



Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Nuevos Materiales Multiferroicos y Magnetoeléctricos
Pertencientes al Sistema Ternario $\text{Bi}_{x+y}\text{Pb}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Mn}_y\text{Ti}_{1-x-y}\text{O}_3$ en
la Línea de Fronteras de Fases Morfotrópicas

*Novel Multiferroic Magnetolectric Materials from the
 $\text{Bi}_{x+y}\text{Pb}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Mn}_y\text{Ti}_{1-x-y}\text{O}_3$ Ternary System along the Line of
Morphotropic Phase Boundaries*

*Memoria de Tesis doctoral presentada por:
Carmen María Fernández Posada*

Directores:

Dr. Harvey Amorín González

Prof. Dra. María Alicia Castro Lozano



“El científico no tiene por objeto un resultado inmediato. Él no espera que sus ideas avanzadas sean fácilmente aceptadas. Su deber es sentar las bases para aquellos que están por venir, y señalar el camino”

Nicola Tesla

A mis Padres y Hermano

Agradecimientos

Esta Tesis Doctoral ha sido realizada en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas, bajo la supervisión del Dr. Harvey Amorín González y la Prof. Dra. M^a Alicia Castro Lozano, gracias al proyecto MAT2011-23709 y la concesión de la beca de Formación de Personal Investigador asociada dicho proyecto (BES-2012-053017) del Ministerio de Economía y Competitividad.

Reservo unas páginas de esta tesis para agradecer a todas las personas que han hecho posible una forma u otra, su comienzo y finalización.

Primero quiero dar las gracias a la Prof. Alicia Castro Lozano, por darle un rumbo firme y definido a la tesis y por estar siempre presente para cuando se la necesitaba, a pesar de sus tantas otras obligaciones de vicepresidenta. Sus ideas y las discusiones científicas con ella fueron de extremada utilidad para que adquiriera una mejor comprensión de la química del estado sólido y cristalografía. Tengo que agradecerle que confiara en mí y me aceptara finalmente como su estudiante de doctorado, a pesar de mi problema con los meses de menos que tenía de contrato, además que me hubiese dado la oportunidad de adentrarme en el mundo de la química de materiales. Asimismo, quiero agradecerle que me haya dejado asistir a varios congresos y las estancias, que he intentado aprovechar al máximo; paciencia y la comprensión que ha tenido siempre conmigo, su amabilidad y su entusiasmo. Por último, el tiempo dedicado a la corrección de la tesis, a pesar de sus múltiples quehaceres, y que así pudiera llegar a esta versión del manuscrito con la adecuada definición de conceptos, interpretación de datos y conclusiones, sin olvidar el correcto uso de los signos de puntuación y del vocablo español.

Por supuesto también quiero agradecer al Dr. Harvey Amorín que me aceptara como su primera estudiante de doctorado que dirigía y por su confianza en mí desde el primer momento aunque no me conociera. Prácticamente todo lo que está plasmado aquí de física lo he aprendido gracias a él, pues yo poco sabía de antes. Quiero agradecerle todo su tiempo dedicado al correcto desarrollo de la tesis, lo que incluye entre otras cosas; que me enseñara muchos de sus trucos para procesar cerámicas para luego poder medir unas propiedades de “Nature”, asimismo todas las medidas eléctricas, ferroeléctricas,

piezoeléctricas y mecanoelásticas que hemos hecho y su ayuda de vital importancia en la interpretación de estas. Siempre se mostró dispuesto a discusión científica y al trabajo en equipo, a pesar de las grandes diferencias de personalidad entre ambos. También es de agradecer todo su apoyo, sus buenos consejos y alegría que siempre transmite. Igualmente tengo que agradecerle TODO el tiempo, paciencia y bolis azules invertidos en la corrección y realización de la tesis para que quedara “bárbara” y “lindísima”.

Agradezco a la Prof. Luisa Bausá, del Departamento de Física de Materiales de la Universidad Autónoma de Madrid, haber aceptado ser mi tutora y haberme facilitado en todo momento la tramitación de esta Tesis Doctoral.

Gracias al Dr. Eladio Vila por su disposición a ayudar a buscar solución ante cualquier problema, por su amabilidad. También por su ayuda en la explicación y realización y de varios experimentos.

Al Dr. Miguel Algueró por su constante preocupación, sugerencias y preguntas a plantear. También por la ayuda contribuida a entender mejor los fenómenos físicos y posibles explicaciones, pues a veces cuando se está obcecado en una explicación se necesitan nuevos puntos de vista.

Agradezco también a Inmaculada Martínez, que fue quien me enseñó al inicio todo el funcionamiento del laboratorio. Gracias por la ayuda en el laboratorio, por enseñarme como organizarme mejor, por la amabilidad y disposición.

Así mismo, agradezco a Mercedes Antón por la ayuda en el laboratorio, sobre todo en procesado de muestras y por su compañía por las tardes.

Agradezco al Dr. Ricardo Jiménez, por su gran ayuda en la caracterización mecanoelástica, por sus buenos consejos y también por sus sugerencias y ayuda en el entendimiento de propiedades físicas. Por supuesto, también agradezco a los Drs. Lourdes Calzada, Jesús Ricote y Pablo Ramos por las sugerencias y buenas palabras que me han dedicado a lo largo de estos años. También agradezco al Dr. Íñigo Bretos, por recordarme (pues a veces el pesimismo hace que se olvide) que la ciencia es algo vocacional y que da igual el poco dinero que te proporcione, lo importante es hacer en la vida lo que te gusta, y por los consejos y sugerencias para con la Tesis.

Son varios los investigadores a los que debo agradecer el tiempo dedicado para discutir acerca de diferentes temas científicos y en algunos casos también personales.

Gracias al Prof. Octavio Peña por haberme aceptado en su grupo de trabajo del Institut des Sciences Chimiques de Rennes, Université de Rennes 1 (Francia); de en total dos meses y medio. Los resultados científicos se recogen en todo un capítulo y han sido de gran valor para la tesis. Quiero agradecerle enormemente todo lo que me ha enseñado de magnetismo, su claridad, paciencia y siempre disposición para tratar cualquier tema. También quiero agradecerle su amabilidad y trato durante mis dos estancias en Rennes, siempre preocupándose de que todo fuera bien y cuando no lo fue, intentando ayudar a solucionar todos los problemas. Gracias también a su esposa Evelyne pues también contribuyó a ayudar en el montaje para la realización de las medidas, así como por todo su afecto mostrado en mis estancias, abriéndome las puertas de su casa como si fuera de la familia y ayudándome en todo momento.

Je voudrais remercier Prof. Jean-Michel Kiat, Directeur de Recherche au Laboratoire Structures, Propriétés et Modélisation des Solides, École Central de Paris-CNRS (France), qui a encadré pendant mon stage dans son laboratoire. J'apprécie particulièrement pour m'avoir initiée à la méthode Rietveld et pour votre aide à la détermination structural des composés qu'occupent aussi un chapitre de ma thèse. Je voudrais aussi remercier Nicolas Guiblin, ingénieur de recherche à SPMS pour votre aide aux mesures de diffraction de haute résolution.

Je remercie Prof. Florence Porcher, Chercheur au CEA, de m'avoir initiée à la diffraction neutronique et aussi à la cristallographie. Merci beaucoup pour votre patience et aide dans mon séjour dans le Laboratoire Léon Brillouin.

También me gustaría agradecer a la Dra. Cristina García Diego del Instituto del catálisis y petroquímica por su ayuda en la interpretación de los resultados de XPS y las medidas de los mismos; así como a la Dra. Mari Carmen Capel por el análisis TEM de las muestras y a la Dra. María José de la Mata del SIDI de la UAM por los análisis térmicos.

Por otra parte quiero agradecer a los servicios del ICMM, especialmente a José Bermejo por el apoyo durante la tesis y por solucionarme los problemas que surgieran

con los difractómetros. También gracias a Andrés Valera por esas fantásticas micrografías de SEM. Álvaro García por poner unos magníficos electrodos en la muestra de “Nature” en su sala blanca, así como solucionarme cualquier problema informático con suma presteza, así como apoyo, ánimo.

No puedo olvidarme de agradecer a la Dra. Covagonda Correas, pues coincidimos varios viernes durante mucho tiempo en el laboratorio y tuvo que aguantar muchas de mis preguntas sobre ciencia y funcionamiento del laboratorio mientras estaba en su escritura. Quiero agradecer todo el trabajo realizado en tu tesis como precedente a la mía, ha sido una gran ayuda y buen punto de partida. Además gracias por todo tu apoyo, ánimos e incluso en la distancia preocuparse por mí y solucionarme cuestiones. También a la Dra. Teresa Hungría que incluso en la distancia se dispuso a ayudar en cualquier duda o cuestión de lo realizado mientras se encontraba en el grupo.

Al Dr. Armando Pérez, por su simpatía, ayuda en entendimiento de la física y buenos momentos en congresos, junto también con Dulce y Norberto aunque fuera mucho más breve nuestra convivencia. También agradezco la convivencia final en el 133 con José Ángel, aunque fuera breve y esporádica, seguro que te irá genial y será una super tesis.

Aunque forman parte más bien de la época pre-tesis quiero hacer un hueco en ella para agradecer al Dr. José Vicente Heras Castelló del Departamento de Química Inorgánica I de la UCM, pues fue quien me inició en esto de la investigación cuando aún estaba estudiando la licenciatura, y me hizo ver que podría servir para ello si quería; seguro que le hubiese alegrado ver que finalmente he conseguido realizar una tesis doctoral. También gracias a la Dra. Mercedes Cano por sus buenos consejos respecto a la investigación así como al Dr. José Antonio Campo Santillana.

De la etapa pre-doctoral e iniciadora a la investigación quiero agradecer también a la Dra. Raquel Soengas, que me ayudó volver a confiar en mí misma, por sus grandes consejos, por abrirme las puertas de su casa y los buenos momentos pasados.

Además quiero agradecer a otras personas no relacionadas directamente con la tesis, su apoyo incondicional

Gracias a la Dra. Carmen Munuera por brindarme ayuda en todo lo que necesitara, por darme lecciones de “socialización”, asignatura que aún tengo algo pendiente, por aportar siempre alegría y por sus buenos consejos. A la Dra. Elena López por darme esos buenos apuntes para la escritura de la tesis y por su particular humor. Al Dr. Armando Pérez, por enseñarme a aprender a convivir con personas de carácter y humor muy diferente al mío. A Álvaro, por soportar mis quejas y por las conversaciones filosóficas. También a Washington a José Ángel y a Jon por su entusiasmo siempre presente. Al Dr. Alberto Moure, por su apoyo y buenos consejos en momentos de crisis. A Dra. Eva Chinarro por esas clases fantásticas de salsa, por su simpatía y alegría así como al Dr. Harvey Amorín. También quiero agradecer a la Dra. Miriam Yuste, que me ha enseñado que a pesar de tener niños se puede seguir siendo guay y no perder la sonrisa a pesar de que no te dejen dormir; también al Dr. Íñigo Bretos por su entusiasmo y buenos consejos. Quiero también agradecer el tiempo compartido al inicio de la tesis con el Dr. Oscar, Eider además de Alberto Muñoz con el que compartí varias sesiones psicológicas. A Dra. Cova de nuevo, eres una persona excepcional y no cambies nunca.

Muy especial a Merce, por además de soportar mis quejas, aguantarme, brindarme buenos consejos y apoyo incondicional, no se me da muy bien escribir agradecimientos y acabo repitiéndome, así que solo puedo decir MUCHAS GRACIAS POR TODO.

Gracias A todos ellos también por los buenos momentos de ocio y “gozadera” que siempre vienen bien. Vuestro humor, alegría y simpatía vuestra son muy necesarios para la realización de una tesis y no volverse loco loco.

Regarding my stages in France, I would like to specially thank Fabien, Charlotte, Charles, Anastasia and Cynthia for help, support and good moments in SPMS. Especialmente a Desirée por su compañía revelándonos a algunas costumbres galas como comer a las 11.30, por los esos momentos de turismo Parisino y buenos momentos en el congreso de Toledo. También a la Dra. Ana Espinosa por su ayuda a entenderme en el país galo y enseñarme el otro París menos visitado.

De mi estancia en Rennes quiero agradecer a todas aquellas personas que, aunque no nos conociéramos mucho, me ayudaron y me alegraron los días grises: David, Guillermo, Paula, Iratxe, Noelia y Pancho.

También quiero agradecer a varias personas externas a los laboratorios donde he estado, que ayudaron a mi estabilidad mental y emocional.

Gracias a mis amigas viguesas Raquel, Adri, Ana, Fani, Cris y Paula, por los buenos momentos vividos, conversaciones sobre todo, a pesar de la distancia o que no nos veamos mucho. Especialmente a Paula, por sacarme de fiesta, soportar grandes rayadas mentales y brindarme buenos consejos.

A mis niñas químicas: Violetta, Alejandra, Yoli, Ruth, Isa, Fany, Lidia, porque en ciertas etapas de la tesis habéis sido apoyo fundamental y merecéis estar todas aquí. Gracias especialmente a Fany por soportarme siempre.

Muchísimas gracias a Hugo, por TODO lo que ha tenido que aguantarme, especialmente en los momentos finales de la tesis, por sacarme de casa, por irme a ver en las estancias, por seguir a mi lado a pesar de todo y por hacerme sonreír en momentos complicados.

Por último, y no menos importante, quiero agradecer a mi familia, especialmente a mis padres por apoyarme en todas las decisiones, aunque no las entendieran siempre y por ayudarme en todo lo posible a pesar de la distancia. Gracias por aguantarme por teléfono y/o en persona. Y a mi hermano por los buenos momentos que hemos pasado, por aguantarme al darle LA LATA y también por su ayuda con algunas cosas de formatos e inglés en la tesis, espero que algún día también me pueda dedicar su propia tesis en alguna rama de Física.

Si me olvido a alguno, lo siento, pero date por agradecido por aguantarme y apoyarme en todo momento.

Por último me tomo la libertad de citar unas palabras de Dr. Santiago Posteguillo en su presentación del libro “La Legión Perdida”:

“Unos círculos se cierran, otros se abren, somos sombras de la historia, leyendas, sueños de la vida rodeados de muerte, relatos felices o tristes. Con frecuencia las dos cosas al tiempo, sonrisas y lágrimas...”

Carmen M

Resumen

Los materiales multiferroicos ha levantado un creciente interés en los últimos años, y la investigación actual se centra en la búsqueda de nuevas aproximaciones de obtención de fases únicas con propiedades magnetoeléctricas significativas a temperatura ambiente. Entre los mejores candidatos para presentar propiedades atractivas multiferroicas se encuentran los óxidos con estructura tipo perovskita (ABO_3). En este tipo de materiales se puede obtener multiferroicidad al combinar la ferroelectricidad generada por cationes altamente polarizables en las posiciones A , poseedores de un par electrónico no compartido $6s^2$, como el Bi^{3+} y el Pb^{2+} , que favorecen las distorsiones en la red; necesarias para la aparición de la ferroelectricidad, mientras que el magnetismo resulta de manera independiente por la incorporación de cationes magnéticos en las posiciones B , en la cual se pueden situar cationes magnéticos. Este es el caso de los óxidos $BiFeO_3$ y $BiMnO_3$, así como de la solución sólida que forman con el $PbTiO_3$. El interés de estos sistemas binarios se debe a la presencia de fronteras de fase morfotrópica (MPB), que resulta ser multiferroica en el caso del $BiFeO_3$ – $PbTiO_3$, en la cual está prevista la aparición de una alta respuesta magnetoeléctrica.

En esta tesis se presenta el estudio de varias composiciones pertenecientes al sistema ternario $BiFeO_3$ – $BiMnO_3$ – $PbTiO_3$ en un rango de composiciones entre los respectivos MPBs de los sistemas binarios límites, correspondientes a los extremos del diagrama de fase ternario, con composición $0.7BiFeO_3$ – $0.3PbTiO_3$ y $0.4BiMnO_3$ – $0.6PbTiO_3$; en la búsqueda de nuevos sistemas multiferroicos que puedan presentar magnetolectricidad a temperatura ambiente. Como método de síntesis se empleó la mecano-síntesis, que permite la obtención de polvos nanocristalinos con estructura tipo perovskita en todo el rango de composiciones, obteniéndose en todos los casos coexistencia de polimorfos, lo que permitió definir una línea de MPBs. Dependiendo de las estructuras que coexisten se pueden diferenciar tres regiones: una región de composiciones ricas en $BiMnO_3$, una rica en $BiFeO_3$, y la región de composiciones intermedias. Se utilizó la difracción de rayos X de alta resolución y difracción de neutrones junto con el método Rietveld, para el estudio de la estructura, estabilidad de fases y coexistencia de los diferentes polimorfos. Se prepararon cerámicas muy densas por prensado en caliente a temperaturas intermedias, adecuadas para la correcta caracterización de las propiedades

dieléctricas y ferroeléctricas. Mientras que la caracterización magnética se llevó a cabo tanto en cerámicas como en muestras pulverulentas.

Para las composiciones ricas en BiMnO_3 se encontraron propiedades multiferroicas aunque a muy baja temperatura. Los polvos cristalizados de estos materiales presentan coexistencia de una fase tetragonal $P4mm$, y por tanto polar y ferroeléctrica, con una fase no polar, centrosimétrica con estructura ortorrómbica $Pnma$. Esto da lugar a un MPB inusual entre una fase polar y otra fase no polar. Sin embargo, los resultados obtenidos de las medidas dieléctricas y del análisis mecano-elástico (Dynamical Mechanical Analysis, DMA) parecen indicar que la fase $Pnma$ es antiferroeléctrica, probablemente debido a distorsiones polares locales en los sitios A relativo a los desplazamientos de Pb o Bi. Por su parte, la caracterización magnética indicó un comportamiento paramagnético hasta muy baja temperatura, donde el material se comporta como un vidrio de espín o *cluster-glass*, con temperatura de congelación de solo 10 K, que es prácticamente independiente de la composición, lo que sugiere frustración del estado magnético e interacciones de corto alcance. Por todo esto, no se espera ningún acoplamiento magnetoeléctrico a temperatura ambiente para estos compuestos.

Por otro lado, las composiciones ricas en BiFeO_3 son muy prometedoras, ya que presentan propiedades multiferroicas y además acoplamiento magnetoeléctrico a temperatura ambiente. En este caso, los polvos cristalizados muestran una coexistencia de dos polimorfos ferroeléctricos, entre una fase tetragonal $P4mm$ y una fase monoclinica Cc . Se trata de un MPB muy “vertical”, donde no tiene lugar transiciones entre los polimorfos, y por tanto, cada polimorfo transita de manera independientemente hacia la fase cúbica de alta temperatura. Estos compuestos presentan comportamiento antiferromagnético donde tiene lugar una transición de reorientación de espín entre dos estados antiferromagnéticos pertenecientes a la fase monoclinica Cc , por debajo de la cual se obtiene un incremento del momento ferromagnético del *canting*. El aumento la cantidad de Mn desplaza la temperatura de esta transición por debajo de temperatura ambiente, con los que disminuye significativamente la componente ferromagnética así como la magnetoelectricidad a ambiente.

Finalmente, el estudio se centró en un fenómeno muy prometedor, para composiciones en la región rica en BiFeO_3 , donde se podía inducir con un campo

eléctrico un cambio de fase entre los polimorfos multiferroicos con simetrías $P4mm$ y Cc , gracias a las inestabilidades estructurales en este tipo de MPB. Para ello, se diseñó que presenta ese tipo de MPB, con propiedades aumentadas tanto ferroeléctricas como antiferromagnéticas con *canting* de espín. Se demostró el efecto de cambio de fase inducido bajo un campo eléctrico, y lo que es más importante, la obtención de respuesta magnetoeléctrica a temperatura ambiente asociada a este cambio de fase, además de una respuesta lineal, asociada a la rotación de la polarización dentro de la fase Cc . Este prometedor material supone un nuevo enfoque para obtener magnetoelectricidad a temperatura ambiente, en la búsqueda de nuevos materiales capaces de habilitar nuevas tecnologías magnetoeléctricas, que precisaban del material adecuado para ello.

Abstract

The interest in multiferroics is growing rapidly and focuses in the search of novel approaches to obtain single-phase materials with room temperature magnetoelectricity. A highly topical set of materials are ABO_3 perovskite oxides, in which multiferroicity is chemically engineered by making use of the stereochemical activity of an A -site cation with lone pair (*i.e.*, $6s^2$ electrons in Bi^{3+} or Pb^{2+}) to induce the required distortion for ferroelectricity, while magnetism can be achieved with the incorporation of a magnetic B -site cation. This is the case of the $BiFeO_3$ and $BiMnO_3$ perovskites, and also of the solid solutions they form with $PbTiO_3$. Interest in these binary systems is fostered by the presence of distinctive morphotropic phase boundaries (MPBs); multiferroic in the case of $BiFeO_3$ - $PbTiO_3$, for which a high magnetoelectric response has been anticipated.

In this thesis, we present a thorough study of a number of compositions belonging to the $BiFeO_3$ - $BiMnO_3$ - $PbTiO_3$ ternary system, along a line connecting the respective MPBs of the binary systems (with compositions from $0.7BiFeO_3$ - $0.3PbTiO_3$ to $0.4BiMnO_3$ - $0.6PbTiO_3$) in the search of novel multiferroics that may show room temperature magnetoelectricity. Mechanochemical route was chosen for the synthesis, which allows nanocrystalline powders with perovskite-type structure to be obtained in the entire compositional range, all exhibiting polymorphic phase coexistence allowing a line of MPBs to be established. Three different regions were differentiated, according to the phases that they exhibit: a $BiMnO_3$ -rich region, a $BiFeO_3$ -rich one and that for intermediate compositions. Studies of the phase coexistence and phase stability were carried out by high-resolution X-ray diffraction and neutron diffraction using the Rietveld method. Fully dense ceramic materials with tailored microstructures were processed by hot-pressing, for the proper characterization of the macroscopic dielectric and ferroelectric properties. The magnetic characterization was carried out in both powder and ceramic samples.

