 . Al no observarse fases con lantano, el mismo debe estar incorporado a alguna fase, seguramente a la indexada como “ BiFeO_3 ”, que es la mayoritaria en todos los casos; y de hecho presenta una estructura romboédrica perteneciente al grupo espacial R, es decir, no posee el grupo espacial R3c de la ferrita de bismuto pura.

Se observa una fase única con estructura cristalina de la ferrita de bismuto en la muestra calcinada a 950°C (Figura 4). Al no identificarse fases con lantano ni titanio, la fase única observada debe corresponder a la composición previamente formulada, $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$, con una estructura igual a la de la ferrita de bismuto. Pero hay una diferencia entre la fase señalada como “ BiFeO_3 ” en los difractogramas de las Figuras 1 a 3, y aquella identificada a 950°C (Figura 4): si bien ambas son romboédricas, la primera pertenece al grupo espacial R y la segunda pertenece al grupo espacial R3m; esto significa que el dopado ha cambiado ciertos elementos de simetría de la estructura sin alterar considerablemente los parámetros de red de la celda unitaria.

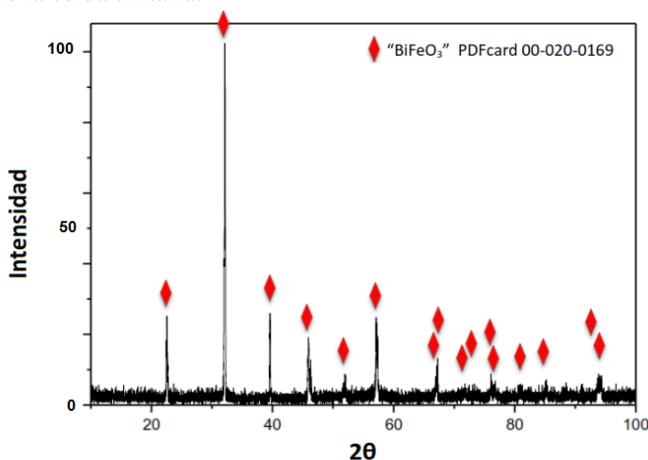


Figura 4. Diffractograma del polvo calcinado a 950°C.

Debido a que no existe un difractograma patrón del compuesto sintetizado, y con la finalidad de tener otro argumento a favor de la presencia de la fase única $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$, se realizó la caracterización por EDS de muestras sinterizadas a 950°C y a 1100°C. En la Figura 5 se presenta el espectro de la muestra sinterizada a 950°C, la cual presenta picos bien definidos de bismuto, hierro, lantano y titanio (no se incluye el oxígeno). En la Tabla 1 se recogen los porcentajes atómicos y en peso obtenidos de los espectros de EDS en tres zonas diferentes de las muestras, y se observa que los porcentajes en peso están muy próximos a los de la fórmula química $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$, y que la estequiometría planteada se mantiene luego de la sinterización.

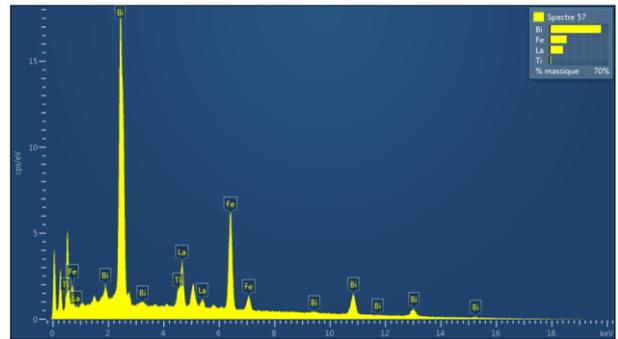


Figura 5. Espectro EDS de una región de una pastilla sinterizada a 950°C de $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$.

Tabla 1. Porcentajes atómicos correspondientes al Análisis Químico de tres secciones de pastillas sinterizadas a 950°C y 1100°C.