$BiMnO_3$ -rich compositions present multiferroic features, though at low temperatures. The crystallized powders exhibit phase coexistence between a ferroelectric tetragonal $P4mm$ phase and a non-polar centrosymmetric orthorhombic $Pnma$ one, so it would be a distinctive polar/non-polar MPB. Although, $Pnma$ phase seems to be antiferroelectric, according to results from the dielectric properties and dynamical mechanical analysis,

must probably driven by local dipolar distortions at the *A*-site Pb or Bi displacements. The magnetic properties indicates an overall paramagnetic behavior down to very low temperatures and spin glass-like or cluster glass-like behavior with ordering temperature of only 10 K, which is nearly independent of the composition, suggesting the presence of magnetic frustration with competing short-range interactions. Therefore, room-temperature magnetoelectric coupling could not be expected for these compositions.

On the contrary, a set of promising materials were found among the BiFeO₃-rich compositions, which indeed exhibits multiferroic features and also magnetoelectric coupling at and above room-temperature. In this case, the crystallized powders exhibit phase coexistence between two ferroelectric polymorphs, *i.e.*, a tetragonal *P4mm* phase and a monoclinic one with *Cc* space group. A “flat” MPB was found for these materials, that is, each polymorph transforms independently to the high-temperature cubic phase, so that polymorphic phase transition among them does not takes place. The magnetic structure exhibits an antiferromagnetic ordering and a SRO transition between two antiferromagnetic states within the *Cc* phase, below which a significant increase of the spin-canted ferromagnetic component takes place. With increasing Mn content, this transition shifts below room temperature and therewith the ferromagnetic component and likely magnetoelectricity vanishes.

Finally, a very promising material concept is investigated for certain composition at the BiFeO₃-rich region, that is, to make use of phase-change phenomena at structural instabilities of a multiferroic MPB between polymorphs of *P4mm* and *Cc* symmetries. A novel perovskite was then chemically designed to present such multiferroic-type MPB, with enhanced ferroelectricity and canted ferromagnetism. The material shows electric field induced phase-change, and what it is more relevant, a distinctive room-temperature magnetoelectric response associated to this phase-change, but also significant linear responses via polarization rotation. This is a very promising new material approach for room temperature magnetoelectricity, potentially capable of enabling the range of magnetoelectric technologies that are eagerly awaiting a suitable material

Prólogo

Los óxidos mixtos son una extensa familia de compuestos, constituidos por dos o más cationes metálicos y oxígeno, que se caracterizan por presentar una amplia gama de estructuras, propiedades y funcionalidades. Entre todos los tipos estructurales, las perovskitas, de fórmula general ABO_3 , ocupan un lugar destacado, ya que su la flexibilidad composicional y estructural facilita la aparición de una gran variedad de propiedades. Comúnmente, las perovskitas presentan variedades distorsionadas con respecto a la simetría cúbica, como la tetragonal, ortorrómbica o romboédrica, las cuales pueden estar gobernadas por la temperatura, presión, composición química y, en algunos casos, el campo eléctrico. Sin embargo, el interés de estos compuestos no proviene solamente de su estudio estructural, pues presentan una gran variedad de propiedades y aplicaciones en el campo de la electrónica; en este sentido, su estudio como materiales multiferroicos ha dado lugar a numerosas investigaciones en los últimos años.

El término multiferroicidad se aplica a materiales que presentan en la misma fase, dos o más órdenes ferroicos primarios (ferroelectricidad, ferromagnetismo, ferroelasticidad y ferrotoroicidad). Una clasificación que debe también incluir los órdenes antiferroicos. Casi todos los materiales ferroelétricos y, en particular las perovskitas, son ferroelásticos debido a que la polarización está asociada a la deformación de la red cristalina. Por tanto, los materiales multiferroicos más interesantes, desde el punto de vista de las aplicaciones, resultan ser los que presentan un acoplamiento entre la ferroelectricidad y el magnetismo, estos son llamados materiales multiferroicos magnetoelétricos.

En este tipo de materiales es posible que el campo eléctrico conmute no solo la polarización, sino también la magnetización y, análogamente, el campo magnético sea capaz de invertir la polarización. La propiedad más atractiva es el posible control del magnetismo mediante un campo eléctrico, que propiciaría la existencia de dispositivos miniaturizados de bajo consumo, para tecnologías de la información. Se ha propuesto un amplio abanico de dispositivos en los que se podrían utilizar las propiedades únicas de los materiales multiferroicos magnetoelétricos pero, desafortunadamente, su aplicación en tecnologías actuales se ve limitada por la escasez de materiales que

presenten un acoplo significativo, debido a la aparente incompatibilidad estructural que parecen presentar los materiales con ferroelectricidad y ferro- o antiferro- magnetismo significativos.

La hipótesis inicial de la tesis se fundamenta en la relación existente entre: la composición química, la síntesis, la estructura cristalina, el procesado, la microestructura, las propiedades y la necesidad de controlar cada una de estas variables, con el fin de obtener materiales con características particulares para su utilización en dispositivos avanzados.

El punto de partida con óxidos tipo perovskita (ABO_3) es una forma efectiva de diseñar materiales donde dos propiedades, en principio excluyentes, como son la ferroelectricidad y el magnetismo, por tanto multiferroicidad, puedan existir en una misma fase. Esto se consigue debido a la combinación de la actividad de distintos cationes en cada una de las posiciones dentro de la estructura cristalina. En este tipo de estructura se puede combinar la ferroelectricidad generada por cationes altamente polarizables, poseedores de pares electrónicos no compartidos $6s^2$ en la posición *A*, como el Bi^{3+} y el Pb^{2+} , que favorecen la aparición de distorsiones estructurales en la red y, de ahí, polarización espontánea, la cual resulta independiente del catión en la posición *B*, dónde se pueden situar cationes con orbitales *d* parcialmente ocupados que favorezcan la actividad magnética, como el Fe^{3+} o el Mn^{3+} .

Así mismo, las soluciones sólidas abrieron nuevos frentes de investigación en la química de compuestos con estructura tipo perovskita, motivadas por diferentes intereses. Uno de ellos es la posibilidad de aunar varias propiedades en una misma fase, aprovechando las diferentes características que muestran soluto y solvente como fases aisladas. Con esta línea de investigación, han surgido nuevas posibilidades en el campo de las aplicaciones electrónicas y ha sido necesaria la creación de nuevas teorías y parámetros, que expliquen los fenómenos de suma de propiedades y el acoplo entre las mismas.

El objetivo principal de este trabajo de tesis es la preparación de fases únicas multiferroicas, a partir de soluciones sólidas de óxidos tipo perovskita, ferroeléctricos y magnéticos, buscando la existencia de fronteras de fase morfotrópica (MPB), con propiedades mejoradas y potencialmente magnetoeléctricas. La investigación propuesta

es de carácter multidisciplinar puesto que abarca temas de química y física de estado sólido, incluyendo aspectos de nanomateriales.

Para ello, se propone el estudio y la síntesis, mediante métodos mecanoquímicos, de fases concretas del sistema ternario $\text{BiFeO}_3\text{--BiMnO}_3\text{--PbTiO}_3$, con fórmula general $(\text{Bi}_{x+y}\text{Pb}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Mn}_y\text{Ti}_{1-x-y}\text{O}_3)$, alrededor de los MPBs de los sistemas binarios correspondientes, en los extremos del diagrama, con composiciones $0.4\text{BiMnO}_3\text{--}0.6\text{PbTiO}_3$ y $0.7\text{BiFeO}_3\text{--}0.3\text{PbTiO}_3$. Posteriormente se propone realizar una caracterización físico-química de las diferentes fases obtenidas con vistas a identificarlas y establecer una relación entre los parámetros de síntesis, la composición química y la estructura cristalina, además del estudio de la existencia de órdenes magnéticos y eléctricos en las fases pulverulentas, mediante medidas convencionales

Igualmente se plantea la preparación de materiales cerámicos, por prensado en caliente a diferentes temperaturas, a partir de los óxidos nanocristalinos y la caracterización de su microestructura, con el fin de determinar su tamaño de grano y la influencia del mismo en las propiedades del material resultante.

Finalmente, se propone realizar la caracterización eléctrica (análisis complejo de impedancia), ferroeléctrica (permitividad dieléctrica e histéresis ferroeléctrica), para obtener información sobre transiciones polimórficas en los materiales, y la naturaleza polar de los mismos; y magnetoeléctrica (respuesta en voltaje en presencia de campo magnético) de las cerámicas obtenidas.

Con estos estudios se espera alcanzar un conocimiento detallado de los cambios estructurales en las transiciones ferroeléctricas y magnéticas, para varias composiciones con MPBs, lo cual abre la posibilidad de diseñar características químicas y estructurales adecuadas para mejorar las propiedades y acoplo de los parámetros de orden que permitan la aplicabilidad de los materiales, con vistas a su utilización industrial.

La presente tesis se encuentra organizada en seis capítulos. El Capítulo 1 está en castellano y se muestra una revisión bibliográfica, con el fin de sumergir al lector en el estado del arte, así como, la descripción de conceptos fundamentales acerca de los materiales multiferroicos y los métodos más comunes de diseño de este tipo de materiales multifuncionales. Además, se hace una revisión sobre la estructura tipo

perovskita desde el punto de vista estructural, su incorporación en las tecnologías de la información actuales y las perspectivas de sus futuros usos en el campo de la electrónica; haciendo especial mención a varios óxidos mixtos y soluciones sólidas de gran interés industrial actual, como antecedentes del sistema ternario $\text{BiFeO}_3\text{--BiMnO}_3\text{--PbTiO}_3$, propuesto en esta tesis. Por último, se mencionan los métodos no convencionales de síntesis y procesado, haciendo hincapié en los que posteriormente se eligieron para la síntesis del sistema ternario objeto de estudio.

El Capítulo 2 también se encuentra escrito en castellano y en él se describe brevemente el método experimental utilizado para la síntesis y procesado del sistema ternario, las técnicas de caracterización estructural y química de los materiales, así como, para la caracterización de sus propiedades multiferroicas.

Los resultados obtenidos se presentan en los Capítulos 3, 4 y 5, los cuales están escritos en inglés con el fin de optar a mención internacional del doctorado y facilitar su consulta a cualquier persona no hispano-hablante. Tanto en el análisis de las propiedades como en la caracterización estructural, los resultados se dividen en tres regiones, atendiendo a las características que presentan: una región de composiciones ricas en BiMnO_3 , otra rica en BiFeO_3 y la región de composiciones intermedias. Además, se incluyeron en todos los capítulos un apartado de conclusiones parciales. Toda la bibliografía utilizada se detalla al final del documento.

En el Capítulo 3 se recogen los resultados obtenidos de la síntesis de diferentes composiciones pertenecientes al sistema ternario $\text{BiFeO}_3\text{--BiMnO}_3\text{--PbTiO}_3$ en la línea de MPBs que unen los sistemas binarios con composiciones $0.4\text{BiMnO}_3\text{--}0.6\text{PbTiO}_3$ y $0.7\text{BiFeO}_3\text{--}0.3\text{PbTiO}_3$. Posteriormente se detalla el estudio de la estabilidad térmica, coexistencia de fases obtenidas a temperatura ambiente y su evolución con la temperatura, para estas fases pulverulentas nanocristalinas y posteriormente tratadas térmicamente. La caracterización estructural de los materiales sintetizados se realizó mediante difracción de rayos X de alta resolución y de difracción de neutrones. El método Rietveld se utilizó para determinar la estructura cristalina y grupo espacial a partir del ajuste de los patrones de difracción.

El Capítulo 4 se centra en el procesado de cerámicas de alta calidad, análisis de su microestructura, tamaño de grano y posterior medida de propiedades dieléctricas,

ferroeléctricas y mecanoelásticas. También, se consigue correlacionar las estructuras que presentan estos nuevos materiales con las anomalías obtenidas en las medidas. Además se muestra el diseño de un material con propiedades ferroeléctricas mejoradas respecto de los sistemas binarios.

El Capítulo 5 se centra en la caracterización magnética de los materiales propuestos pertenecientes al sistema ternario, tanto en las cerámicas como en las muestras pulverulentas. Con todo el conocimiento obtenido, se propone el diseño de un material multiferroico que tenga propiedades magnetoeléctricas a temperatura ambiente, además de probar la existencia de estas en dicho material.

El último capítulo se centra en las conclusiones generales obtenidas en la tesis. Este capítulo se encuentra escrito tanto en castellano como en inglés, en concordancia con las reglas establecidas para la presentación del doctorado con mención internacional.

En el epílogo se detallan las nuevas líneas de trabajo que abre esta tesis y el posible trabajo futuro.

Por último, se presentan tres anexos: ANEXO I está ligado al Capítulo 3, en él se muestran patrones de difracción de rayos X de alta resolución y de difracción de neutrones refinados mediante el método Rietveld. Además de tablas con los parámetros de red, coordenadas atómicas, parámetros térmicos y estadísticos. ANEXO II presenta las estancias en otros centros internacionales de investigación y ANEXO III las publicaciones que ha dado lugar este trabajo así como las contribuciones en congresos científicos.

Capítulo 1. Conceptos Generales y Estado Del Arte.....	6 -
1.1. Materiales Multiferroicos	6 -
1.1.1. Definición, Características Generales.....	6 -
1.1.2. Propiedades Dieléctricas y Ferroeléctricas	15 -
1.1.3. Propiedades Magnéticas	21 -
1.1.4. Aplicaciones de los Materiales Ferroicos a las Nuevas Tecnologías	26 -
1.2. Estructura Tipo Perovskita	29 -
1.2.1. Descripción Estructural y de sus Variantes Distorsionadas.....	29 -
1.2.2. Perovskitas como Electrocerámicas para Tecnologías de la Información...-	33 -
1.2.2.1. Óxidos Mixtos	33 -
1.2.2.2. Soluciones Sólidas.....	38 -
1.3. Métodos no Convencionales de Síntesis y Procesado	45 -
1.3.1. Métodos Avanzados de Síntesis	45 -
1.3.2. Método de Sinterizado Asistido por Presión y/o Corriente Eléctrica.....-	54 -
Capítulo 2. Método Experimental	60 -
2.1. Síntesis.....	60 -
2.2. Procesado de Cerámicas	62 -
2.3. Caracterización Estructural y Química.....	63 -
2.3.1. Difracción de Rayos X y Difracción de Neutrones	63 -
2.3.2. Microscopía Electrónica	65 -
2.3.2.1. Microscopía Electrónica de Transmisión	65 -
2.3.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido	65 -
2.3.4. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X.....	67 -
2.3.5. Estudio del Comportamiento Térmico.....	67 -
2.4. Caracterización Eléctrica.....	69 -
2.4.1. Caracterización Dieléctrica.....	69 -
2.4.3. Caracterización Ferroeléctrica	70 -

2.4.4. Caracterización Piezoeléctrica y Mecanoelástica	- 71 -
2.5. Caracterización Magnética	- 73 -
2.5.1. Medidas de Magnetización en Función de la Temperatura	- 73 -
2.5.2. Caracterización Ferromagnética	- 73 -
2.5.3. Medidas de Susceptibilidad en AC	- 74 -
2.5.4. Medidas de Magnetoelectricidad a Temperatura Ambiente	- 75 -
Chapter 3. Synthesis and Structural Characterization	- 78 -
3.1. Design of Compositions	- 78 -
3.1.1. Mechano-synthesis	- 78 -
3.1.2. Thermal treatments and phase stability	- 82 -
3.2. Structural Determination	- 93 -
3.2.1. BiMnO ₃ -rich Compositions	- 93 -
3.2.2. BiFeO ₃ -rich Compositions	- 101 -
3.2.3. Intermediate compositions in the line of MPBs	- 112 -
3.3. Conclusions of the Chapter	- 115 -
Chapter 4. Ceramic Processing and Electrical Characterization	- 120 -
4.1. Sintering of Ceramic Materials	- 120 -
4.2. Dielectric, Ferroelectric and Mechano-elastic Characterization	- 126 -
4.2.1. BiMnO ₃ -rich Compositions	- 126 -
4.2.2. Intermediate compositions in the line of MPBs	- 140 -
4.2.3. BiFeO ₃ -rich Compositions	- 143 -
4.2.3.1. Effect of the Quenching in the Dielectric Properties	- 151 -
4.2.3.2. Grain Size Effects on the Dielectric Properties	- 153 -
4.2.3.3. Polarization Switching and Poling of Ceramics	- 157 -
4.2.4. Novel Perovskite with Phase-Change Responses	- 163 -
4.3. Conclusions of the Chapter	- 170 -
Chapter 5. Magnetic and Magnetoelectric Characterization	- 176 -

5.1. Magnetic behavior of BiMnO ₃ -rich Compositions	176 -
5.1.1. DC Measurements.....	176 -
5.1.2. Dynamic Properties.....	181 -
5.2. Magnetic behavior of BiFeO ₃ -rich Compositions	186 -
5.3. Magnetic behavior of Intermediate Compositions	193 -
5.4. A novel Perovskite Chemically Designed to show Multiferroic MPB and room-temperature Magnetoelectricity	198 -
5.5. Conclusions of the Chapter	204 -
Chapter 6. Summary and General Features / Resumen y Conclusiones Generales	210 -
Epílogo	220 -
Bibliography	222 -
APPENDIX I.....	234 -
ANEXO II	254 -
ANEXO III.....	255 -

Capítulo 1.

Conceptos Generales y Estado del Arte

1.1. Materiales Multiferroicos

1.2. Estructura Tipo Perovskita

1.3. Métodos no Convencionales de Síntesis y Procesado

1.4. Aplicaciones de los Materiales Ferroicos a las Nuevas Tecnologías

Capítulo 1. Conceptos Generales y Estado Del Arte

1.1. Materiales Multiferroicos

1.1.1. Definición, Características Generales

Según la definición original propuesta por Hans Schmid, los materiales multiferroicos son aquellos en los que coexisten dos o más órdenes ferroicos primarios en la misma fase. Los órdenes ferroicos primarios son la ferroelasticidad, ferroelectricidad, ferromagnetismo y últimamente se ha propuesto considerar la ferrotoroicidad.¹

La característica común de estos tipos de ordenamiento es la posibilidad de control de propiedades físicas macroscópicas, como son la magnetización en el caso de los ferromagnéticos, la polarización en el caso de los ferroeléctricos y la deformación en los ferroelásticos, a partir de campos externos aplicados (magnético, eléctrico y mecánico). Estas magnitudes permanecen distintas de cero, incluso a campos nulos, y además se produce su reversibilidad al invertir los campos, como se muestra en la Figura 1.1.² En los últimos años se está estudiando también la ferrotoroicidad como un orden ferroico primario; esta es una propiedad de los materiales donde un momento magnético es generado a partir de la orientación circular de éstos, denominada vórtice. Estos momentos magnéticos se denominan momentos toroidales y su gran interés se debe a que presentan intrínsecamente acoplamiento magnetoeléctrico, puesto que la aplicación de un campo magnético en un toroide genera una corriente que influirá en la polarización.³ Sin embargo, en la presente introducción nos centraremos en los tres órdenes primarios (ferroelectricidad, ferromagnetismo y ferroelasticidad), puesto que son aquellos que más se conocen, así como en sus interacciones.

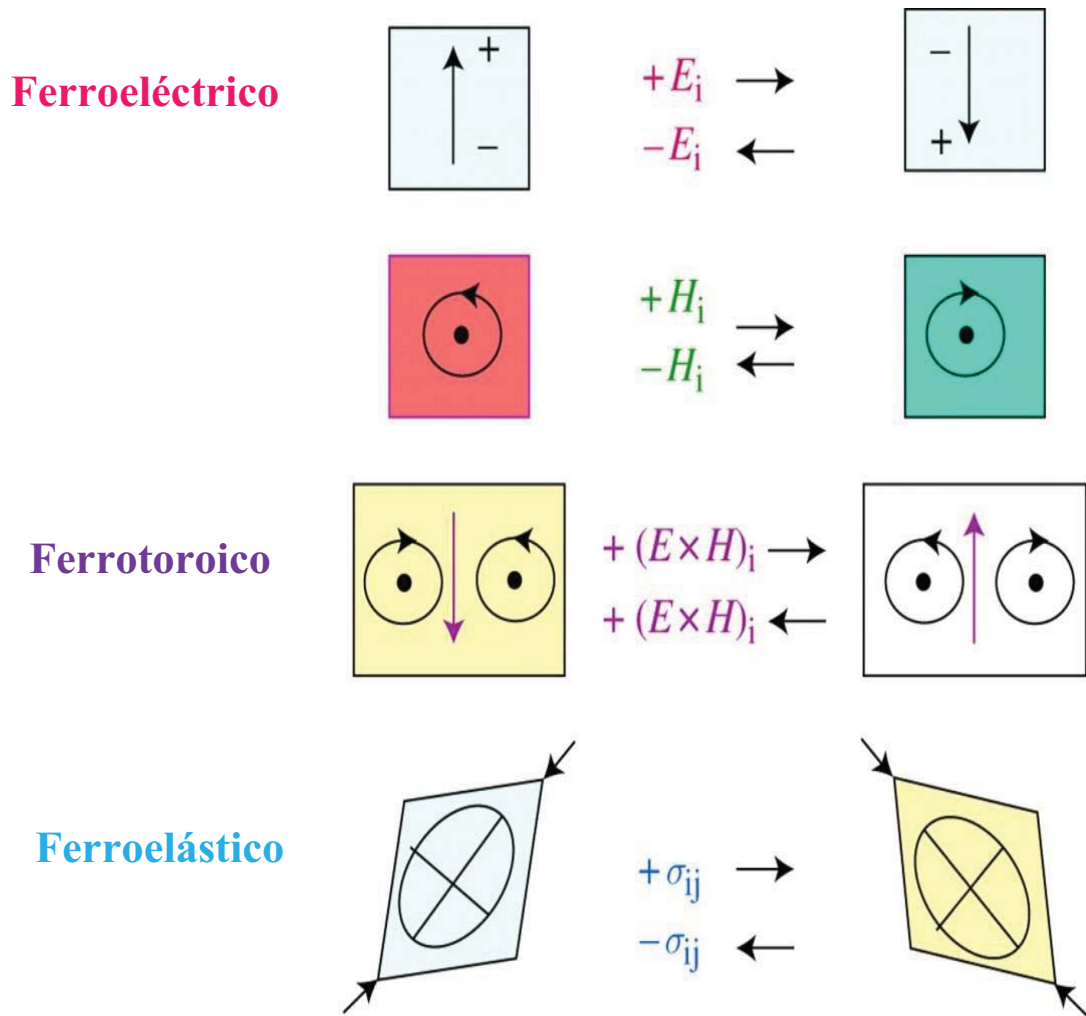


Figura 1.1: Representación esquemática de los órdenes ferroicos primarios y sus operadores simétricos.

La existencia de varios órdenes ferroicos en un material posibilita la interacción entre ellos. La coexistencia de la ferroelectricidad y ferroelasticidad se denomina piezoelectricidad; de forma similar, la coexistencia de ferromagnetismo y ferroelasticidad se denomina magnetoelasticidad o magnetoestricción, mientras que magnetoeléctricos serán aquellos materiales que presenten ferroelectricidad y ferromagnetismo. Estos materiales pueden tener una o más propiedades a causa de un solo orden ferroico primario. La relación entre los diferentes tipos de órdenes primarios y su acoplamiento posibles, se muestra esquemáticamente en la Figura 1.2a, en la que se representa la polarización eléctrica (P), la magnetización (M), la deformación (ϵ), el campo eléctrico (E), el campo magnético (H) y el campo de tensiones (σ).

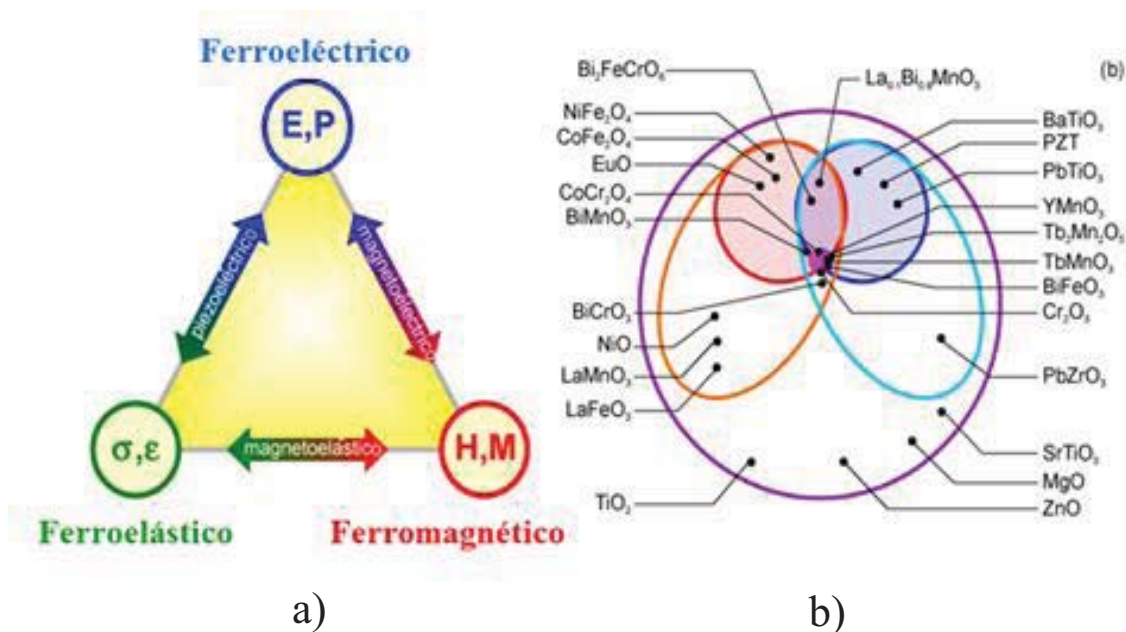


Figura 1.2: a) Acoplamiento cruzado de los tres órdenes ferroicos más estudiados y sus propiedades resultantes. b) Clasificación de óxidos dieléctricos. El círculo más grande representa todos los dieléctricos en los cuales se encuentran los polarizables (elipse azul claro) y los magnetizables (elipse naranja; dentro de cada elipse, el círculo representa materiales en los que existe una polarización espontánea (ferroeléctricos, azul) y/o una magnetización espontánea (ferromagnéticos, rojo). Los multiferroicos corresponden a las intersecciones de los círculos; los que presentan acoplamiento magnetoeléctrico se encuentran en el círculo del centro (magenta).⁴

En la actualidad la definición de multiferroico se ha extendido, incluyendo a los órdenes anti-ferroicos. La mayor parte de las investigaciones recientes de este tipo de materiales son principalmente sobre la coexistencia de la ferroelectricidad y algún tipo de orden magnético (antiferromagnético, ferromagnético...), por lo que en muchos casos el término multiferroico se utiliza como sinónimo de ferroeléctrico magnético. El interés de este tipo de multiferroicos radica en su potencial para presentar acoplamiento entre la ferroelectricidad y el magnetismo, lo cual puede ser la base de nuevos dispositivos, en los cuales el orden magnético pueda ser controlado mediante un campo eléctrico en vez de un campo magnético.⁵ Este tipo de materiales, donde el campo eléctrico conmuta no solo la polarización, sino también la magnetización y, análogamente, el campo magnético es capaz de invertir la polarización, se denominan materiales multiferroicos magnetoeléctricos.

De todas formas, es importante tener en cuenta que no todos los ferroeléctricos magnéticos presentan un efecto magnetoeléctrico y que no todos los materiales que presentan efecto magnetoeléctrico son materiales multiferroicos, puesto que el efecto

magnetoeléctrico puede darse independientemente de la naturaleza de los parámetros de orden eléctrico y magnético, y surgir por el acoplamiento directo entre los dos parámetros de orden 0, indirectamente, a través de deformaciones de red.⁶

La posibilidad de una correlación intrínseca entre las propiedades magnéticas y eléctricas fue propuesta por Pierre Curie en 1894,⁷ pero la primera observación del efecto magnetoeléctrico se encontró en el óxido de cromo Cr_2O_3 en 1960, por Astrov.⁸ Fue entre los años 1960 y 1970 cuando hubo un estudio activo de los materiales multiferroicos magnetoeléctricos y se prepararon varios de estos compuestos, como BiMnO_3 , BiFeO_3 , YMnO_3 , $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}, \text{W}_{1/3})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}, \text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ y $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_{13}\text{I}$.⁹ Sin embargo, la dificultad en la obtención de fases únicas con un gran acoplamiento y las limitaciones instrumentales de la época, hicieron que se dejaran de estudiar, y no fuera hasta principios del siglo XXI, cuando ocurre el llamado “Renacimiento de los Multiferroicos Magnetoeléctricos”.¹⁰ Por estas fechas, gracias a los avances en la síntesis de muestras de alta calidad y mejoras en la caracterización de materiales así como los avances teóricos mediante el desarrollo de cálculos ab-initio como DFT (Density-Functional Theory),¹¹ vuelve a surgir el interés por este tipo de materiales. Actualmentelos materiales multiferroicos magnetoeléctricos han dado lugar a un campo de investigación emergente y pluridisciplinar, con una actividad creciente en todo el mundo.

A pesar de los avances tecnológicos, en la actualidad, no existen fases únicas multiferroicas que presenten un acoplamiento significativo a temperatura ambiente. La escasez de materiales de este tipo se debe a las aparentes incompatibilidades físicas, estructurales y electrónicas que deben presentar los materiales con ferroelectricidad y magnetismo; estas incompatibilidades dependen tanto de factores intrínsecos como la simetría, propiedades electrónicas o químicas, como de factores extrínsecos, tales como los métodos de síntesis y procesado.

Respecto a la simetría, el principal requerimiento para que aparezca ferroelectricidad en un material, es que su estructura cristalina no tenga centro de simetría, de forma que permita la polarización eléctrica. Tal y como se muestra en Tabla 1.1, existen 31 grupos puntuales que permiten una polarización eléctrica espontánea y otros 31 que permiten una magnetización espontánea.⁹ Teniendo esto en cuenta, hay 13

grupos puntuales que permitirían la coexistencia de ambos fenómenos. Sin embargo, algunos de los materiales que cumplen los requisitos de simetría, no presentan estas propiedades, por lo cual hay que tener en cuenta otros factores que deben influir en la escasez de materiales con propiedades ferromagnéticas y ferroeléctricas, descubiertos hasta el momento.

Tabla 1.1: Lista de los grupos puntuales de Heesch–Shubnikov que presentan polarización espontánea (P_s), magnetización espontánea (M_s) y, en negrita, los que podrían presentar ambas propiedades.

Grupos Puntuales de Heesch–Shubnikov							
P_s	1	m		m'		1'	m1'
	2	mm2	2'	m'm'2	m'm'2'	21'	mm21'
	3	3m		3m'		31'	3m1'
	4	4mm	4'	4m'm'	4'mm'	41'	4mm1'
	6	6mm	6'	6m'm'	6'mm'	61'	6mm1'
	M_s	1		$\bar{1}$	2'	m'	m'm'2'
2		m	$2/m$	$2'2'2$	m'm'2		M'm'm'
3			$\bar{3}$	$32'$	3m'		$\bar{3}m'$
4		$\bar{4}$	$4/m$	$42'2'$	4m'm'	$\bar{4}2'm'$	$4/mm'm'$
6		$\bar{6}$	$6/m$	$62'2'$	6m'm'	$\bar{6}m'2$	$6/mm'm'$

Por ello, hay que prestar atención a otras consideraciones, como por ejemplo, las propiedades eléctricas. Para obtener una polarización espontánea conmutable, y por tanto, que el material sea ferroeléctrico, es necesario que sea aislante, mientras que en general los materiales ferromagnéticos no requieren propiedades eléctricas específicas y suelen ser metales. Por ejemplo, la fuerza impulsora del ferromagnetismo en los ferromagnetos elementales Fe, Co y Ni y en sus compuestos, es la alta densidad de estados en el nivel de Fermi. Sin embargo, al extender la búsqueda a materiales ferrimagnéticos o con ferromagnetismo débil, los cuales tienen un orden antiferromagnético cantedo, como resultado de un momento magnético débil en la dirección de los espines cantedos, encontramos que este tipo de materiales suelen ser también aislantes, pero que igualmente existe escasez de materiales con propiedades ferroeléctricas y antiferromagnéticas.⁶

Por otro lado, en los ferroeléctricos convencionales, la polarización proviene del desplazamiento de un catión no magnético, del centro de su poliedro de coordinación de oxígenos, dando lugar al dipolo eléctrico. Por ejemplo, en los óxidos tipo perovskita ferroeléctricos, el catión B se localiza desplazado del centro del octaedro BO_6 , tal y como ocurre con el Ti^{4+} en el prototipo de las perovskitas ferroeléctricas, BaTiO_3 .¹² En los óxidos magnéticos se observa el comportamiento opuesto, ya que el catión magnético tiende a situarse exactamente en el centro de su poliedro de coordinación. Estos hechos pueden explicarse como una consecuencia de la competición que se establece entre la disminución de energía que implica la formación de enlaces covalentes (mayor para cationes d^0), y el aumento de energía debido a las repulsiones electrónicas (mayores en cationes con electrones d). Este balance energético favorece la localización de los cationes d^0 descentrados en su poliedro de coordinación, en contraste con lo que ocurre en los materiales magnéticos, constituidos por cationes metálicos con electrones desapareados, por ejemplo en orbitales d . Por esto, mecanismos que a nivel atómico provocan la ferroelectricidad y el magnetismo son mutuamente excluyentes. Por tanto, en los multiferroicos se requiere un mecanismo diferente a los ferroeléctricos típicos para obtener una polarización eléctrica en el material.

Los materiales multiferroicos magnetoeléctricos pertenecen a diversas clases, no existe una única teoría acerca de ellos, puesto que prácticamente cada uno implica mecanismos físicos diferentes. El origen del magnetismo suele ser prácticamente el mismo en todos los materiales, la presencia de electrones localizados por la ocupación parcial de los orbitales d o f , en metales de transición o tierras raras que presentan un orden magnético. Sin embargo, existen diferentes mecanismos por los que puede aparecer la ferroelectricidad y por tanto es posible una clasificación de los materiales multiferroicos dependiendo del mecanismo correspondiente. Atendiendo a esto, se pueden distinguir dos clases de multiferroicos:¹³

a) Multiferroicos tipo-I son materiales donde la ferroelectricidad y el magnetismo tienen orígenes diferentes y aparecen de manera independiente, aunque exista algún acoplamiento entre ellos. En este tipo de materiales, la ferroelectricidad suele aparecer a temperaturas mayores que el magnetismo, y la polarización espontánea suele ser grande, entre $10 - 100 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. La gran diferencia entre las temperaturas a las cuales aparecen la ferroelectricidad y el magnetismo, manifiesta la diferencia de mecanismos que dan

origen a un fenómeno u otro, lo cual se traduce en un acoplamiento magnetoeléctrico débil entre ambos órdenes ferroicos. Dentro de este grupo se pueden clasificar los compuestos según el mecanismo por el cual aparece la ferroelectricidad, dependiendo si es debida a la existencia de un par electrónico libre, a un ordenamiento de cargas, o a una ferroelectricidad inducida por la geometría del compuesto.

En el grupo de los compuestos multiferroicos en los cuales el origen de la ferroelectricidad se debe a la existencia de un par electrónico libre, se engloban los llamados ferroeléctricos propios, por la naturaleza independiente de la ferroelectricidad y el magnetismo. Pertenecen a este grupo, los óxidos con estructura tipo perovskita ABO_3 , donde la ferroelectricidad es generada por cationes altamente polarizables, en la posición *A*, poseedores de pares electrónicos no compartidos $6s^2$, como el Bi^{3+} y el Pb^{2+} , que favorecen la aparición de distorsiones estructurales en la red y, de ahí, una polarización espontánea que resulta independiente del catión en la posición *B*, en la cual se pueden situar cationes con orbitales *d* parcialmente ocupados que favorezcan la actividad magnética, como el Fe^{3+} , el Mn^{3+} , o el Cr^{3+} .^{14,15,16} De todas estas perovskitas, las más estudiadas son $BiFeO_3$ y $BiMnO_3$, cuyas propiedades y estructuras se tratarán en detalle más adelante.

También pertenecen a este tipo de multiferroicos, materiales en los que la ferroelectricidad aparece de forma accidental, debido a la distorsión compleja de la red cristalina, por lo que este tipo de compuestos se denominan también ferroeléctricos impropios. Se trata de estructuras hexagonales donde se dice que la ferroelectricidad se obtiene "geométricamente". En las estructuras de este tipo, con fórmula general $RMnO_3$ ($R = Ho-Lu, Y$), el Mn^{3+} se encuentra en el centro de una bipirámide trigonal de oxígenos, mientras que el catión *R* se encuentra en un entorno de coordinación 7. Sus temperaturas de transición ferroeléctrica suelen ser altas ($\sim 600 - 700$ °C) y sus temperaturas de Néel mucho más bajas. El $YMnO_3$ es el compuesto de este tipo más estudiado, con una $T_C = 677$ °C, $T_N = 77$ K. Estos materiales tienen estructura cristalográfica centrosimétrica, pero a bajas temperaturas experimentan una transición magnética compleja (generalmente un ordenamiento no-colineal), que destruye el centro de simetría cristalográfico e induce un estado ferroeléctrico, donde la ferroelectricidad aparece como un efecto secundario derivado de alguna otra forma de orden.¹⁷

Otra forma de obtención de multiferroicos tipo I son los compuestos con ferroelectricidad electrónica. Una de las familias más estudiadas recientemente han sido los óxidos de hierro y tierras raras, con Fe en diferentes estados de oxidación, REFe_2O_4 (RE: Lu, Yb, Tm, Y) con frustración de carga y espín, donde se ha propuesto la existencia de ferroelectricidad originada por el ordenamiento de carga de los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} . El compuesto prototípico de esta familia es LuFe_2O_4 , que exhibe una primera transición a 320 K, de la fase hexagonal de alta temperatura a la llamada fase de orden de carga, con la aparición de ferroelectricidad y, posteriormente, otra transición a un estado ferrimagnético a 240 K. Estos compuestos se dice que son ferroeléctricos impropios, puesto que la ferroelectricidad es consecuencia de dicho ordenamiento de cargas.¹⁸ En la Figura 1.3 se ilustra los mecanismos descritos para la obtención de multiferroicos tipo I.

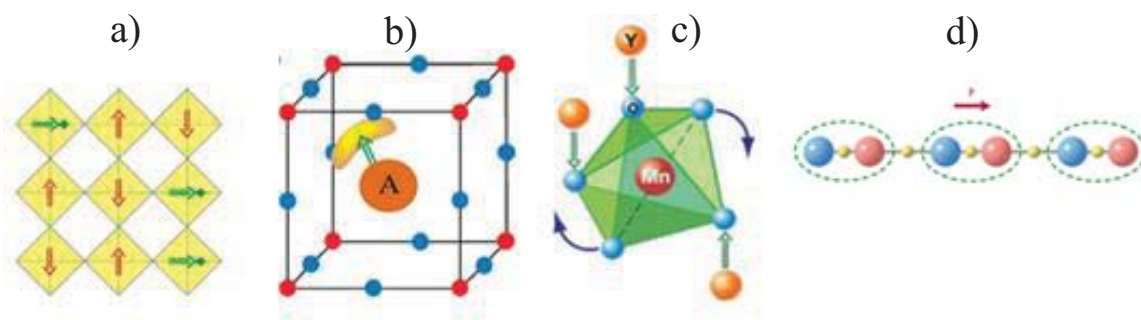


Figura 1.3 : Mecanismos de obtención de ferroelectricidad en multiferroicos tipo I. a) En perovskitas (ABO_3), con cationes A d^0 (círculos verdes) y cationes B d^n magnéticos (rojo), los iones d^0 son desplazados de los centros octaédricos O_6 (rombos amarillos) provocando así una polarización eléctrica (flechas verdes), que coexiste con un orden magnético (flechas rojas). b) En materiales con $A = \text{Bi}^{3+}$ o Pb^{2+} , el ordenamiento de los pares libres (amarillo) de los iones Bi^{3+} y Pb^{2+} (círculo naranja), provoca la polarización eléctrica (flecha verde). c) El mecanismo “geométrico” para la generación de polarización en YMnO_3 , el cual describe la rotación de los bloques rígidos MnO_5 por el cual los enlaces Y – O (flecha verde) d) en los sistemas con ordenamientos de carga, la no equivalencia de sitios con distinta carga (enlaces cortos y largos) provoca la aparición de la ferroelectricidad.

b) Multiferroicos tipo-II son materiales donde la ferroelectricidad es inducida por la formación de un estado fundamental magnético que implica una disminución de la simetría, haciendo desaparecer el centro de inversión y dando lugar a un fuerte acoplamiento entre ambos. Sin embargo, la polarización en estos casos suele ser mucho menor, del orden de $10^{-2} \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$.¹⁹

Varios tipos de órdenes de espines pueden potencialmente generar la pérdida del centro de simetría y producir una polarización espontánea, como es el caso de los ordenamientos magnéticos colineales y no colineales cuando se encuentran dispuestos de forma geoméricamente adecuada. Por ejemplo, la ordenación de los momentos de espín en forma colineal y a lo largo de un eje determinado, de manera “arriba – arriba – abajo – abajo”, a lo largo de una alternancia de cationes $A - B$, puede romper el centro de inversión y la inequivalencia de las fuerzas interatómicas, “exchange striction”, entre los pares de espines situados de forma arriba-arriba (o abajo – abajo) y el par con configuración arriba – abajo, lo que hace que se genere la ferroelectricidad (Figura 1.4a). Este tipo de magnetostricción (donde la estructura del compuesto cambia debido a interacción del campo magnético) existe en compuestos como el $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$.²⁰

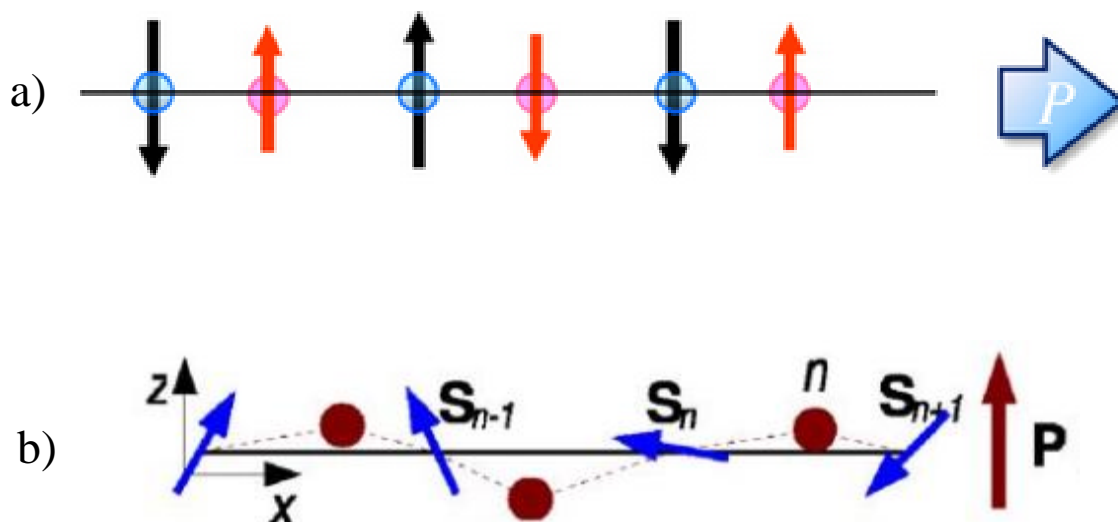


Figura 1.4: Mecanismos de inducción de ferroelectricidad en multiferroicos tipo II; ruptura del centro de inversión por a) estructura magnética colineal b) estructura magnética no colineal; se señala la posible dirección de la polarización P .²¹

Por otra parte, en sistemas no colineales, cuando los espines de los sitios adyacentes se encuentran canteados, como en el caso de las estructuras magnéticas en forma helicoidal, el centro de simetría se pierde, haciendo posible la generación de una polarización a lo largo de la dirección vertical. El solapamiento de la función de onda electrónica entre los dos sitios atómicos con espines canteados, genera una polarización eléctrica mediante el acoplamiento espín-orbita. Este mecanismo es el que da origen a la ferroelectricidad en sistemas como el TbMnO_3 , $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ o MnWO_4 .^{22,23} En la Figura

1.4 se muestra también de forma esquemática, cómo puede obtenerse ferroelectricidad en este tipo de materiales.