T°	El.	Sección 1		Sección 2		Sección 3	
		%at	Prop.	%at	Prop.	%at	Prop.
900 °C	Ti	5,03	0,1	4,45	0,09	4,74	0,09
	Fe	44,7	0,89	44,3	0,89	45,2	0,9
	La	14,2	0,28	13,9	0,28	14	0,28
	Bi	36,2	0,72	37,4	0,75	36,1	0,72
1100 °C	Ti	4,91	0,1	4,79	0,1	5,42	0,11
	Fe	43,3	0,87	43,9	0,88	43,8	0,88
	La	14,2	0,28	14,3	0,29	14,2	0,28
	Bi	37,7	0,75	37,1	0,74	36,6	0,73

Además, para compuestos con estructura perovskita se puede calcular el llamado factor de tolerancia para predecir empíricamente la estructura que podría tener el compuesto. Dicho factor para un compuesto ABO_3 está definido por la Ecuación (4).

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (4)$$

Donde R_A , R_B y R_O son los radios de los iones A , B y O , respectivamente, donde A y B representan un catión o la mezcla de dos o más cationes, y O es el oxígeno (Moulson y Herbert, 2003).

Para el caso del compuesto $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$, R_A es el radio iónico de bismuto (1,20 Å, con valencia +3) y de lantano (1,15 Å, con valencia +3); R_B es el radio iónico del hierro (0,64 Å, con valencia +3) y de titanio (0,68 Å, con la valencia

+4), con sus respectivas proporciones; R_O es el radio iónico del oxígeno (1,40 Å, con la valencia -2). Se obtiene que el factor de tolerancia del $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$ es igual a 0,89, valor muy cercano al factor de tolerancia de la ferrita de bismuto pura que es de 0,88 (Bernardo, 2014).

Entonces, el difractograma de la Figura 4, los porcentajes en peso de la Tabla 1 y el valor del factor de tolerancia, dan cuenta de que el material cerámico de composición $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$ se ha sintetizado como fase única a 950°C, y posee la estructura cristalina romboédrica de la ferrita de bismuto, pero con grupo espacial R3m. Los valores de dopado utilizados no alteran significativamente la estructura cristalina del BiFeO_3 , es decir, los parámetros de red de los dos compuestos serían prácticamente los mismos.

3.2. Densidad y microestructura de muestras sinterizadas

Con el polvo del compuesto $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$ se conformaron varias pastillas y se sinterizaron a las siguientes temperaturas: 800°C, 850°C, 900°C, 950°C, 975°C, 1000°C, 1025°C, 1050°C y 1100°C. La densidad de las pastillas se determinó por el método de Arquímedes.

La Figura 6 presenta la densidad del compuesto $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$ en función de la temperatura de sinterización. La densidad máxima pertenece a la muestra sinterizada a 1000°C, y su valor es de 7,56 g/cm³. La densidad teórica del compuesto es 7,79 g/cm³; entonces el valor experimental máximo corresponde al 92 % del valor teórico.

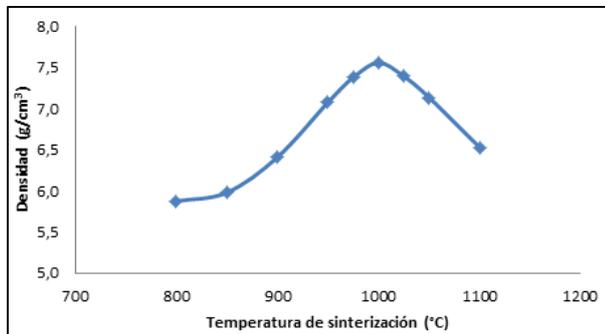


Figura 6. Densidad en función de la temperatura de sinterización.

En la Figura 7 se presentan microfotografías tomadas con MEB de muestras de $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$ sinterizadas a 950°C y 1100°C. De manera general se observan cristalitas algo desagregados con morfología de un paralelepípedo, y cuyas aristas tienen un tamaño menor que 3µm. En adelante, a los cristalitas se los denominará granos y a sus superficies, bordes de grano. Los bordes regulares de los granos expresan un alto nivel de cristalización de la muestra. Además, en la misma figura se han encerrado en círculos rojos pequeñas partículas que parecieran ser fases diferentes, pero que no se las pudo analizar con las técnicas utilizadas en este trabajo.

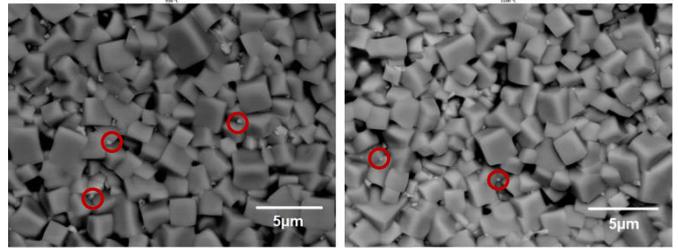


Figura 7. Micrografías tomadas por MEB de discos de $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$ sinterizados a 950°C y 1100°C.

3.3 Conductividad eléctrica del compuesto $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$

La conductividad de grano, borde de grano y total de la cerámica $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$, sinterizada a 1000°C, se calculó a partir de los diagramas de Nyquist de impedancia compleja. En las Figuras 8 a 11 se muestran dichos diagramas para varias temperaturas de medida (160°C, 220°C, 400°C y 480°C) y durante el calentamiento de la muestra.

Se observa que a la temperatura de 160°C, sólo se resuelve el arco correspondiente a la resistencia de grano. En cierto rango de temperatura, tal y como se muestra en la medida a 220°C, se pueden distinguir los arcos de resistencia de grano y borde de grano simultáneamente. Al aumentar más la temperatura (400°C), el arco de resistencia de grano desaparece y sólo se resuelve el de borde de grano. A 480°C, este arco aparece deformado, probablemente debido a la contribución a la impedancia de una cierta señal inductora producida por el hierro, y el cálculo de la conductividad de borde de grano a altas temperaturas se dificulta.

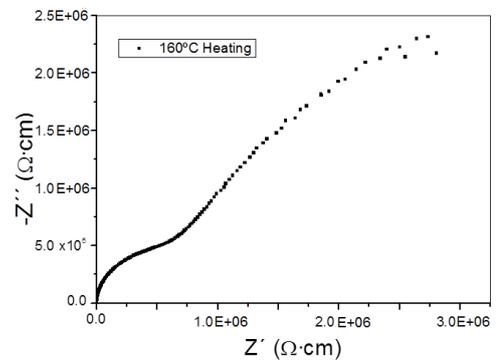


Figura 8. Impedancia compleja a la temperatura de 160°C.

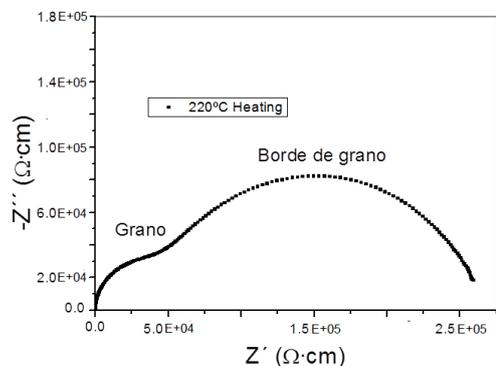


Figura 8. Impedancia compleja a la temperatura de 220°C

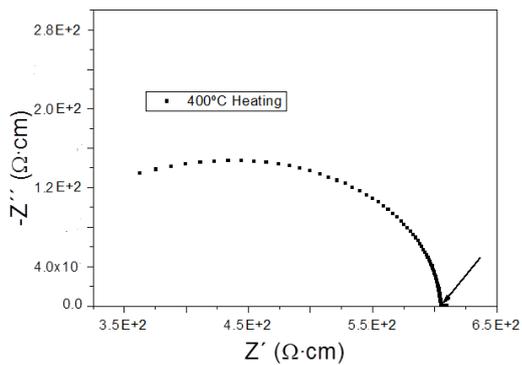


Figura 9. Impedancia compleja a la temperatura de 400°C.

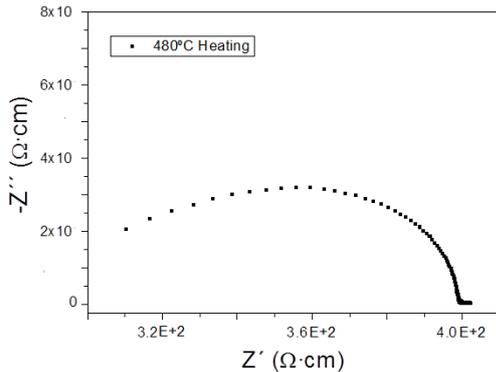


Figura 10. Impedancia compleja a la temperatura de 480°C.

A partir de los cortes con el eje Z' calculados tras los ajustes de cada arco a un circuito RC, se calculan las resistividades del grano y del borde de grano del material, y a partir de sus inversas, sus conductividades. La resistencia total se calcula a partir del valor de corte del arco de borde de grano.