Además de materiales multiferroicos monofásicos, también existen investigaciones sobre acoplamiento artificial entre el orden ferroeléctrico y magnético. Esto se puede conseguir mediante el diseño de sistemas de materiales heterogéneos, como composites multiferroicos. Este tipo de materiales se presentan en forma de multicapas o de nanoestructuras auto-organizables, de materiales magnéticos y ferroeléctricos conocidos, en los que el acoplo magnetoeléctrico se genera mediante la transmisión de la deformación entre las dos fases; por ejemplo, la fase magnética se deforma bajo la aplicación de un campo magnético por magnetostricción, deformación que se transmite a la fase ferroeléctrica, en la que se desarrolla una polarización por efecto piezoeléctrico directo, donde se genera un acoplamiento entre estos órdenes ferroicos.²⁴ Sin embargo en esta introducción, nos hemos centrado en óxidos monofásicos que presentan, o pueden presentar, comportamiento multiferroico magnetoeléctrico, a pesar de las limitaciones intrínsecas que parecen existir.

1.1.2. Propiedades Dieléctricas y Ferroeléctricas

Los materiales dieléctricos son no conductores o muy poco conductores de electricidad. En estos materiales, al aplicar un campo eléctrico, el centro de las cargas positivas se mueve en una dirección, mientras que las cargas negativas se mueven en la dirección opuesta, provocando la aparición de dipolos locales dentro del material, esto es, polarizándolo.

Para su utilización en dispositivos funcionales, los materiales dieléctricos deben resistir voltajes elevados, sin degradarse o volverse conductores; además deben poseer bajas pérdidas dieléctricas, es decir, deben minimizar la pérdida de energía eléctrica, que usualmente se transforma en calor al aplicarle un voltaje alterno. Para cuantificar la respuesta del material al campo eléctrico aplicado se utiliza la permitividad eléctrica (ϵ_r) la cual representa la capacidad de almacenar carga por inserción del medio dieléctrico entre las placas de un condensador.

$$\epsilon_r = \epsilon_r' + \epsilon_r''i \quad \text{Ecuación 1.1}$$

La permitividad consta de una parte real (ϵ_r') denominada constante dieléctrica, que es una medida del grado de alineamiento de los dipolos con el campo aplicado, mientras que la parte imaginaria (ϵ_r'') representa la energía requerida para alinear dichos dipolos, además de estar relacionada con las pérdidas dieléctricas. Para la medida de las pérdidas dieléctricas se usa la tangente del ángulo de pérdidas ($\tan \delta$), que depende de la temperatura, del material y de la frecuencia, pero es independiente de la geometría de la muestra.

Este parámetro se expresa por la siguiente relación

$$\tan \delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \quad \text{Ecuación 1.2}$$

La disminución de la constante dieléctrica con el aumento de la frecuencia se atribuye a la contribución de varias componentes a la polarización del material. Estas componentes son electrónica, iónica, dipolar o de carga espacial. La polarización electrónica (P_e) se debe al desplazamiento de los electrones de valencia, respecto a los núcleos y ocurre a frecuencias alrededor de 10^{16} Hz; la polarización iónica se debe al desplazamiento de iones positivos respecto de los negativos (P_i) y el máximo de frecuencia a la que aparece es aproximadamente 10^{13} Hz; la polarización dipolar (P_d) se debe al movimiento de los dipolos permanentes del material que cambian su orientación al aplicar un campo eléctrico y ocurre sobre 10^{10} Hz; y la polarización de carga espacial (P_s) se debe al movimiento de cargas impedido por las interfases y suele ocurrir a frecuencias entre 1 y 10^3 Hz. La polarización total es la suma de todas estas contribuciones. La dependencia de las mismas a la polarización, en relación con la constante dieléctrica relativa, se muestra esquemáticamente en la Figura 1.5 así como su factor de pérdidas relativo.²⁵

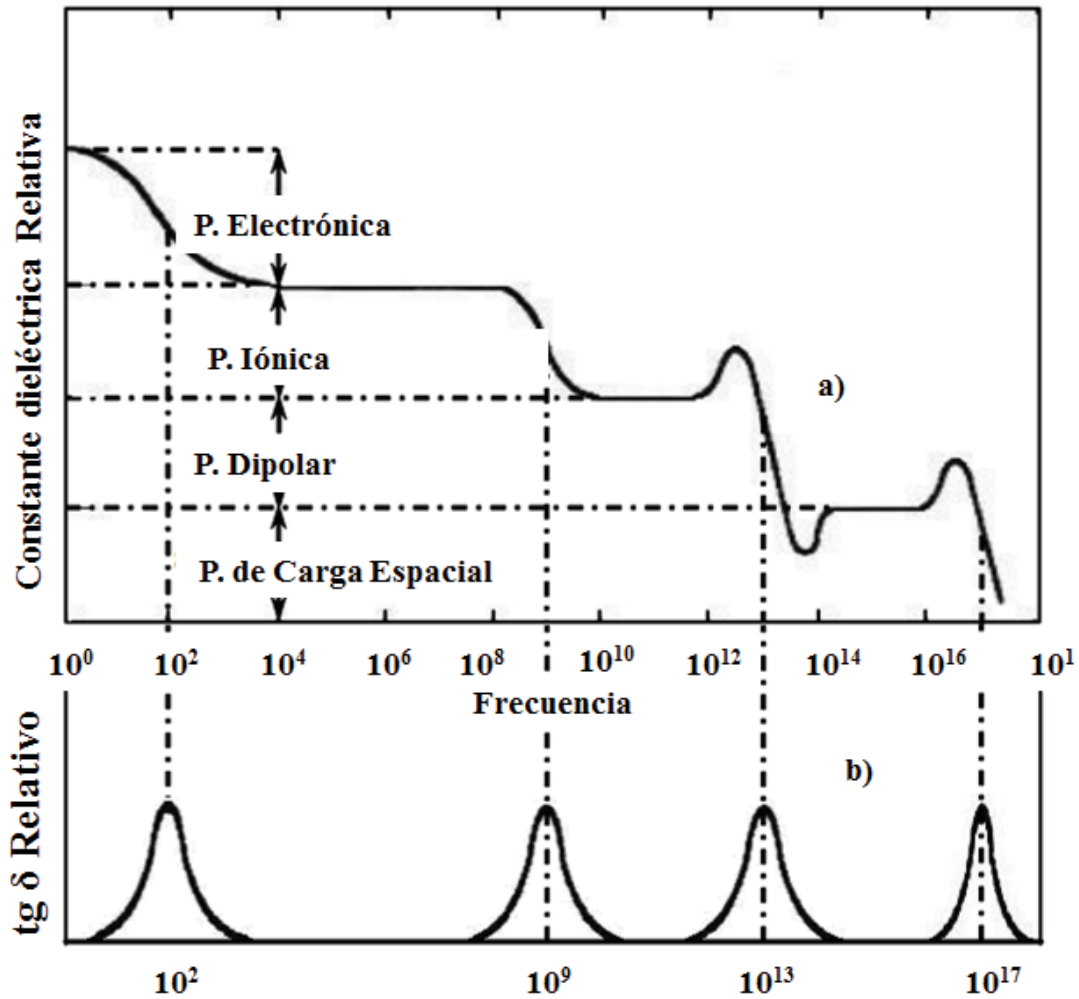


Figura 1.5: Dependencia de la constante dieléctrica relativa y el factor de pérdidas relativa, a una determinada frecuencia, bajo un campo alterno aplicado, de las contribuciones de la polarización electrónica, iónica, dipolar y de carga especial.

En algunos materiales dieléctricos existe un momento dipolar permanente por lo que presentan una polarización (momento dipolar por unidad de volumen) espontánea al aplicarles un campo eléctrico, la cual puede cambiar su orientación al variar la dirección del campo eléctrico aplicado; a estos materiales se les denominan materiales ferroeléctricos. En este tipo de materiales, la polarización no desaparece completamente al dejar de aplicar el campo eléctrico, si no que presentan una polarización remanente. Los materiales ferroeléctricos se engloban dentro de los materiales dieléctricos tal y como se muestra en la siguiente Figura 1.6. Estos materiales deben presentar una estructura no centrosimétrica y un eje cristalográfico, también denominado eje polar, en cuya dirección se alinee la polarización espontánea. Además, deben pertenecer a alguna de las clases de Laue (grupos puntuales de simetría) a la que pertenecen los materiales

piroeléctricos, puesto que en los ferroeléctricos ocurren cambios en la polarización al variar la temperatura.

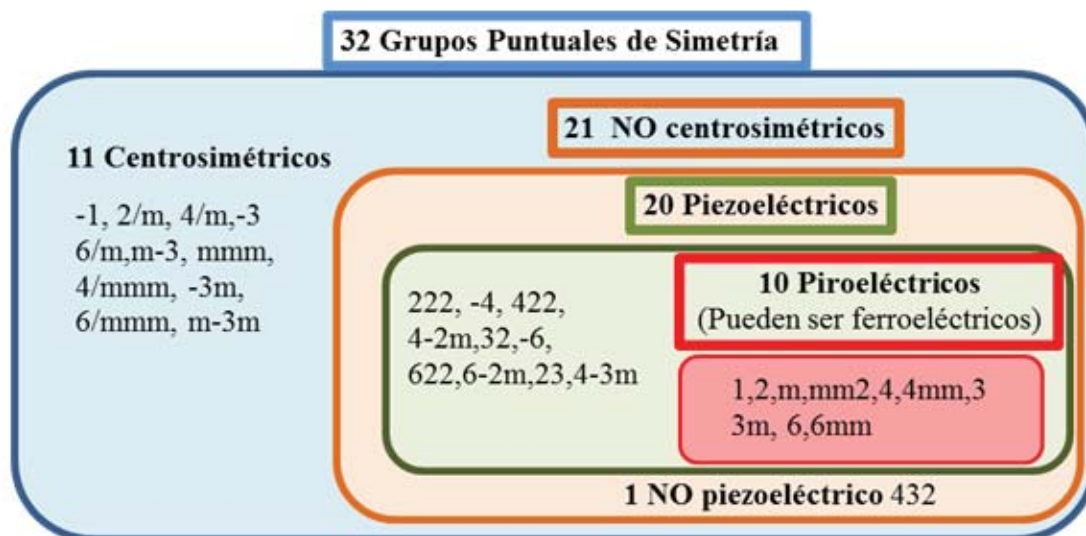


Figura 1.6: Relación entre las propiedades piezoeléctricas, piroeléctricas y ferroeléctricas, basada en la simetría de los cristales.

En un ferroeléctrico, la gráfica de la polarización frente al campo eléctrico muestra un ciclo de histéresis. La polarización neta del cristal depende de los volúmenes de los dominios con diferentes direcciones de polarización. La organización en dominios se debe a que los dipolos vecinos se alinean para disminuir la energía del sistema, creándose así un equilibrio entre el número y tamaño de los dominios y el grosor de las paredes que lo separan. La existencia de dominios produce la histéresis característica de los materiales ferroeléctricos. Al inicio, en el material ferroeléctrico existe un número equivalente de dominios en direcciones opuestas. Al aplicar un campo eléctrico en la dirección de uno de los ejes cristalográficos, los dominios paralelos al campo crecen a expensas de los antiparalelos. Al incrementar el campo, la polarización total aumenta rápidamente, hasta el punto de saturación (P_s), que es cuando el material presenta un único dominio. Cuando se deja de aplicar el campo, varios dominios mantienen su orientación, de forma que la polarización se anula, quedando una polarización remanente (P_r), siendo necesario aplicar un campo opuesto al primero para volver a un estado de polarización cero. A este campo se le llama campo coercitivo (E_C). La Figura 1.7 muestra un ejemplo de ciclo de histéresis ferroeléctrico con sus parámetros característicos.

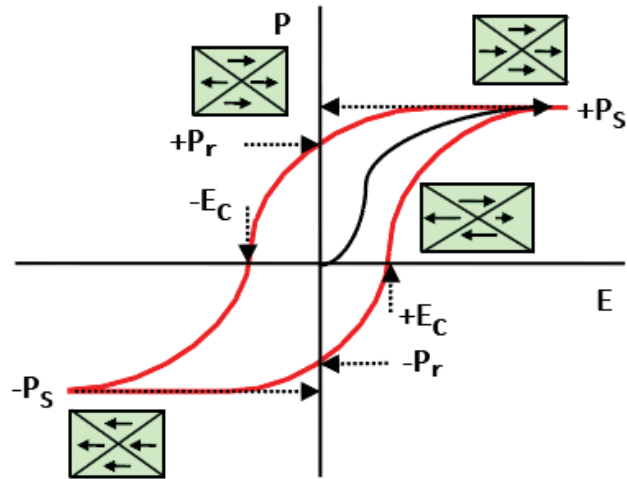


Figura 1.7 : Ciclo de histéresis característico de polarización frente a campo eléctrico de un ferroeléctrico, mostrando la polarización de saturación (P_s), polarización remanente (P_r) y el campo coercitivo (E_c).

Los materiales ferroeléctricos presentan una dependencia de la polarización con la temperatura debido al movimiento térmico de los átomos en el material, también influida por la naturaleza y la orientación de los dipolos en el material, por lo que por debajo de una temperatura característica, llamada temperatura de Curie ferroeléctrica (T_C), ocurre una transición de fase desde una fase no polar (paraeléctrica), donde los dipolos no se encuentran ordenados, a una fase polar de mayor simetría. A la temperatura de Curie la permitividad dieléctrica es máxima, tal y como muestra la Figura 1.8. Por encima de T_C el material será paraeléctrico.

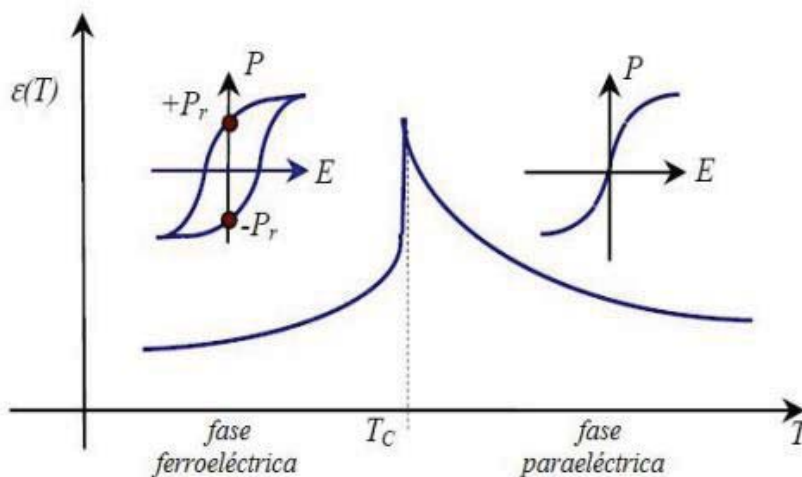


Figura 1.8: Dependencia de la constante dieléctrica con la temperatura en un material ferroeléctrico, con una transición de fase de primer orden, donde la T_C no depende de la frecuencia.

La forma de la curva ϵ vs T depende del tipo de material; así, por ejemplo, en los llamados ferroeléctricos relaxores, la dependencia de ϵ con T es una curva suave donde la temperatura del máximo depende de la frecuencia, y la transición de fase del estado ferroeléctrico al paraeléctrico es de segundo orden. En estos ferroeléctricos relaxores, su alta constante dieléctrica y su dispersión con la frecuencia están relacionadas con inhomogeneidades electrónicas y existencia de nanoregiones polares. Algunos ejemplos de ferroeléctricos relaxores son el $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PZT) y $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMN).²⁶

El descubrimiento del fenómeno de la ferroelectricidad se le atribuye a Joseph Valasek, quien en 1921 observó cómo la polarización de la sal de Rochelle ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) podía cambiar de dirección al aplicarse un campo eléctrico; pero no es hasta los años 40 cuando se descubren las cerámicas ferroeléctricas. El primero de este tipo de ferroeléctricos fue el BaTiO_3 , cuya propiedad se descubrió accidentalmente durante la segunda guerra mundial, cuando buscaban nuevos materiales con constantes dieléctricas altas, para aplicaciones como capacitores. En este material, un campo eléctrico externo puede orientar los dominios de los granos del material cerámico provocando que en la misma estructura se obtengan propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas. A partir de entonces, se han realizado numerosos estudios sobre nuevos óxidos por sus buenas propiedades y aplicabilidad tecnológica.

Las cerámicas ferroeléctricas suelen presentar estructuras del tipo bronce-wolframio, estructuras tipo perovskita, estructura tipo pirocloro o estructuras tipo Aurivillius, formadas por capas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ y bloques de pseudo-perovskita. Entre todas, la familia más importante es el grupo de los óxidos con estructura tipo perovskita donde se engloban los materiales derivados de BaTiO_3 , PZT, PLZT ($\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.08}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.98}\text{O}_3$), PbTiO_3 , PMN, y $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$, que resultan ser la mayor parte de las cerámicas manufacturadas en los últimos años, debido a su gran interés tecnológico.²⁷

Existen otros tipos de inestabilidades que pueden desarrollarse en los materiales dieléctricos, además del desplazamiento ferroeléctrico, como la deformación antiferroeléctrica. Este tipo de deformación aparece cuando el material tiene los dipolos alineados con el campo eléctrico pero con sentidos opuestos. Este hecho no da lugar a

una polarización espontánea, pero sí a cambios en la constante dieléctrica. Este tipo de materiales no presentan un ciclo de histéresis al aplicarles un campo eléctrico externo, excepto para campos muy altos, donde se producen dos ciclos separados para campos positivos y negativos. Algunos ejemplos de materiales antiferroeléctricos son el WO_3 ($T_C = 737\text{ }^\circ\text{C}$), el PbZrO_3 ($T_C = 233\text{ }^\circ\text{C}$) y el PbHfO_3 ($T_C = 215\text{ }^\circ\text{C}$).²⁸

1.1.3. Propiedades Magnéticas

El comportamiento de un material, al aplicarle un campo magnético, depende de la configuración electrónica de los iones individuales o de los átomos del material, puesto que el mecanismo que confiere las propiedades magnéticas es el movimiento de los espines en los orbitales atómicos y su interacción. Los materiales se suelen clasificar en diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos, ferrimagnéticos y vidrio de espín (en inglés “spin glass”). La Figura 1.9 muestra esquemáticamente las diferentes ordenaciones de los espines en función de las interacciones magnéticas que ocurren en el material.

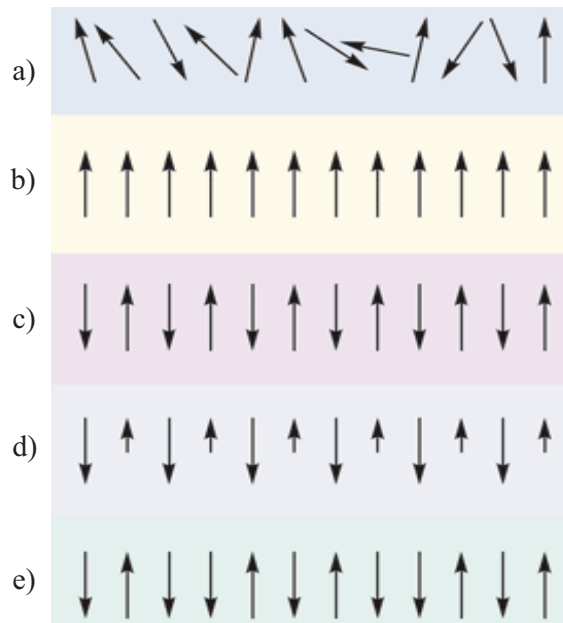


Figura 1.9: Esquema de los diferentes tipos de magnetismo según las interacciones de sus momentos magnéticos: a) Paramagnetismo, b) ferromagnetismo, c) antiferromagnetismo, d) ferrimagnetismo, e) vidrio de espín.

Las propiedades magnéticas están caracterizadas principalmente por la magnitud y el signo de la magnetización (M), la cual se define como el momento magnético por unidad de volumen, con unidades $\text{emu}\cdot\text{cm}^{-3}$ o $(\text{erg}\cdot\text{Oe}\cdot\text{cm}^{-3})$; se puede también definir por unidad de masa o por mol. Además, también se tiene en cuenta cómo varía dicha magnetización (M), con el campo magnético aplicado H (Oe) midiendo la susceptibilidad magnética (χ) en $\text{erg}\cdot\text{Oe}^2\cdot\text{cm}^{-3}$, que comúnmente se escribe como $\text{emu}\cdot\text{cm}^{-3}$, definiendo el emu para la susceptibilidad como $\text{erg}\cdot\text{Oe}^{-2}$.²⁹ La ecuación de la susceptibilidad magnética se muestra a continuación:

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{dM}{dH} \quad \text{Ecuación 1.3}$$

Análogamente a las propiedades de los dieléctricos, un material diamagnético no tiene un momento magnético resultante, puesto que los átomos no pueden interactuar magnéticamente entre ellos y la susceptibilidad es independiente de la temperatura. Por el contrario, en un material paramagnético, los átomos que lo componen sí que tienen un momento magnético resultante; al aplicar un cierto campo magnético externo los espines se orientan con el campo dando lugar a una imantación, pero al suprimir dicho campo magnético, los espines se orientan aleatoriamente de manera que el momento magnético total se anula. En el caso de los materiales paramagnéticos, la magnetización y la susceptibilidad disminuyen con la temperatura de acuerdo con la Ley de Curie

$$\chi = \frac{C}{T} \quad \text{Ecuación 1.4}$$

donde C es la constante de Curie. Una aproximación más acertada al comportamiento de los materiales magnéticos es a partir de la Ley de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T-\theta} \quad \text{Ecuación 1.5}$$

donde θ es otra constante, la cual será igual a 0 para los materiales que cumplen la Ley de Curie, $\theta < 0$ si se trata de un antiferromagnético y $\theta > 0$ si es ferromagnético.

Los materiales ferromagnéticos tienen momentos magnéticos permanentes debido a la ordenación de sus espines. Estos materiales contienen dominios llamados dominios de Weiss, donde la magnetización es uniforme; macroscópicamente no necesariamente tienen que presentar una magnetización permanente.

De manera similar a los materiales ferroeléctricos, los materiales ferromagnéticos presentan un ciclo de histéresis; al aplicar un campo magnético suficientemente alto la magnetización satura, lo cual se conoce como magnetización de saturación (M_s). Cuando el campo magnético se reduce a cero, el material conserva una magnetización remanente (M_r), la cual se emplea en muchas aplicaciones de imanes permanentes. Al invertir el campo, la magnetización llega a cero, alcanzando un campo coercitivo (H_C). En la representación de la magnetización respecto del campo aplicado a diferentes temperaturas, se define una temperatura crítica llamada temperatura de Curie. Por encima de la temperatura de Curie, los materiales experimentan una transición a un estado paramagnético.

Por otra parte, en los materiales antiferromagnéticos los átomos magnéticos se pueden dividir en dos subredes equivalentes, de forma que las interacciones entre las magnetizaciones de las subredes son antiparalelas, anulándose y obteniéndose una magnetización neta igual a cero. En estos materiales no se obtendrá un ciclo de histéresis, puesto que la magnetización varía linealmente con el campo magnético. Sin embargo, al igual que en el caso de los ferromagnéticos, a una cierta temperatura, los materiales antiferromagnéticos pasan a ser paramagnéticos y, a campos bajos, cumplirán la ley de Curie – Weiss. La temperatura a la cual ocurre esta transición se denomina Temperatura de Néel antiferromagnética (T_N). En la Figura 1.10 se representa, de forma esquemática, la variación de la relación M/H respecto de la temperatura, para los órdenes magnéticos que se han descrito hasta el momento.

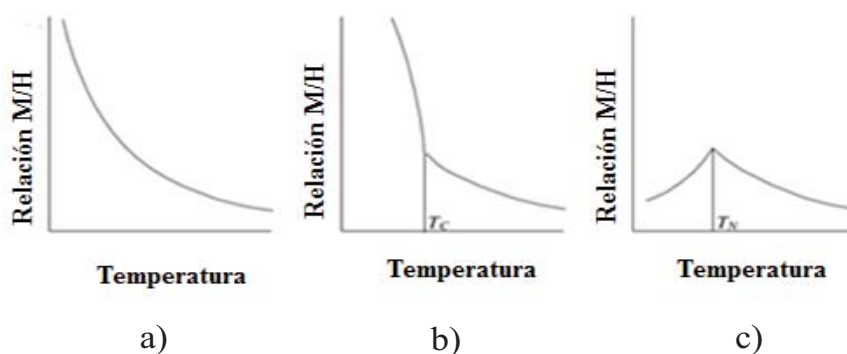


Figura 1.10: Comparación de la dependencia de la temperatura de materiales paramagnéticos, ferromagnéticos y antiferromagnéticos. a) Muestra paramagnética siguiendo la ley de Curie, b) una muestra ferromagnética donde, por debajo de la T_C , el efecto cooperativo de la magnetización se traduce en un fuerte aumento de la relación M/H , c) material antiferromagnético donde, por debajo de la temperatura de Néel, la orientación opuesta de los momentos magnéticos hace que haya una disminución en el relación M/H .³⁰

En los óxidos, dado que los cationes magnéticos están separados por aniones oxígeno, no magnéticos en la red cristalina, las interacciones espín-espín, ya sean ferro o antiferromagnéticas, resultan como consecuencia de un acoplamiento indirecto entre los orbitales de los metales de transición a través de los aniones oxígeno; esto se llama supercanje o doblecanje. El doblecanje provoca un acoplamiento ferromagnético entre los cationes magnéticos y se suele observar en compuestos con cationes de metales de transición con valencia mixta. En este tipo de interacciones, el catión magnético transfiere un electrón a un oxígeno, el cual a su vez transfiere un electrón del mismo espín al siguiente catión magnético (Figura 1.11a). En el supercanje los espines del catión del metal de transición interactúan con su vecino más próximo, a través de iones no magnéticos, sin producirse movimiento de electrones (Figura 1.11b). Los electrones desapareados de los orbitales d de los cationes metálicos, interactúan debido al solapamiento de estos orbitales con los orbitales p de los iones no metálicos, dependiendo del ángulo y naturaleza de los enlaces entre los iones magnéticos o no magnéticos; estas interacciones serán ferromagnéticas si el ángulo catión magnético-oxígeno-catión magnético es de 90° mientras que suelen ser antiferromagnéticas si el ángulo es de 180° .³¹

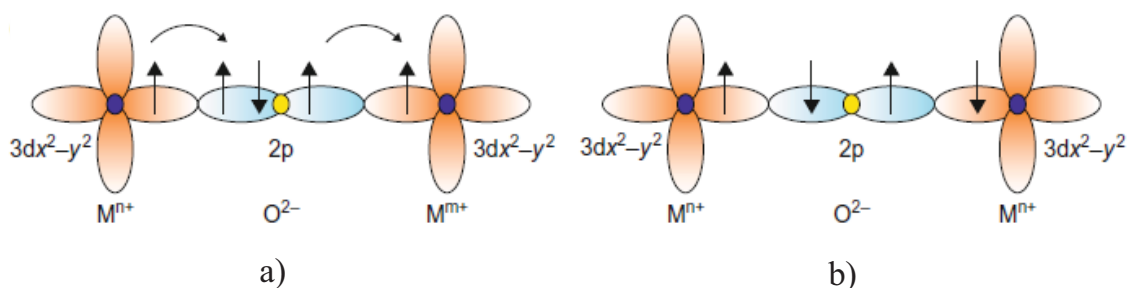


Figura 1.11: a) Doblecanje ferromagnético, b) supercanje antiferromagnético.

En algunos casos, debido a las anisotropías cristalinas, que en el caso de los óxidos tipo perovskita se asocia a la rotación de los octaedros MO_6 en la estructura, los espines de una red antiferromagnética se pueden inclinar para generar un ferromagnetismo débil o antiferromagnetismo cantedo (“spin-canting”).

Los materiales ferrimagnéticos (Figura 1.9d) presentan una magnetización espontánea por debajo de la temperatura crítica (T_C) incluso en ausencia de un campo externo aplicado, al igual que ocurría en los materiales ferromagnéticos. Sin embargo,

en estos materiales la disposición de los espines en las subredes de cationes magnéticos resulta ser antiparalela. La magnetización no nula, en este caso, es resultado de la existencia de cationes magnéticos con diferentes momentos de espín en las subredes. Este tipo de ordenamiento magnético es común en materiales con cationes metálicos de elementos de transición con valencia mixta u óxidos mixtos. El momento magnético resultante es mucho menor que el de los materiales ferromagnéticos.³²

Existe otro tipo de materiales magnéticos, a los cuales se les denomina vidrios de espín. Estos materiales presentan un sistema magnético desordenado, en el cual algunos momentos magnéticos cercanos obtienen el estado de mínima energía interactuando de forma ferromagnética, mientras que otros la obtienen al interactuar de forma antiferromagnética. De esta forma, a temperaturas bajas existen diferentes configuraciones que corresponden a estados de mínima energía, por lo que no todos los pares de espines contribuyen a reducir la energía libre total del sistema; a los pares que no contribuyen a esta reducción se dice que se encuentran frustrados. La variación de la relación M/H con la temperatura, para este tipo de sistemas, muestra un máximo a bajas temperaturas (0 – 20 K), la cual se denomina temperatura de congelación (T_f), a la que se produce un bloqueo colectivo de los espines en direcciones arbitrarias. Por debajo de T_f existe un estado metaestable e irreversible que carece de correlación espacial de largo alcance. La temperatura de congelación no indica un cambio de fase, puesto que el máximo del calor específico suele estar por encima de esta temperatura (Figura 1.12). En los últimos años se han realizado numerosos estudios en materia condensada, con el fin de entender estos sistemas de frustración de espín, siendo un tema complejo aun no bien resuelto.³³

Primeramente, cuando se enfría progresivamente un sistema que presenta comportamiento vidrio de espín, sus espines que a $T \gg T_f$ se encontraban orientados al azar y rotando libremente, comenzarán a asociarse en pequeñas unidades o clusters localmente correlacionados; a medida que se va enfriando el sistema, los espines que no se habían asociado en clusters, ayudan a transmitir las interacciones entre los mismos, permitiendo variaciones en su tamaño y en sus tiempos de respuesta. Cuando T se acerca a T_f , los distintos clusters empiezan a interactuar entre ellos, cada vez a más largo alcance, ya que la agitación térmica está siendo eliminada. El sistema busca la

configuración de equilibrio ($T = 0$) para su distribución particular de espines y de canjes. Esta configuración corresponde a un conjunto favorable de orientaciones aleatorias, generadas por la anisotropía local, en las que los espines/clusters del sistema pueden quedar atrapados en una configuración metaestable de más alta energía.³⁴

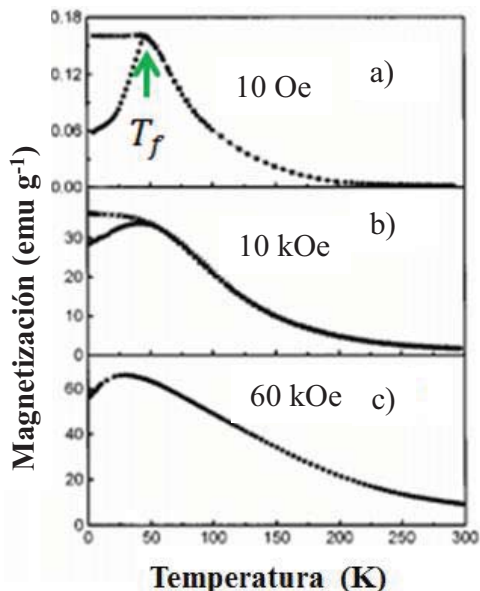


Figura 1.12: Curva de magnetización en función de la temperatura durante un ciclo zero field cooling (círculos sólidos) y field cooling (estrellas), para una muestra de $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ con comportamiento vidrio de espín a diferentes campos a) 10 Oe, b) 10 kOe y c) 60 kOe; Señalada con flecha verde, la temperatura de congelación (T_f).³⁵

1.1.4. Aplicaciones de los Materiales Ferroicos a las Nuevas Tecnologías

Las aplicaciones de los materiales ferroeléctricos en la electrónica son diversas. Por ejemplo, debido a su elevada constante dieléctrica, una de sus principales aplicaciones es su uso como condensadores en microelectrónica. Además, dado que todo material ferroeléctrico es también piezoeléctrico (genera un voltaje bajo presión y, recíprocamente, un campo eléctrico aplicado induce una deformación elástica), hace que también sean ampliamente usados en la generación de energía eléctrica a partir de energía mecánica y viceversa; a partir de esto, se han utilizado en encendedores electrónicos, sensores de vibración, inyectores de combustible de motores de combustión interna, etc. Por otra parte, el efecto piroeléctrico se aplica para la fabricación de sensores de infrarrojo no refrigerados o detectores de gases que absorben radiación, como el de CO_2 .³⁶ Las aplicaciones más novedosas en las que se están

utilizando los materiales ferroeléctricos son capacitores bypass que operan a 2.3 GHz en móviles y la fabricación de memorias de almacenamiento, como las memorias ferroeléctricas de acceso aleatorio (FeRAMs), las cuales cuentan con la principal ventaja de que la información se conserva aunque desaparezca la tensión de alimentación del circuito, ya que aprovechan la histéresis ferroeléctrica para el almacenamiento de la misma. Esto ha revolucionado la industria basada en materiales ferroeléctricos.³⁷

De forma similar, los materiales magnéticos se encuentran en numerosos dispositivos comerciales, como en los generadores de energía, motores, sensores, aparatos para el almacenamiento de datos, memorias magnéticas de acceso aleatorio (MRAM), las cuales ofrecen alta velocidad de operación y consumen poca energía.³⁸

Por tanto, un material que presente tanto propiedades magnéticas como ferroeléctricas abre las puertas a otros campos de aplicación. Para que estos materiales se puedan incorporar en dispositivos útiles, es necesario que tengan bajas pérdidas dieléctricas, baja conductividad eléctrica, una magnetización y acoplamiento magnetoeléctrico considerable, además de temperaturas de transición eléctrica y magnética por encima de la temperatura ambiente. Por el momento se desconocen multiferroicos magnetoeléctricos que cumplan con todos estos requisitos, por lo que en la actualidad continúa la búsqueda de materiales multiferroicos magnetoeléctricos adecuados y rentables para su implementación en nuevos dispositivos.

Las principales aplicaciones basadas en materiales magnetoeléctricos y multiferroicos se fundamentan esencialmente en el almacenamiento de información, gracias a la polarización eléctrica y la magnetización del material, lo que proporciona un grado de libertad adicional a las FeRAM y MRAM que convencionalmente se utilizan.

Usando esta premisa, se conceptualiza la memoria de acceso aleatorio magnetoeléctrica (MeRAM). En este tipo de memoria, es posible que la información se escriba magnéticamente, pero que se almacene debido a la polarización eléctrica, de esta forma que se obtenga una memoria ultrarrápida, de bajo consumo eléctrico y no volátil. Este tipo de memorias presentan un gran potencial para ser usada en futuros chips de memoria, para casi cualquier aplicación electrónica, incluyendo Smartphones, tabletas, ordenadores y microprocesadores en general, así como para el almacenamiento de

datos, como los discos de estado sólido usados en ordenadores y en grandes centros de procesamiento de datos.³⁹ La Figura 1.13 muestra un esquema de una MeRAM y sus mejoras de escritura utilizando voltaje.

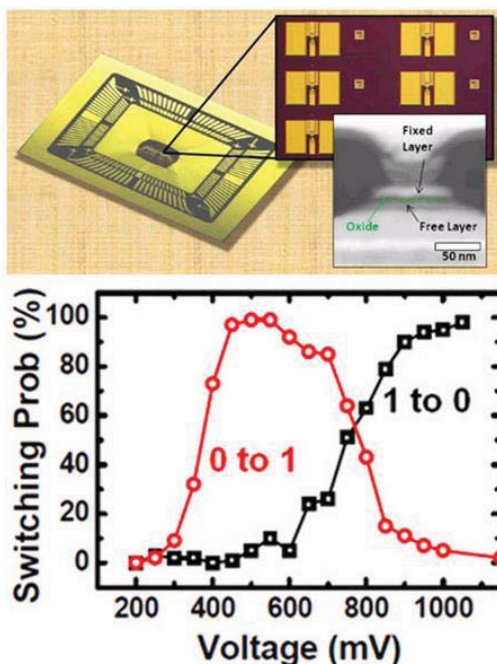


Figura 1.13: Esquema de una MeRAM (arriba) y medida de la probabilidad de switching como función del voltaje de escritura de un bit (abajo).⁴⁰

Además, el hecho de que el campo eléctrico se pueda localizar fácilmente, sugiere también su aplicación en dispositivos miniaturizados. Recientemente J. T. Heron *et al*, han descrito un dispositivo formado por una heteroestructura de BiFeO₃ y Co y Fe, la cual se compone de un material no magnético entre dos ferromagnéticos, en los cuales la resistencia eléctrica se puede cambiar, y han comprobado la posibilidad de variación de la magnetización del material usando un campo eléctrico, a temperatura ambiente. Sus resultados asientan las bases de cómo diseñar nuevos materiales a escala nanométrica, útiles para memorias.⁴¹

No obstante, los usos de materiales multiferroicos magnetoeléctricos no quedan limitados al almacenamiento de datos, sino que también se proponen otro tipo de aplicaciones. Una de ellas es la mejora de sensores de campo magnético, debido a que es más fácil la medida de pequeños voltajes sin aplicar corriente que medir pequeñas magnetizaciones o pequeños cambios en la resistividad,⁴² además de dispositivos que pueden ajustar rápidamente campos eléctricos bajos, como filtros y osciladores.⁴³

1.2. Estructura Tipo Perovskita

1.2.1. Descripción Estructural y de sus Variantes Distorsionadas

Las perovskitas reciben su nombre en homenaje al físico ruso L. A. Perovski e inicialmente se refería al mineral CaTiO_3 , descubierto por Gustav Rose en 1839, en los montes Urales.⁴⁴ Posteriormente se utilizó este nombre para los compuestos químicos con estructura semejante a la de este mineral, con fórmula química ABX_3 siendo A y B cationes donde A tiene mayor radio iónico que B, y X un anión que generalmente es oxígeno o un halógeno, aunque también se conocen sulfuros, cianuros, hidruros, oxifluoruros y nitrilos. La estructura tipo perovskita es una de las más conocidas e importantes en la ciencia de los materiales. Sus propiedades físicas son diversas y destacan las ferroeléctricas/piezoeléctricas, de gran importancia en la microelectrónica y las telecomunicaciones. Perovskitas tales como BaTiO_3 , PZT y $\text{Pb}_2\text{ScTaO}_6$ entre otras, también forman parte de dispositivos novedosos, como el caso del BaBiO_3 dopado que es el óxido libre de cobre con una mayor superconductividad. Óxidos tipo perovskita con manganeso, del tipo $x\text{AMnO}_3-(1-x)\text{REMnO}_3$ (RE = lantánido, A = alcalinotérreo) se han estudiado en los últimos años por sus propiedades de magnetoresistencia gigante o CMR (alteración de la resistencia eléctrica en un material debido a la aplicación de un campo magnético).

Idealmente, la estructura tipo perovskita (ABX_3) es cúbica, perteneciente al grupo espacial centrosimétrico $Pm-3m$ (G.E: 221), $Z = 1$, que no corresponde al mineral que le da dicho nombre, si no al SrTiO_3 . Dicha estructura se puede describir como un catión A que ocupa el centro de un cubo mientras los cationes B, de menor tamaño, ocupan los ocho vértices de dicho cubo; los aniones se sitúan en la mitad de cada una de las 12 aristas del mismo. Otra forma de definir la estructura es como octaedros BX_6 conectados, compartiendo todos sus vértices, mientras que los cationes A se sitúan en los huecos cubo-octaédricos generados por la unión de ocho octaedros, como muestra la Figura 1.14.⁴⁵

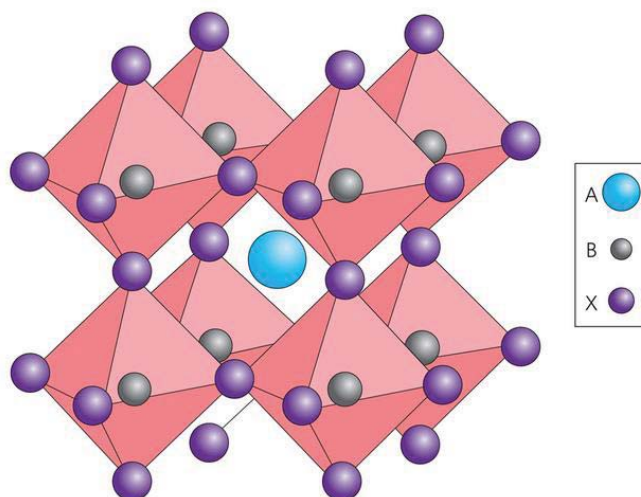


Figura 1.14: Representación de la estructura cúbica de la perovskita ABX_3 .