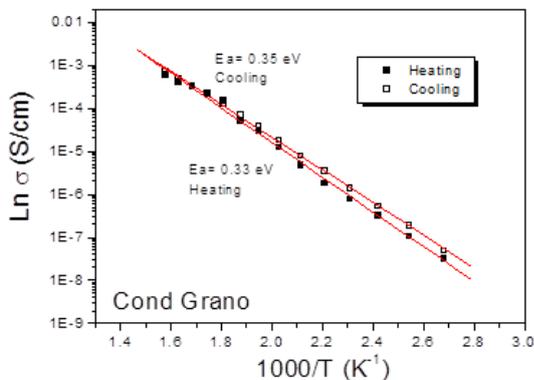


Figura 112. Conductividad del grano frente al inverso de la temperatura.

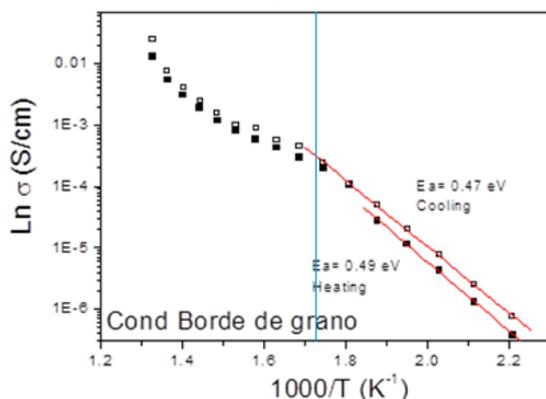


Figura 123. Conductividad del borde de grano frente al inverso de la temperatura

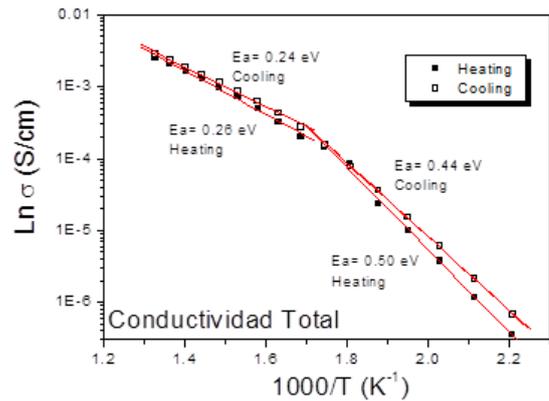


Figura 134. Conductividad total frente al inverso de la temperatura

Las conductividades del grano, del borde grano y la total, en función del inverso de la temperatura, se presentan en las Figuras 12 a 14. Allí se indican también los valores de las energías de activación calculadas a partir de las pendientes de las rectas, en calentamiento y en enfriamiento, y no se aprecia mucha diferencia entre ellas en ningún caso. En general, la conductividad presenta un comportamiento tipo Arrhenius, y crece a medida que la temperatura aumenta, lo cual expresa que la conducción eléctrica es por difusión de iones y/o de tipo semiconductor. Los valores de energía de activación, menores que 1eV, corresponden a valores asociados a difusión de iones oxígeno (Srivastava, 2009).

Los valores de la conductividad de grano corresponden al intervalo entre 100 y 400°C, y los de borde de grano y total al intervalo entre 180 y 500°C. La conductividad de borde de grano presenta un cambio de comportamiento a 300°C aproximadamente (línea azul en la Figura 13), cambio que es levemente perceptible en la conductividad del grano y que es muy claro en la conductividad total (Figura 14). Pero a altas temperaturas el ajuste de los arcos no es bueno debido a los problemas de inductancia explicados anteriormente. Aunque las conductividades de grano y borde de grano no son muy diferentes, éste es más resistivo y determina la conductividad de material.

Para la ferrita de bismuto monocristalina se ha encontrado también un cambio en la energía de activación a 370°C, asociado a la transición de fase antiferromagnética – paramagnética, puesto que tal temperatura es próxima a la temperatura de Néel del compuesto BiFeO_3 (Catalan y Scott, 2009). El resultado encontrado en este trabajo, indica entonces que el compuesto $\text{Bi}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{3.05}$ también posee una transición de fase en torno a los 300°C, que quizá es su temperatura de Néel. La energía de activación es mayor en la fase antiferromagnética; esta correlación indica que el material aquí procesado puede ser magnetorresistivo. Un aspecto a ser estudiado en este tipo de materiales es el de la relación entre la energía de activación del proceso de conducción eléctrica y la transición de fase magnética.

Datos de conductividad eléctrica y de energía de activación de compuestos basados en la ferrita de bismuto no son abundantes, y de los que existen pocos corresponden al mismo

rango de temperatura. Los valores de conductividad total obtenidos en este trabajo, para el rango de temperatura entre 180 y 500°C, están entre 10^{-7} y 10^{-3} S/cm; la extrapolación a temperatura ambiente otorga una conductividad del orden de 10^{-14} S/cm. El BFO dopado con niobio posee una conductividad entre 10^{-8} y 10^{-3} S/cm entre las temperaturas de 160 y 500°C (Jun et al., 2005). El BFO sintetizado en base a mecanosíntesis y con algunas variantes de procesamiento adicionales, posee una conductividad entre 10^{-7} y 10^{-4} en intervalos de temperatura incluidos en el rango aquí analizado (Perejón et al., 2013). El BFO monocristalino posee una conductividad mayor, entre 10^{-4} y 10^{-2} S/cm entre 220 y 320°C aproximadamente (Catalan y Scott, 2009). Para el BFO dopado con ytrio la conductividad entre 300 y 380°C está entre 10^{-6} y 10^{-3} (Perejón et al., 2015). Se puede decir entonces que el material $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$, procesado en este trabajo en forma cerámica y por el método simple de reacción en estado sólido, tiene valores de conductividad menores que el BFO puro, y similares a los mejores valores de baja conductividad reportados.

4. CONCLUSIONES

Se sintetizó el compuesto monofásico $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$ a una temperatura de calcinación de 950°C por el método convencional de reacción en estado sólido.

La conductividad eléctrica del material es de tipo iónica y sigue la ley de Arrhenius, con una variación de la energía de activación en torno a los 300 °C, que sería a su vez la temperatura de Néel del compuesto.

Para temperaturas en el intervalo entre 180 y 500°C, la conductividad del material $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$ es menor que la del BiFeO_3 . A temperatura ambiente tendría una conductividad del orden de 10^{-14} S/cm.

AGRADECIMIENTOS

A los doctores Alberto Moure y José Fernández del Instituto de Cerámica y Vidrio de Madrid por su colaboración en las medidas de impedancia.

Al Dr. Octavio Peña de la Université de Rennes 1 por las caracterizaciones por MEB y EDS.