La estabilidad de las perovskitas se define teniendo en cuenta al llamado factor de tolerancia de Goldschmidt. Éste se calcula a partir de los radios iónicos, tal como indica la Ecuación 1.6, donde t es el factor de tolerancia de Goldschmidt y R_A , R_B y R_X , corresponden a los radios iónicos de A, B y X, respectivamente. Este factor guía la posibilidad de incorporación de diferentes tipos de iones en la estructura perovskita ideal, manteniendo ésta su estabilidad.

$$t = \frac{R_X + R_A}{\sqrt{2}(R_X + R_B)} \quad \text{Ecuación 1.6}$$

La estructura perovskita ideal $SrTiO_3$ tiene $t = 1.00$, $R_A = 1.44 \text{ \AA}$, $R_B = 0.605 \text{ \AA}$, y $R_X = 1.40 \text{ \AA}$, pero la estructura puede ser adoptada con distorsiones oportunas, para valores de t comprendidos entre 0.75 y 1 o algo superior. Cuando el catión A es menor que el valor ideal, t se vuelve menor que 1 por lo que los octaedros BO_6 se girarán de tal forma que sea posible llenar el espacio, dando lugar a una simetría menor, como por ejemplo el $CaTiO_3$ con $t = 0.98$ en que, como se ha comentado antes, presenta una estructura ortorrómbica $Pnma$ (G.E: 62). El valor del factor de tolerancia da una idea acerca del grado de distorsión respecto a la estructura cúbica ideal y ayuda a predeterminar su sistema cristalino. Sin embargo, debido a que el enlace en las perovskitas no es puramente iónico, la estimación de la estructura en la que cristaliza un compuesto tipo ABX_3 , teniendo en cuenta este factor, no es del todo precisa.⁴⁶

La gran flexibilidad de la estructura tipo perovskita provoca que se obtengan diferentes tipos de distorsiones de la estructura ideal, debido a la rotación de los

octaedros, al desplazamiento de los cationes del centro del poliedro de coordinación, a factores electrónicos como las distorsiones Jahn–Teller, o a defectos en la composición. La presencia de estas distorsiones afecta, además de a la estructura, a una gran cantidad de propiedades físicas, como la conductividad eléctrica y las propiedades magnéticas.⁴⁷

En el caso de las distorsiones debidas a la rotación de los octaedros, un claro ejemplo es el del CaTiO_3 cuya estructura (Figura 1.15) resulta ser ortorrómbica con grupo espacial $Pnma$, $Z = 4$, debido a un giro cooperativo de los octaedros en torno a los ejes b y c ; esto se debe a las diferencias entre el tamaño de la cavidad del sitio cubo-octaédrico y el radio iónico del Ca^{2+} ($r_{\text{Ca}^{2+}_{\text{XII}}} = 1.34 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ca}^{2+}_{\text{VIII}}} = 1.12 \text{ \AA}$). La distorsión producida por el giro de los octaedros TiO_6 reduce la coordinación del Ca^{2+} de 12 a 8, lo que a su vez reduce las tensiones de los enlaces Ca-O e incrementa la energía del cristal. Otras simetrías son posibles de obtener, por ejemplo, el giro de los octaedros en torno a todos los ejes provocará la obtención de una simetría romboédrica, como es el caso del BiFeO_3 .

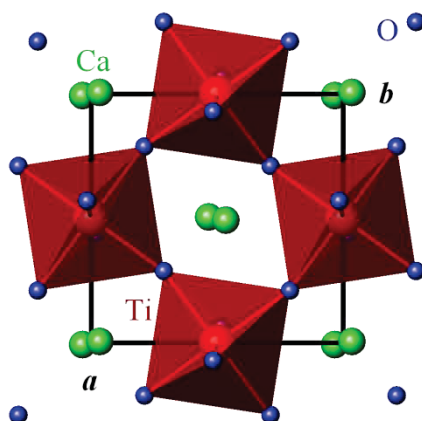


Figura 1.15: Representación de la estructura ortorrómbica del CaTiO_3 .⁴⁸

En compuestos como el BaTiO_3 o PbTiO_3 , donde el catión A tiene un gran tamaño ($r_{\text{Pb}^{2+}_{\text{XII}}} = 1.49 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ba}^{2+}_{\text{XII}}} = 1.61 \text{ \AA}$) se produce un desplazamiento de los cationes A y B con respecto a sus posiciones ideales, estabilizándose una estructura tetragonal a temperatura ambiente (Figura 1.16).

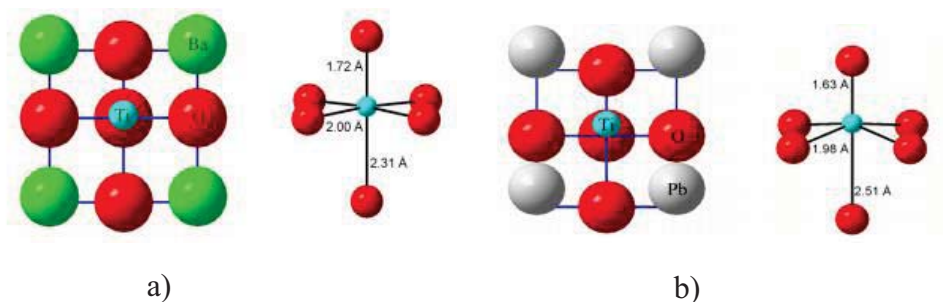


Figura 1.16: a) BaTiO₃ tetragonal, el Ti y Ba se desplazan del centro del octaedro 0.30 Å en la estructura perovskita b) PbTiO₃ tetragonal, los Ti y Pb están desplazados 0.44 Å.

En algunas perovskitas, la distorsión estructural proviene de una distorsión del tipo Jahn–Teller. Mediante este efecto se rompe la degeneración de los orbitales *eg* y *tg* de los cationes situados en los sitios B, disminuyendo la energía de la red. La estabilización energética que supone este efecto, da lugar a la distorsión del octaedro, mediante la elongación y la compresión de los enlaces. Esto ocurre por ejemplo en el REMnO₃ (RE = La, Pr o Nd) donde los electrones 3d⁴ del Mn³⁺ se sitúan de forma que tres electrones estarán en los orbitales *tg* y un electrón en los orbitales *eg*. El número impar de electrones en los orbitales *eg* provocan una elongación de los octaedros MnO₆, los cuales se acomodan en la estructura dando lugar en estos compuestos a una estructura ortorrómbica.⁴⁹

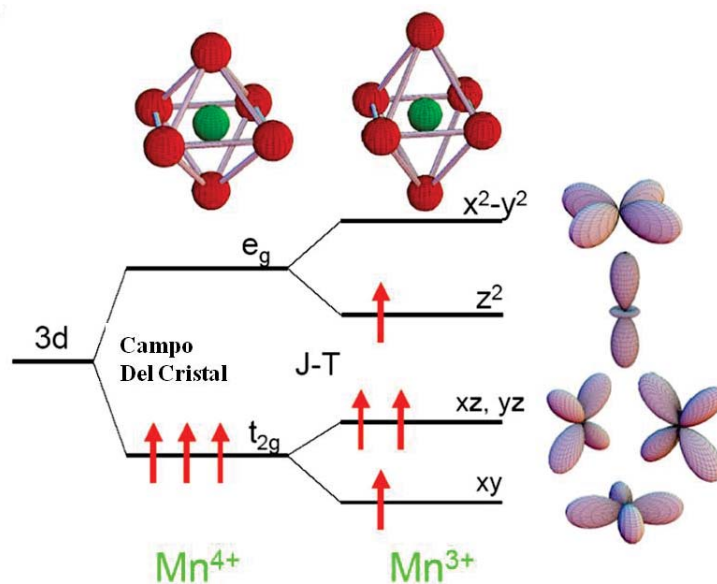


Figura 1.17: Representación del desdoblamiento de orbitales debidos al campo del cristal para el ión Mn⁴⁺ y para el ión Mn³⁺ en el cual ocurre el efecto J–T (Jahn-Teller) y provoca un alargamiento de los octaedros MnO₆.

1.2.2. Perovskitas como Electrocerámicas para Tecnologías de la Información

1.2.2.1. Óxidos Mixtos

En los óxidos con estructura tipo perovskita, además del desplazamiento que se ha visto anteriormente de los átomos A y B del centro del poliedro, donde idealmente deberían situarse, se observa también un desplazamiento de las cargas en la estructura, dando lugar a una polarización eléctrica como ocurre en el caso del BaTiO₃, la electrocerámica de uso comercial mejor conocida.

El BaTiO₃ es un dieléctrico excelente, además de tener propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas a temperatura ambiente, con una temperatura de Curie de $T_C = 130\text{ °C}$; se prepara fácilmente en forma de cerámica policristalina. Debido a su alta constante dieléctrica y bajas pérdidas, se usa en aplicaciones como capacitores y capacitores multicapa.

El BaTiO₃ a alta temperatura tiene una estructura cúbica con grupo espacial $Pm-3m$; a 393 K ocurre una transformación de fase cúbica a ferroeléctrica tetragonal, con grupo espacial $P4mm$ (G.E.: 99), ya que ocurre un desplazamiento relativo de las subredes de oxígeno y titanio, tal como se mostraba en la Figura 1.16, por lo que, a temperatura ambiente, el material posee un momento dipolar paralelo a uno de los ejes cúbicos y una distorsión tetragonal de la celda unidad. Esta fase es estable hasta 278 K, donde ocurre una segunda transformación a una fase ortorrómbica $Amm2$ (G.E: 38) y, finalmente, a 183 K el material sufre una última transición de fase a una estructura romboédrica, $R3m$ (G.E: 160). Cada transición se acompaña de pequeños desplazamientos de los cationes Ti, en relación con la posición de los oxígenos, resultando una deformación macroscópica (Figura 1.18). En las sucesivas transiciones a fases ferroeléctricas de distinta simetría, los ejes polares se sitúan en las direcciones donde se dan los desplazamientos atómicos, respecto a la estructura cúbica ideal. Las polarizaciones obtenidas para las fases romboédrica, ortorrómbica y tetragonal son, respectivamente, 33, 36 y 27 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$.

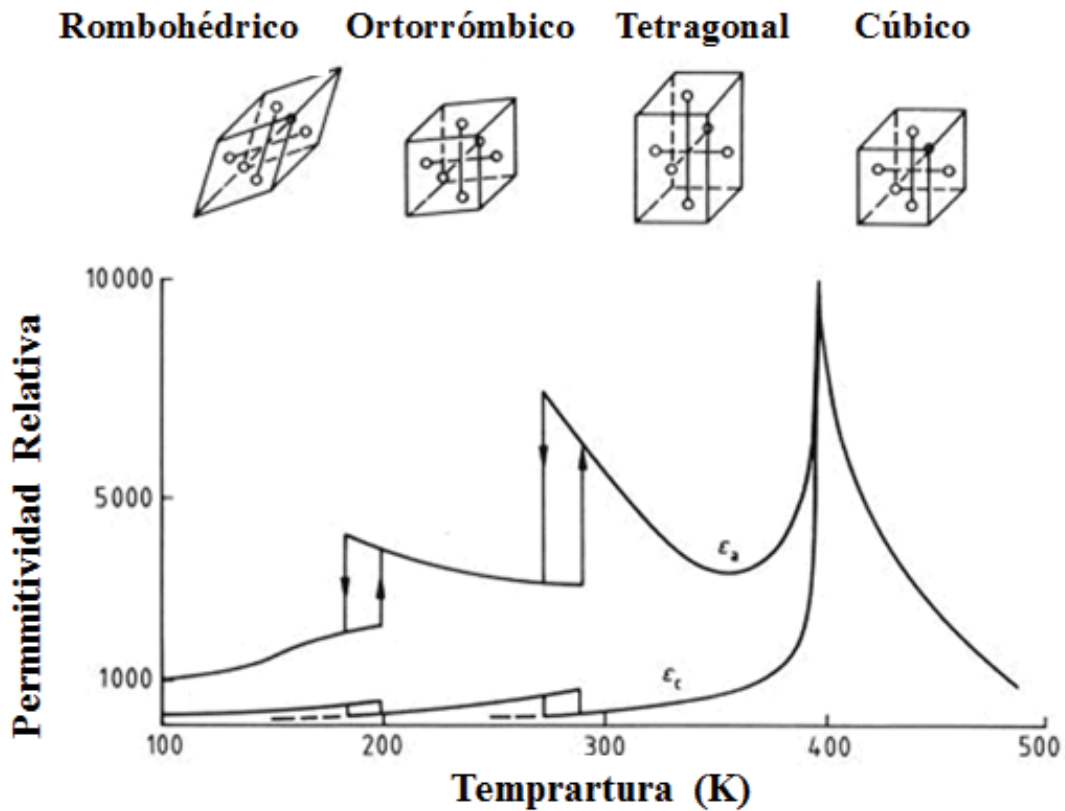


Figura 1.18: Distorsiones de red y dependencia de la temperatura de la permitividad relativa del BaTiO_3 . Los valores numéricos en todas las fases son para las orientaciones paralela (ϵ_c) y perpendicular (ϵ_a) al eje tetragonal. En las dos fases de baja temperatura, son sólo estimaciones aproximadas, ya que en esos casos el cristal tiene diferentes ejes principales del tensor dieléctrico, y en general no existe un único estado dominio.⁵⁰

Tras su descubrimiento, se estudiaron numerosas variaciones catiónicas con el fin de mejorar sus propiedades y de esta forma se obtuvo el PbTiO_3 , mediante la sustitución de Ba por Pb en el sitio A, el cual presenta una transición del estado paraeléctrico al ferroeléctrico, con una estructura tetragonal $P4mm$, alrededor de $490\text{ }^\circ\text{C}$ y una polarización a temperatura ambiente de $75\ \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. Las diferencias encontradas se atribuyen, principalmente, a un aumento de la distorsión tetragonal $c/a = 1.064$, mientras que c/a del BaTiO_3 es de 1.01, debido a un mayor desplazamiento del Pb y Ti del poliedro de coordinación y haciendo que aparezca un momento dipolar eléctrico mayor en el eje polar $[001]$.⁵⁰

Por otro lado, el BiFeO_3 es el material multiferroico que ha despertado mayor interés hasta el momento, ya que es quizás el único que es ferroeléctrico (ferroelástico) y antiferromagnético a temperatura ambiente y, por tanto, presenta un alto interés desde

el punto de vista de su funcionalidad. La estructura cristalina que presenta el BiFeO_3 es una distorsión romboédrica de la perovskita ideal, con grupo espacial $R3c$ (G.E: 161), con unos parámetros de red romboédricos $a_R = 3.96 \text{ \AA}$ y $\alpha_R = 89.47^\circ$, y unos parámetros correspondientes a la celda hexagonal $a_H = 5.5876 \text{ \AA}$ y $c_H = 13.867 \text{ \AA}$ a temperatura ambiente^{14,51} (Figura 1.19).

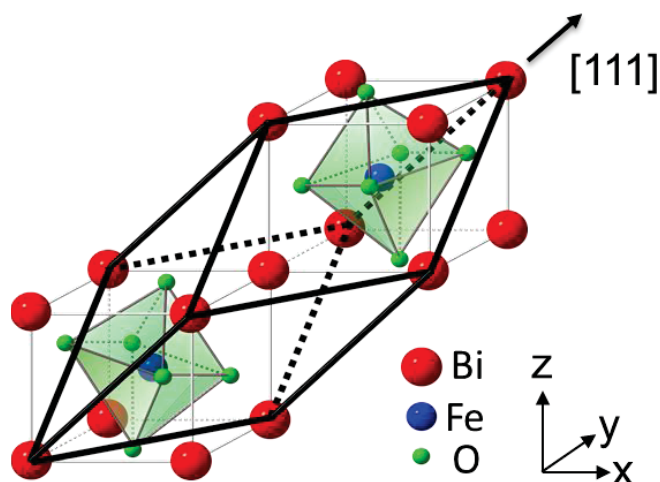


Figura 1.19: Representación de la celda para el BiFeO_3 en el sistema romboédrico.

El desplazamiento del Bi respecto al Fe en la estructura, da como resultado una polarización espontánea a lo largo del eje c en la dirección $[111]$ que es superior a $100 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, medido en láminas epitaxiales a temperatura ambiente.¹⁰ El material presenta una alta temperatura de Curie ferroeléctrica ($T_C \sim 830 \text{ }^\circ\text{C}$) y un orden antiferromagnético tipo G, con una alta temperatura de Néel ($T_N = 643 \text{ K}$).

El compuesto BiFeO_3 es un multiferroico tipo I, donde la ferroelectricidad se da gracias a la estereoactividad del Bi^{3+} y el magnetismo se atribuye a la presencia de iones Fe^{3+} . El acoplamiento entre la ferroelectricidad y el magnetismo es débil, puesto que los órdenes ferroicos tienen su origen en distintos sitios de la estructuras, lo que es acorde con la gran diferencia encontrada en las temperaturas de orden de estos parámetros. Estudios teóricos sugieren que existe cierto acoplamiento magnetoeléctrico entre la ferroelectricidad y el ferromagnetismo débil debido a interacciones del tipo Dzyaloshinskii–Moriya (DMI), producidas por la configuración no colinear frustrada de los espines en la estructura magnética.⁵²

Sin embargo, varios inconvenientes de este material hacen que, a día de hoy, sea difícil su incorporación en dispositivos multiferroicos de última generación. Uno de los problemas que presenta el BiFeO_3 es la alta conductividad en policristales, lo que impide su polarización a saturación, obteniéndose tan solo valores en torno a $3 - 6 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, extremadamente bajos teniendo en cuenta que la polarización esperada del material, de acuerdo con sus parámetros estructurales, es de $95 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$.¹² Estos valores se atribuyen principalmente a la aparición de defectos y de fases secundarias, entre las que las más comunes suelen ser la $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (silenita) y la $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (mullita). Estas fases aparecen como resultado de que un ión de una impureza pueda incorporarse a la fase BiFeO_3 , generando un exceso de iones Bi-Fe, alterando la composición de equilibrio.⁵³

El acoplamiento magnetoeléctrico y la débil componente magnética del material, están bloqueados debido a que los momentos de espín de los cationes Fe^{3+} se encuentran ordenados, adoptando una configuración en espiral de 62 nm de longitud (Figura 1.20). Se han realizado numerosos estudios con el fin de obtener una magnetización neta, mediante la sustitución por otros iones de elementos de transición en la posición B, como Sc, Ti, V, Mn, Co, Ni, Zr, Nb o Mo, consiguiéndose, en la mayoría de los casos, una disminución de la conductividad y un aumento significativo del momento magnético, debido a un aumento de la distorsión estructural.¹² Además, la preparación de soluciones sólidas mejora la estabilidad del material.⁵⁴

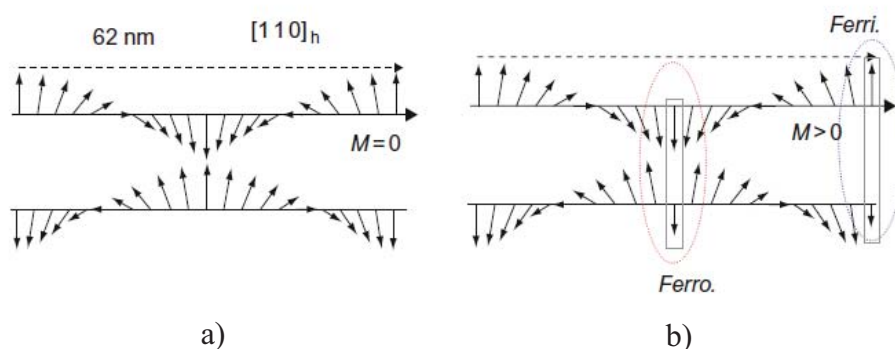


Figura 1.20: Interacción entre espines de dos hélices del BiFeO_3 : a) antiferromagnética, $M=0$ b) ferri y ferro magnética, $M \neq 0$.

El BiMnO_3 es otro óxido ampliamente estudiado, debido a que es el único material que presenta un verdadero ferromagnetismo, aunque por debajo de 105 K, debido a que

la distorsión de la estructura permite una interacción de supercanje $Mn^{3+}-O-Mn^{3+}$, se obtiene un valor de la magnetización de $3.6 \mu B$ por fórmula unidad en muestras policristalinas.⁵² No obstante, existe cierta controversia en cuanto a la ferroelectricidad de este sistema, ya que presenta una elevada conductividad que dificulta la caracterización de las mismas. En principio, cabría esperar que se tratara de un multiferroico tipo I, con aparición de ferroelectricidad debida al par electrónico estereoactivo $6s^2$ del Bi^{3+} , al igual que ocurre en el $BiFeO_3$. En algunas publicaciones se describe la fase como ferroeléctrica, con una posible T_C de $227 \text{ }^\circ C$ o $497 \text{ }^\circ C$, donde incluso en una de ellas se menciona un comportamiento tipo relaxor, mientras que otras demuestran la ausencia de ferroelectricidad en cerámicas hasta temperaturas de $80 K$.^{55,56,57} El $BiMnO_3$ estequiométrico presenta, a temperatura ambiente, una estructura monoclinica con grupo espacial centrosimétrico $C2/c$ (G.E: 15). Sin embargo, en la literatura se describen variedad de distorsiones y propiedades, las cuales principalmente se atribuyen a la no estequiometría del material, haciendo que sea más correcta la formulación de este compuesto, tal y como propone A. A. Belik *et al.*,⁵⁷ es decir, $BiMnO_{3\pm\delta}$, donde δ hace referencia a la no estequiometría del compuesto. En todos los casos de no estequiometría del $BiMnO_3$, se ha encontrado manganeso con valencia mixta (Mn^{3+}/Mn^{4+}); valores negativos de δ indican la presencia de vacantes de oxígeno, mientras que, valores positivos que indicarían un exceso de oxígeno, lo que realmente revelan es la presencia de vacantes de Bi^{3+} .

Por la gran diferencia entre las propiedades encontradas, una síntesis controlada resulta ser clave para la obtención de un material funcional, con las propiedades adecuadas. En la literatura aparecen descritas varias fases con formulación entre $BiMnO_{2.84}$ y $BiMnO_{3.25}$. La Tabla 1.2 resume las diferentes simetrías y propiedades magnéticas encontradas para las composiciones de $BiMnO_3$ con hiperestequiometría de oxígeno. Por otro lado, hasta el momento no existe consenso sobre la estructura y/o propiedades que presentan las fases deficientes en oxígeno.

Inicialmente, este óxido se ha podido sintetizar a altas presiones ($> 3 \text{ GPa}$) y temperaturas, a un elevado coste, obteniéndose poco producto y poco control del tamaño de grano. Sin embargo, recientemente se ha comprobado su posible síntesis mediante mecano-síntesis y procesado mediante “spark plasma synthesis” (SPS), métodos en los que se entrará en detalle en el siguiente apartado, pudiendo obtener un

mayor control del tamaño de grano y una alta calidad de las cerámicas, lo que permite su caracterización eléctrica. Otra desventaja de este compuesto, a parte de las dificultades encontradas en el control de la estequiometría, es que se descompone a temperaturas superiores a 497 °C.

Tabla 1.2: Relación de propiedades magnéticas en función del valor de δ del compuesto $\text{BiMnO}_{3\pm\delta}$.⁵⁷

δ	Fase	Orden Magnético	T de Orden (K)
0	$C2/c$	Ferromagnético	102
0.02	$C2/c$	Ferromagnético	84
0.03	$C2/c$	Ferromagnético	82
0.04	$C2/c$	Ferromagnético	80
0.06	$P2_1/c$	Ferromagnético	71
0.08	$P2_1/c$	Ferromagnético	68
0.10	$P2_1/c + Pnma$	Ferromagnético	60 (Para la fase $Pnma$)
0.12	$P2_1/c + Pnma$	Ferromagnético	58 (Para la fase $Pnma$)
0.14	$Pnma$	Vidrio de Espín	27

Por todo ello, con el fin de mejorar las propiedades de este óxido, al igual que ocurría con el BiFeO_3 , existen varios estudios sobre la formación de soluciones sólidas con otros óxidos, las cuales pueden permitir aumentar su estabilidad.

1.2.2.2. Soluciones Sólidas

Las soluciones sólidas abrieron nuevos frentes de investigación en la química de compuestos con estructura tipo perovskita, motivados por diferentes intereses. Uno de ellos es la posibilidad de aunar varias propiedades en una misma fase, aprovechando las diferentes características que muestran soluto y solvente como fases aisladas. Con esta línea de investigación, han surgido nuevas posibilidades en el campo de las aplicaciones electrónicas y ha sido necesaria la creación de nuevas teorías y parámetros que

describan los fenómenos de suma de propiedades y el acoplo entre las mismas. Éste, entre otros muchos, es el caso del sistema objeto de estudio en esta tesis.

La solución sólida con más repercusión tecnológica y más estudiada hasta el momento es el PZT. El PbZrO_3 es un antiferroeléctrico, en el cual, al añadir pequeñas cantidades de Ti, se induce una distorsión romboédrica y pasan a formarse dos fases ferroeléctricas. Existe una región en la cual coexiste una fase tetragonal y romboédrica, la cual se denomina frontera de fase morfotrópica (MPB) y en inglés “morphotropic phase boundary”, donde las propiedades piezoeléctricas se favorecen y el campo eléctrico facilita la transición de una fase tetragonal a la fase romboédrica con una importante deformación del material.

Se ha propuesto la existencia de una fase monoclinica en la región de MPB que explicaría el paso de la fase romboédrica a la tetragonal y que ha sido confirmada por estudios teóricos. Esta fase monoclinica es muy común en perovskitas con plomo.⁵⁸ La solución sólida PZT presenta un ordenamiento a larga distancia convirtiendo el material en relaxor, en vez de ferroeléctrico puro. Sin embargo, la complejidad estructural de la solución sólida hace que los estudios para intentar explicar el aumento del efecto piezoeléctrico, a determinadas composiciones, continúen proponiendo nuevos diagramas de fases.⁵⁹ Con el fin de mejorar sus propiedades se propusieron diversas sustituciones de los cationes *A*, *B* o ambos, dando lugar a otras soluciones sólidas muy estudiadas como PMN o $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PZN).

Sin embargo, en la búsqueda de materiales multiferroicos, se propuso como objetivo primordial la mejora de las propiedades del BiFeO_3 , con el fin de disminuir las corrientes de fuga, aumentar su estabilidad y mejorar sus propiedades magnetoeléctricas, rompiendo su configuración magnética en espiral.

Una de las soluciones sólidas más estudiadas con esta finalidad, es la que forman el BiFeO_3 con el PbTiO_3 . En esta solución sólida, con fórmula general $x\text{BiFeO}_3 - (1-x)\text{PbTiO}_3$, los dos cationes (Bi^{3+} y Pb^{2+}), con pares electrónicos esteroactivos $6s^2$, se sitúan en la posición *A*, mientras que el Fe^{3+} y Ti^{4+} ocupan la posición *B*; de esta manera es posible estabilizar la estructura, manteniendo las propiedades ferroeléctricas, además de conseguir la supresión de la estructura magnética en forma de hélice, lo que hace que aparezca una ligera magnetización neta en el material.⁶⁰

El diagrama de fases para esta solución sólida, da lugar a varias controversias: en la zona rica en BiFeO_3 , la fase que aparece es romboédrica $R3c$, análoga al BiFeO_3 , mientras que en zonas cercanas al PbTiO_3 , aparece una fase tetragonal. Al igual que ocurría en el PZT, existe una región de coexistencia de fases, sin embargo, las fases presentes en ella, así como el rango de coexistencia de las mismas es objeto de discusión. Dependiendo de los autores, se establece una región MPB alrededor de la composición con $x = 0.7$,⁶¹ o en un rango de composiciones entre $x = 0.8$ y $x = 0.6$.^{62,63} Estas discrepancias, que parecen ser debidas a que las diferentes condiciones de síntesis y/o procesado, así como la historia térmica de la muestra, hacen que el rango de composiciones propuesto, en el cual coexisten las fases varíe.⁶⁴ Respecto a la estructura, en la región MPB existen estudios que sugieren que se obtiene una coexistencia de fases monoclinica, con grupo espacial Cc y tetragonal $P4mm$,⁶⁵ como se ha descrito para otras soluciones sólidas ferroeléctricas con plomo, tales como el $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT), $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PZNPT) y $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMNPT). Sin embargo, otros autores ponen de manifiesto su desacuerdo, proponiendo en la región MPB la coexistencia de fases romboédrica y tetragonal.⁶⁶ Otro fenómeno interesante en esta región es que se produce una tetragonalidad gigante, del orden de tres veces la del PbTiO_3 ($c/a = 1.18$, para $x = 0.31$)⁶⁷, en coexistencia con la otra fase ($R3c$ ó Cc), lo que dificulta la preparación de cerámicas de alta calidad para su caracterización ferroeléctrica, además de persistir el problema de su alta conductividad. Se ha reportado la posibilidad de obtención de cerámicas de la calidad necesaria para su caracterización eléctrica, gracias a la utilización de la mecano-síntesis, como método alternativo para la obtención de polvos nanocristalinos de fases únicas, sin reacciones secundarias, seguido de un procesado mediante prensado uniaxial en caliente, en inglés “hot pressing” (HP). Hasta el momento, la caracterización eléctrica se ha centrado en composiciones con $x = 0.7$, donde se obtiene una temperatura de Curie ferroeléctrica de $650\text{ }^\circ\text{C}$ y un ciclo ferroeléctrico que muestra unas paredes de dominio ancladas, lo que impide la conmutación de la polarización (Figura 1.21a).⁶² Estudios posteriores para $x=0.675$ establecen una $T_C = 642\text{ }^\circ\text{C}$ y una gran polarización remanente que llega hasta $62\text{ }\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$.⁶⁸ En este último artículo se propone la utilización de un quenching, es decir, un enfriamiento rápido de la muestra calentada a temperaturas mayores que su T_C , como una solución al problema del anclaje de las paredes de dominio (Figura 1.21b).

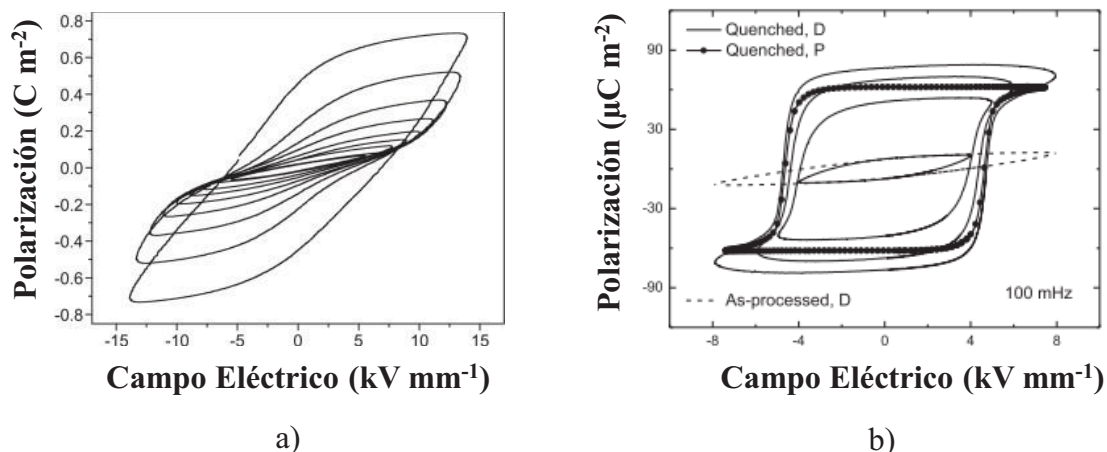


Figura 1.21: Ciclos ferroeléctricos para a) $0.7\text{BiFeO}_3-0.3\text{PbTiO}_3$.⁶² b) $0.675\text{BiFeO}_3-0.325\text{PbTiO}_3$.⁶⁸

Respecto de sus propiedades magnéticas, la coexistencia de fases hace que la temperatura de Néel del antiferromagnetismo tipo G dependa de la estructura de las mismas. La T_N para la fase tetragonal se sitúa alrededor de ~ 210 K mientras que el material continúa presentando un comportamiento antiferromagnético hasta una temperatura mayor que la temperatura ambiente (~ 473 K) debido a la fase monoclinica/romboédrica. Entre las dos temperaturas de Néel, se describe una reorientación de espín entre los dos estados del tipo G antiferromagnético.⁶⁹

En el caso del BiMnO_3 , también se ha estudiado la solución sólida $x\text{BiMnO}_3-(1-x)\text{PbTiO}_3$, pero en menor medida. En la región rica en PbTiO_3 se obtiene una fase tetragonal $P4mm$, mientras que en composiciones con $x > 0.5$, gracias a la técnica de precesión electrónica, se ha podido realizar la determinación estructural de una fase pseudocúbica, observándose que se trata en realidad de una fase ortorrómbica, $Pnma$, isoestructural con las fases $\text{BiMnO}_{3+\delta}$ con mayor contenido en oxígeno, estable a alta temperatura.⁷⁰ En esta solución sólida existe también una región MPB de coexistencia de fases, situada alrededor del $x = 0.4$, la cual separa dichas fases; sin embargo existe cierta dificultad en la elucidación de la fase pseudocúbica que coexiste con la tetragonal, puesto que se trata de una fase cúbica con una ligera distorsión, que de momento no se ha conseguido discernir a qué tipo corresponde.⁷¹

Pocos estudios se han dedicado a las propiedades magnéticas y eléctricas de esta solución sólida, debido a la alta conductividad proveniente de mecanismos de “electron hopping” entre los cationes $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, los cuales tienen energías de activación de

varias decenas de eV y mecanismos de conducción de vacantes de oxígeno.⁷² No obstante, mediante DMA (Dinamical Mechanic Analysis), se ha conseguido caracterizar el comportamiento ferroeléctrico de la solución sólida hasta $x = 0.4$, puesto que, como se ha mencionado anteriormente, la ferroelectricidad en las perovskitas está relacionada con una distorsión de la red cristalina y por ello todos los materiales con estructura tipo perovskita que sean ferroeléctricos, también serán ferroelásticos, por lo que un cambio de fase ferroeléctrica a paraeléctrica se verá reflejado en la medida del módulo de Young.⁵⁴ Respecto a sus propiedades magnéticas, está descrito que a medida que se va incorporando manganeso al PbTiO_3 comienza a aparecer una cierta magnetización, ya manifiesta para $x = 0.2$, que va incrementándose con dicha incorporación, presentando un comportamiento descrito como antiferromagnético cantedo, con una baja temperatura de orden antiferromagnético ~ 11 K. Éste puede deberse a interacciones de supercanje entre cationes Mn^{3+} , mediados por el oxígeno, formando una red magnética que se diluye al incorporar los cationes no magnéticos Pb^{2+} y Ti^{4+} , hasta finalmente $x = 1$, donde se encuentra el comportamiento ferromagnético descrito para BiMnO_3 con una estructura monoclinica (Figura 1.22).⁷⁰

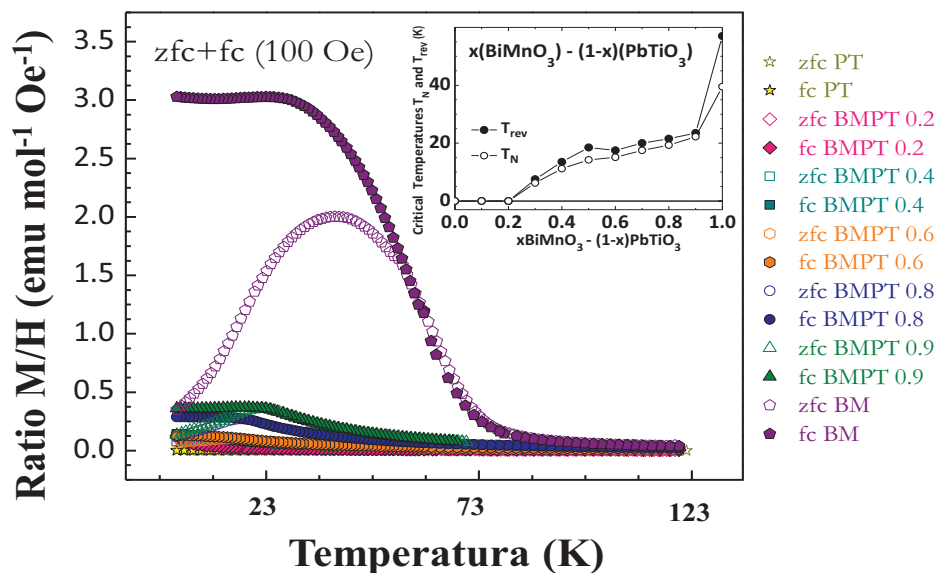


Figura 1.22: Magnetizaciones en zero field cooling (ZFC) y field-cooling (FC) de diferentes composiciones pertenecientes a la solución sólida $x \text{BiMnO}_3 - (1-x) \text{PbTiO}_3$ obtenidas mediante el método mecanoquímico.⁷⁰

Existen varios trabajos conducentes a la preparación de la solución sólida entre BiMnO_3 y BiFeO_3 , con fórmula $x\text{BiMnO}_3 - (1-x)\text{BiFeO}_3$, donde el Mn^{3+} tiene tendencia

a crear acoplamientos ferromagnéticos como ocurre en el BiMnO_3 . En las muestras sintetizadas a $870\text{ }^\circ\text{C}$ y a presión ambiente, la solubilidad del BiFeO_3 se limita a $x = 0.3$, pudiendo obtenerse hiperestequiometría de oxígeno.⁷³ La estructura romboédrica del BiFeO_3 , con grupo espacial $R3c$, se mantiene hasta el límite de solubilidad romboédrica. Sin embargo, realizando una síntesis a altas presiones es posible obtener la solución sólida para todo el rango de composiciones donde, además, la cantidad de oxígeno puede estabilizarse obteniendo nuevas estructuras. Por ejemplo, para valores de x entre 0.2 y 0.6, se obtiene una estructura ortorrómbica, la cual es una superestructura derivada de la estructura cúbica de la perovskita, con parámetros de red $\sqrt{2}a_p \times 4a_p \times 2\sqrt{2}a_p$ (a_p es el parámetro de red de la perovskita cúbica), del tipo PbZrO_3 y una estructura con simetría $C2/c$ para $0.6 \leq x \leq 1$. El diagrama de fases obtenido mediante la síntesis de la solución sólida a 3 GPa y $1000\text{ }^\circ\text{C}$, publicado por Azuma *et al.*, se muestra en la Figura 1.23.⁷⁴

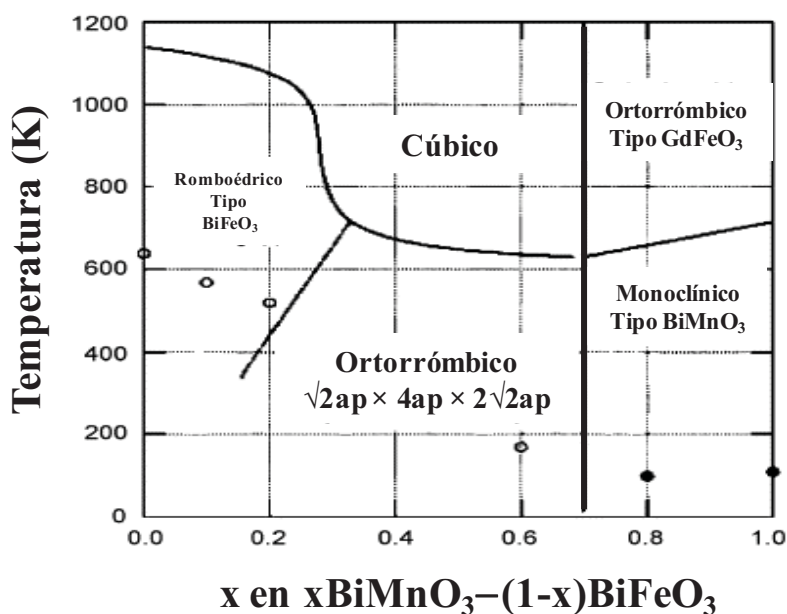


Figura 1.23: Diagrama de fase para el sistema $x\text{BiMnO}_3-(1-x)\text{BiFeO}_3$; círculos vacíos para compuestos antiferromagnéticos T_N y círculos llenos para los ferromagnéticos T_C .⁷⁴

El paso de una estructura romboédrica ferroeléctrica, a esta nueva superestructura ortorrómbica, induce una pequeña magnetización neta, a la vez que lo convierte en un antiferroeléctrico, cancelando la polarización eléctrica, por lo que deja de ser atractivo en términos de multiferroicidad. A pesar de esto, presenta otras propiedades interesantes, como una magnetización inversa en la fase de alta presión obtenida para el

$0.5\text{BiMnO}_3 - 0.5\text{BiFeO}_3$ y para la fase $0.25\text{BiMnO}_3 - 0.75\text{BiFeO}_3$, lo que significa que la orientación de la magnetización en el material es contraria al campo aplicado.^{75,76} Sin embargo, la presencia de fases secundarias provoca una gran desventaja para la correcta medición de sus propiedades, por lo que se están investigando nuevas rutas de síntesis.

1.3. Métodos no Convencionales de Síntesis y Procesado

1.3.1. Métodos Avanzados de Síntesis

El comportamiento físico de los materiales se encuentra descrito por una gran variedad de propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas y térmicas, que vienen determinadas, entre otras, por su estructura cristalina y orden atómico. Estas propiedades físicas pueden ser modificadas cambiando el orden a corto y medio alcance de los átomos, introduciendo imperfecciones en la estructura atómica, variando el tamaño de grano, modificando la microestructura, etc. Por ello, son también función del proceso de elaboración y de su composición, las cuales pueden ser modificadas para alcanzar unas determinadas propiedades físicas finales.