REFERENCIAS

- Bernardo, M., Jardiel, T., Peiteado, M., & Caballero, A. (2016). Metaestable nature of donor-doped BiFeO_3 obtained by mechanochemical synthesis. *Journal of the Ceramic Society of Japan* 124(1), 92-97.
- Bernardo M. (2014). Synthesis, microstructure and properties of BiFeO_3 – based multiferroic materials: A review. *Bol.Soc.Esp.Cerám.Vidrio* 53 (1), 1-14.
- Bernardo M., Jardiel T., Peiteado M., Caballero A., & Villegas M. (2011). Sintering and microstructural characterization of W^{6+} , Nb^{5+} and Ti^{4+} iron-substituted BiFeO_3 . *Journal of Alloys and Compounds* 509, 7290–7296.
- Catalan G., & Scott J. (2009). Physics and Applications of Bismuth Ferrite. *Advance Materials* 21, 2463–2485.
- Ederer C., & Spaldin N. (2005). Influence of strain and oxygen vacancies on the magnetoelectric properties of multiferroic bismuth ferrite. *Physical Review B* 71, 224103.
- Fiebig M. (2005). Revival of the magnetoelectric effect. *Appl. Phys.* 38, R123.
- Gupta S., Tomar M., James A., & Gupta V. (2014). Ce-doped bismuth ferrite thin films with improved electrical and functional properties. *J. Mater Sci.* 49, 5355–5364.
- Jun, Y., Moon, W., Chang, C., Kim, H., Ryu, H.S., Kim, J., Kim, K., & Hong, S. (2005). Effects of Nb-doping on electric and magnetic properties in multi-ferroic BiFeO_3 ceramics. *Solid State Communications* 135, 133–137.
- Karpinsky, D., Troyanchuk, I., Sikolenko, V., V. Efimov, V., & Kholkin, A. (2013). Electromechanical and magnetic properties of BiFeO_3 - LaFeO_3 - CaTiO_3 ceramics near the rhombohedral-orthorhombic phase boundary. *J. Appl. Phys.* 113, 187218
- Kubel F. & Schmid H. (1990). Structure of a Ferroelectric and Ferroelastic Monodomain Crystal of the Perovskite BiFeO_3 . *Acta Crystallographica B., Structural Science, B46* (6), 698-702.
- Liu J., Li M., Pei L., Yu B., Guo D., & Zhao X. (2014). Effect of Ce doping on the microstructure and electrical properties of BiFeO_3 thin films prepared by chemical solution deposition. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42(11), 115409.
- Moulson, A.J., & Herbert, J.M. (2003). *Electroceramics*. West Sussex, England: Wiley.
- Nan, Ce-W., Bichurin, M., Dong, S., Viehland, D., & Srinivasan, G. (2008). Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions. *J. Appl. Phys.* 103, 031101.
- Perejón A., Gil-González E., Sánchez-Jiménez, P., Criado, J.M., & Pérez-Maqueda, L. (2015). Structural, Optical, and Electrical Characterization of Yttrium-Substituted BiFeO_3 Ceramics Prepared by Mechanical Activation. *Inorg. Chem.*, 54, 9876–9884.
- Perejón A., Masó, N., West, A., Sánchez-Jiménez, P., Poyato, R., Criado, J.M., & Pérez-Maqueda, L. (2013). Electrical Properties of Stoichiometric BiFeO_3 Prepared by Mechanochemical Synthesis with Either Conventional or Spark Plasma Sintering. *J. Am. Ceram. Soc.*, 96(4), 1220–1227.
- Popov Y. F., Zvezdin A. K., Voro'ev G. F., Kadomstseva A. M., Murashev V. A. & Rakov D. N. (1993). Linear magnetoelectric effect and phase transitions in bismuth ferrite, BiFeO_3 . *Jep Lett.* 57, 69-73.
- Reetu, Agarwal, A., Sanghi, S., & Ashima. (2011). Rietveld analysis, dielectric and magnetic properties of Sr and Ti codoped BiFeO_3 multiferroic. *J. Appl. Phys.* 110, 073909.
- Reetu, Agarwal, A., Sanghi, S., Ashima, & Ahlawat, N. (2012). Structural transformation and improved dielectric and magnetic properties in Ti-substituted $\text{Bi}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{FeO}_3$ multiferroics. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 45, 165001.
- Simões, A., Garcia, F., & Riccardi, C. (2009). Rietveld analysis and electrical properties of lanthanum doped BiFeO_3 ceramics. *Mater. Chem.Phys.*, 116 (2), 305-309.
- Seda, T., & Hearne G. (2004). Pressure induced $\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Ti}^{3+}$ intervalence charge transfer and the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ratio in natural ilmenite (FeTiO_3) minerals. *J. Phys.: Condens. Matter* 16(15), 2707–2718.
- Srivastava, A., Garg, A., & Morrison, F. (2009). Impedance spectroscopy studies on polycrystalline BiFeO_3 thin films on Pt/Si substrates. *Journal of Applied Physics* 105, 054103.
- Zhang S., Pang L., Zhang Y., Lu M. & Chen Y. (2006). Preparation, structures, and multiferroic properties of single phase $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ (x=0–0.40) ceramics. *Journal of Applied Physics* 100, 114108.



María Leonor Moyano Moyano. Nació el 25 de agosto de 1987 en Quito – Ecuador, estudió la primaria y secundaria en la institución Fe y Alegría, donde mostró aptitud para la Ciencia. Sus estudios superiores los realizó en la Escuela Politécnica Nacional del Ecuador y obtuvo el Título de Físico. Ha trabajado ampliamente en las relaciones de la educación a nivel secundario y universitario y, actualmente, es profesora en el colegio Sagrados Corazones – Centro en Quito.



Luis Lascano Lascano. Doctorado en Física de Materiales, Universidad Autónoma de Madrid e Instituto de Cerámica y Vidrio, España. Físico, Escuela Politécnica Nacional (EPN), Quito. Profesor Principal del Departamento de Física de la EPN. Miembro del Grupo de investigación en Física de la Materia Condensada. Línea de investigación: Materiales Electrocerámicos. Trabaja en proyectos relacionados con: Materiales cerámicos piezoeléctricos, Materiales ferroeléctricos relaxores, Materiales multiferroicos, Síntesis por métodos químicos y caracterización de materiales electrocerámicos.