El descubrimiento de óxidos multiferroicos tipo I, así como el desarrollo de nuevos métodos de síntesis en los últimos años, se han ido abordando de forma simultánea, ya que existen muchos problemas para su preparación por métodos convencionales, ya sea por el método cerámico clásico, sol-gel u otros. El método cerámico clásico requiere tratamientos de varios días a temperaturas, como mínimo de 850 °C, obteniéndose un gran crecimiento de los cristalitos, lo cual dificulta su posterior procesado.⁷⁷ Por otro lado, alternativas como la utilización de métodos de coprecipitación⁷⁸ o sol-gel⁷⁹, que tienen la ventaja de requerir temperaturas más bajas de síntesis, como mínimo de 550 °C, y además permitir el control del tamaño de partícula de los precursores, sin embargo necesitan reactivos caros y de difícil manipulación que, en ocasiones, conducen a reacciones no químicamente limpias.⁸⁰

La mayor parte de los materiales multiferroicos que no se pueden sintetizar por métodos convencionales suelen ser óxidos con estructura tipo perovskita que contienen bismuto,⁸¹ o perovskitas ortorrómbicas con fórmula RMnO_3 , para ciertas tierras raras.⁸² Esto se debe a que estos compuestos presentan factores de tolerancia muy bajos, y por tanto, baja estabilidad estructural debido al pequeño radio iónico del catión A^{3+} (coordinación cubo-octaédrica - $r_{\text{A}^{3+}}^{\text{XII}} < 1.34 \text{ \AA}$). Por ello, para la mayoría de estas síntesis, es necesario utilizar altas presiones ($\geq 5 \text{ GPa}$) y altas temperaturas, lo que conlleva que no sea una síntesis rentable de cara a sus futuras aplicaciones, además de la imposibilidad de obtención de gran cantidad de producto por cada síntesis realizada, así

como la dificultad de control del tamaño de partícula en el procesado de cerámicas, impidiendo una caracterización completa de sus propiedades.

Por todo esto, en los últimos años se han propuesto para la síntesis de estos materiales y de sus soluciones sólidas, principalmente dos rutas no convencionales: el método de vía húmeda, denominado de la n-butilamina y los métodos mecanoquímicos, que permiten la obtención de precursores nanocristalinos e, incluso, mejorar las propiedades de estos materiales funcionales.⁸³

El método de la n-butilamina consiste en la preparación de precursores altamente reactivos, con la composición deseada, mediante la precipitación controlada en medio básico (n-butilamina), desde una disolución y suspensión poliatómica en agua. Este precursor presenta muy alta reactividad y muy pequeño tamaño de partícula. Mediante posteriores tratamientos térmicos a temperaturas moderadas, se obtienen las fases deseadas, con estricto control de la estequiometría. Además, el pequeño tamaño de partícula del precursor facilita el procesado posterior de los materiales y la obtención de cerámicas con elevada densidad. El método ha resultado satisfactorio en la síntesis, de $x\text{BiMnO}_3-(1-x)\text{PbTiO}_3$,⁵⁴ óxidos tipo perovskita en capas con propiedades ferroeléctricas,⁸⁴ así como para otro tipo de estructuras, como las espinelas, con diversas aplicaciones como catalizadores, transistores, materiales para cátodo en baterías de litio y, en general, para la obtención de ferritas de zinc con alto valor añadido.⁸⁵

La otra alternativa propuesta con mayor aceptación para la síntesis de estos nuevos materiales multiferroicos, son los métodos mecanoquímicos, en particular la mecano-síntesis inducida por molienda energética, que en inglés se denomina “High Energy-Ball Milling” (HEBM), la cual permite la preparación de óxidos homogéneos, muy reactivos y nanocristalinos, lo cual abre la posibilidad de procesar cerámicas a diferentes escalas: micro- submicro- o nanoestructuradas.⁸⁶ La utilización de este método supone una gran cantidad de ventajas, como: la posibilidad de estabilizar fases, que por otros métodos resultan ser metaestables, un mayor control estequiométrico, la reducción de gasto energético puesto que se lleva a cabo a temperatura ambiente; además, este método no requiere de equipos especialmente costosos, es fácilmente escalable a nivel industrial y no se producen productos de desecho ni se utilizan disolventes contaminantes.⁸⁷

La mecano-síntesis, inicialmente se desarrolló para la preparación de aleaciones metálicas y posteriormente se extrapoló a la síntesis de óxidos metaestables o con propiedades optimizadas para diversos fines, entre ellos cerámicas ferro-piezoeléctricas con plomo, con PMN y PZT o incluso perovskitas en capas,⁸⁸ obteniéndose el compuesto deseado sin fases secundarias y propiedades mejoradas. Recientemente también se ha conseguido la preparación de multiferroicos tales como BiMnO_3 ,⁵⁶ BiFeO_3 ,⁸⁹ soluciones sólidas basadas en ellos,^{61,70} obteniéndose fases únicas, libres de impurezas y con una considerable mejoría en sus propiedades, simplificándose, de esta manera, las condiciones de síntesis, con grandes reducciones de tiempo y temperatura de los tratamientos térmicos.

La activación mecanoquímica se basa en la molienda enérgica de los reactivos de partida, lo que ayuda a disminuir la energía necesaria para que se den determinados procesos de síntesis debido a la formación de un gran número de defectos. Además, engloba los procesos de acumulación de defectos, amorfización, formación de polimorfos metaestables y/o reacción mecanoquímica, los cuales ocurren durante la molienda.⁹⁰

Durante la molienda, las bolas se encuentran en un recipiente llamado jarro, junto con los reactivos que van a ser tratados mecanoquímicamente; el conjunto es sometido a un giro y traslación, que depende del molino mecánico utilizado, con una velocidad variable. La energía se transfiere a los reactivos por las colisiones con las bolas y la fricción con la superficie interior del recipiente y las bolas. En los primeros momentos del proceso de molienda, las partículas de los reactivos de partida se ven sometidas a grandes deformaciones, que en ocasiones superan la resistencia del material, provocando aumentos locales de la temperatura y fracturas de las partículas, lo que permite un constante intercambio de materia por renovación de la superficie de contacto; además, se produce una homogeneización de la mezcla de partida. Después de este proceso inicial, el estrés mecánico inducido a los reactivos hace que se desplacen algunos átomos de sus posiciones de equilibrio, formándose estados metaestables, seguidos de relajaciones que puede darse por diferentes vías. Una de las formas de relajación de las tensiones es mediante liberación de calor; al acumularse las deformaciones en una zona del cristal, éste se rompe dando lugar a una reducción del tamaño del cristal y a la formación de una nueva superficie de contacto, hasta que se

alcanza un valor mínimo, a partir del cual, si se suministra más energía, se puede llegar a conseguir la amorfización del cristal. En algunos casos, la acumulación de energía asociada al gran número de defectos lleva a la formación de un polimorfo metaestable, en lugar de originarse un amorfo. Otra forma de reducir las tensiones es alterando los enlaces químicos del sólido o mezcla de partida, produciéndose una reacción mecanoquímica.⁹⁰

Una vez obtenido el sólido mecanoactivado, éste puede dar lugar a la reacción química como resultado de tratamientos posteriores. Por tanto el objetivo de la molienda enérgica es el de facilitar la reacción química aumentando la reactividad de los componentes, así como mejorar la cinética del proceso, al incrementar la energía de los reactivos. Por otra parte, la energía suministrada durante la molienda puede ser suficiente para que se lleve a cabo una reacción química, lo que se denomina mecanosíntesis.⁹¹

El término de mecanosíntesis lo introdujo Wilhelm Ostwald⁹² quien consideró que existían diferentes métodos en los cuales la energía puede aportarse a un sistema para provocar cambios químicos, recientemente, la IUPAC define las reacciones mecanoquímicas como “reacciones químicas inducidas por la absorción directa de energía mecánica”.⁹³

Los mecanismos mediante los cuales se produce la mecanosíntesis son complejos y dependen, entre otros factores, de los reactivos de partida. Recientemente se ha publicado un estudio en el cual se propone el mecanismo para describir la mecanosíntesis del BiFeO_3 a partir de los óxidos de Bi_2O_3 y Fe_2O_3 ; este mecanismo implica una primera etapa de amorfización debida a la energía transferida por el choque de las bolas del molino, seguido de la difusión de Bi^{3+} a las partículas de Fe_2O_3 , en fase hematita, formándose una fase intermedia de silenita $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, la posterior amorfización de esta fase intermedia, para finalmente dar lugar a la formación de la perovskita BiFeO_3 deseada (Figura 1.24).⁹⁴

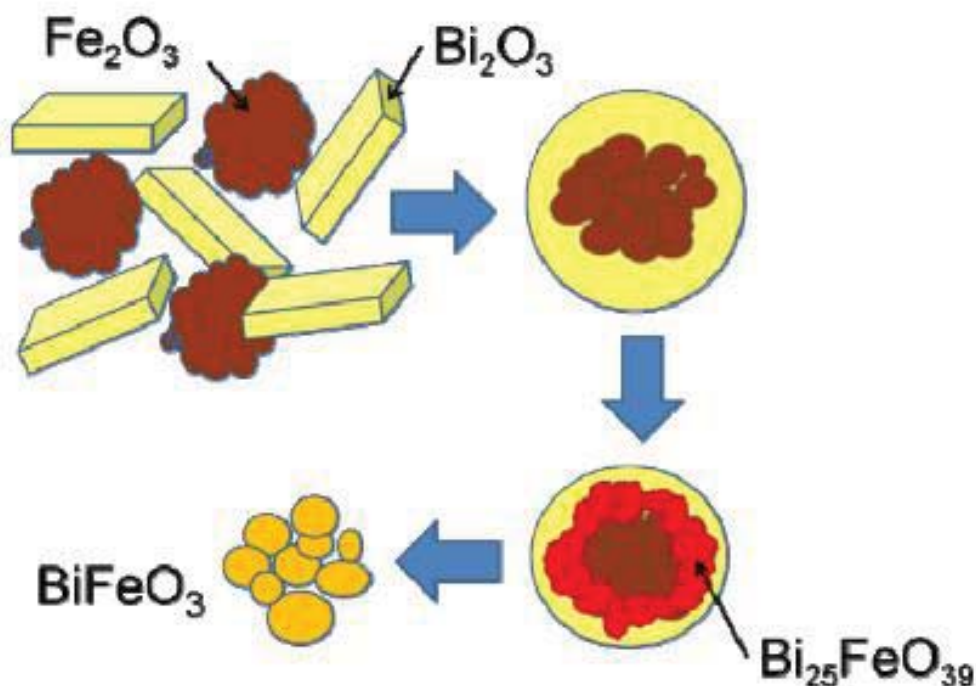


Figura 1.24: Diagrama esquemático del mecanismo de la reacción mecanoquímica del BiFeO_3 .⁹⁴

Existen otros parámetros que influyen en la activación mecanoquímica, algunos de los cuales se enumeran a continuación.⁹⁵

Tipo de molino: Los molinos para llevar a cabo las moliendas energéticas se pueden dividir en tres grupos, dependiendo de las características del movimiento que éstos inducen, aunque también existen molinos que combinan las características de varios.

- *Planetario:* Doble movimiento de giro, de rotación y translación. Este se utilizará en la síntesis de los materiales de este trabajo de tesis. En estos movimientos se produce la cesión de energía mecánica al material por los impactos de las bolas (presión) o por el efecto del rozamiento (cizalla).
- *Vibratorio:* Oscilación alternativa del jarro en torno a su posición de equilibrio por lo que se ejerce una presión constante sobre los reactivos.
- *Centrífugo:* Movimiento de rotación del plato del molino, manteniéndose el jarro sin rotación sobre sí mismo.
- *Atrición:* Movimiento rotacional de palas dentro de un jarro lleno de bolas.

La Figura 1.25 muestra fotografías de estos molinos aunque existen diversos modelos pertenecientes a distintas marcas comerciales.



a)



b)



c)



d)

Figura 1.25: Molino a) planetario, b) vibratorio, c) centrífugo, d) atrición.

Los materiales del jarro y de las bolas: Este punto es muy importante ya que estas piezas entran en contacto con los reactivos durante el tratamiento mecánico. La naturaleza de los materiales que comúnmente se utilizan es diversa, algunos ejemplos son: ágata, diversos aceros, carburo de wolframio etc. Las bolas deben ser más densas que los reactivos. En general, bolas grandes y de gran densidad dan mejores resultados, debido al mayor impacto y energía suministrada a los reactivos. La contaminación durante la molienda se puede evitar haciendo que los materiales utilizados para el recipiente y bolas sean los mismos que los materiales que van a ser molidos; sin

embargo, la mayor parte de las veces esto no es posible, por lo que debe utilizarse materiales duros e inertes.

Diámetro de las bolas: A mayor tamaño de las bolas, mayor será la energía suministrada a los reactivos en cada impacto, mientras que el uso de muchas bolas de tamaño pequeño hace que aumente la fricción. Para ambos casos hay un gran contacto entre bola y reactivos, lo que puede favorecer la contaminación. En la mayor parte de los casos se utiliza un mismo tamaño de bolas, aunque existen algunos estudios en los que se ha comprobado que la utilización de bolas de diferentes tamaños hace que se obtenga una mayor energía de colisión.

Relación masa de las bolas/reactivos: Existen estudios utilizando una gran cantidad de relaciones diferentes, desde 1:1 a 220:1. Es necesario que se utilicen varias bolas para que no se obtengan trayectorias definidas de éstas en el recipiente y que sus impactos sean en trayectorias aleatorias. Además, cuanto mayor sea esta relación, mayor será el número de colisiones entre bolas y reactivos, por lo que se necesitarán tiempos de molienda menores. Sin embargo, una relación grande favorece la contaminación, y el proceso de formación de polimorfos metaestables o, incluso, el de amorfización puede verse impedido.

La velocidad de la molienda: Por encima de un cierto valor crítico las bolas comienzan a chocar contra las paredes del recipiente y no contra el polvo; sin embargo, por debajo de este valor, cuanto mayor es la velocidad de molienda, se aumentará la intensidad de la misma y podrán alcanzarse temperaturas mayores, lo que puede influir en el proceso de activación, favoreciendo la difusión en el material, aunque también podría aumentar la contaminación.

El llenado del jarro: Es necesario tener espacio suficiente para que las bolas y los reactivos se muevan libremente en el recipiente durante la molienda. El llenado óptimo depende del molino; generalmente es necesario dejar alrededor de un 50 % vacío, pero en molinos de atrición este valor oscila entre 20 y 30 %.

La atmósfera de la molienda: Para minimizar y prevenir la oxidación y/o contaminación de los reactivos molidos, el proceso de molienda se suele realizar en atmósferas inertes, de argón o helio. Además, se pueden utilizar atmósferas variadas con

el fin de obtener reacciones particulares. Por ejemplo, se pueden usar atmósferas de nitrógeno o amoníaco para obtener nitratos, o hidrógeno para producir hidruros.

El tiempo de molienda: Según muchos investigadores, el tiempo de molienda es el parámetro de mayor importancia. El tiempo requerido varía dependiendo del molino utilizado, la velocidad de giro, la relación masa de las bolas/reactivos y la temperatura de la molienda. Debe escogerse ateniéndose a estos parámetros, además es particular para cada sistema. Por otra parte, es necesario tener en cuenta que si se utiliza un tiempo de molienda mayor del mínimo requerido, se obtendrá un mayor nivel de contaminación, pudiéndose llegar a formar fases secundarias.

Temperatura de la molienda: Durante la activación mecanoquímica se acumula mucha energía que puede desprenderse en forma de energía térmica, lo cual favorece la difusión, el intercambio de materia y las reacciones químicas, aunque también favorece la contaminación. La temperatura dependerá del material y tipo de mortero, así como de la naturaleza de los reactivos (Figura 1.26).

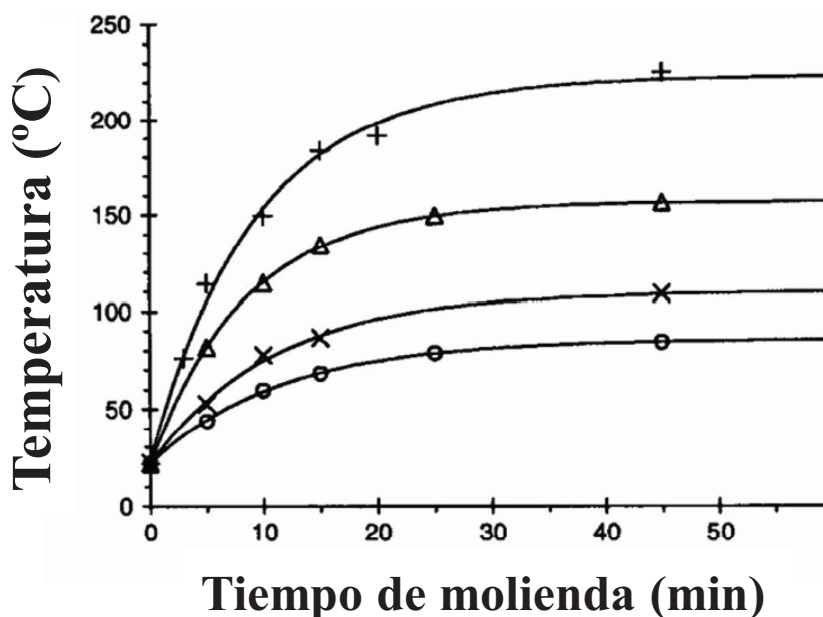


Figura 1.26: Temperatura alcanzada en un molino planetario tipo Fritsch P-5 sin reactivos en el jarro. Los símbolos (+) y (x) representan los datos usando un recipiente de 10cm de diámetro y 100 bolas, a velocidades de 280 rpm (+) y 200 rpm (x). Los símbolos (Δ) y (O) corresponden a un recipiente de 7.5 cm de diámetro y 50 bolas, a velocidades de 280 rpm (Δ) y 200 rpm (O).⁹⁶

Agentes controladores del proceso: Estos son compuestos generalmente orgánicos (lubricantes y surfactantes) que se pueden adicionar en moliendas de materiales dúctiles, como las aleaciones metálicas, y que sufren grandes deformaciones, pudiéndose producir soldaduras en frío y aglomeraciones. Los agentes controladores evitan estos procesos y mejoran su molienda.

Material de partida: La naturaleza de los reactivos a tratar también es un factor determinante en la molienda. Como se ha comentado antes, los materiales dúctiles suelen producir soldaduras en frío y aglomeraciones, mientras que para los sólidos inorgánicos se suelen obtener amorfos, fases metaestables y/o transformaciones polimórficas de un mismo sólido.

Por último, cabe destacar que la mecano-síntesis es un método de síntesis que favorece el posterior sinterizado de cerámicas, obteniéndose una densificación mayor que la que se obtendría a partir de las fases pulverulentas, obtenidas por otros métodos de síntesis. Esto se debe principalmente a dos cuestiones, a que durante la molienda se acumulan defectos los cuales favorecerán la densificación durante el procesado, ya que se facilita el transporte de materia y además, a la producción de polvos de tamaño nanométrico.⁹⁷

La mayoría de los polvos cerámicos nanocristalinos están formados por partículas nanométricas que tienden a agruparse y, dependiendo de la fuerza de unión entre ellas, se les denomina aglomerados o agregados, donde los agregados tienen una mayor fuerza de unión entre las partículas y menos porosidad entre los cristalitos nanométricos. La síntesis de polvos de tamaño nanométrico influirá en el posterior procesado de las cerámicas, puesto que las partículas pequeñas facilitan el conformado, reduciéndose la porosidad de la pastilla en verde (pastilla compactada a partir del polvo obtenido mediante la síntesis).⁹¹ Todo esto, además de ayudar a un crecimiento controlado del grano, hace muy propicio el uso de esta técnica como método de síntesis para los materiales objeto de esta tesis.

1.3.2. Método de Sinterizado Asistido por Presión y/o Corriente Eléctrica

La sinterización o procesado de cerámicas se define como el tratamiento térmico de un polvo o compacto, a temperatura inferior a la de fusión del principal constituyente, con el propósito de aumentar su resistencia, a través de la unión de las partículas.

Se pueden distinguir tres etapas por la que pasa el polvo aglomerado para la obtención de un material denso.⁹⁸

1) **Crecimiento de los cuellos de enlace:** Las partículas comienzan a unirse entre sí, mediante la formación de lo que se denomina cuellos. En este estado de la sinterización ocurre una disminución de energía libre superficial del sistema, pero no tiene lugar un crecimiento apreciable de los granos.

2) **Densificación y crecimiento de grano:** A medida que avanza la sinterización, los cuellos se engrosan creando una estructura tridimensional, observándose un crecimiento de los granos; las partículas tienden a redondear los espacios vacíos, formando una textura porosa. Macroscópicamente se obtiene una gran contracción de la muestra y una reducción de la porosidad abierta y, por ello, un aumento de la densidad aparente del material. Esta etapa intermedia se caracteriza por la presencia de canales de poros continuos debido a agrupaciones de tres partículas.

3) **Formación de poros cerrados:** La eliminación de los poros ocurrirá cuando estos colapsen unos con otros, reduciendo así la energía superficial; esto se favorece mediante el crecimiento controlado de grano.

Las propiedades de una cerámica están fuertemente influidas por sus características microestructurales, como: porosidad, tamaño de grano, morfología, defectos, etc. Por tanto, la etapa de sinterizado es muy importante para la respuesta final del material cerámico.

El método clásico de sinterización consta de dos pasos. El primero, el material de partida en forma de polvo, se compacta utilizando prensado, generalmente uniaxial, dando lugar a una pastilla denominada pastilla en verde. El segundo paso consiste en el calentamiento de esa pastilla en verde a elevadas temperaturas, para conseguir que las partículas se enlacen entre sí.⁹⁹ En algunas ocasiones, para facilitar la etapa de

conformado, o primer paso, se añade aglutinantes o lubricantes orgánicos al polvo de partida, los que posteriormente se volatilizarán en el segundo paso del proceso.

En general, cuanto mayor sea la temperatura, mayor será el tamaño de grano obtenido; sin embargo, si se da un crecimiento excesivo del grano, comienzan a aparecer poros entre estos granos, haciendo que disminuya la densificación.

Este método no suele ser eficaz para la formación de cerámicas de alta calidad. Las cerámicas deseadas deben tener muy poca porosidad y por tanto muy densas, para que su estabilidad mecánica sea la mayor posible y que se favorezcan los fenómenos cooperativos, además de tener un tamaño de grano controlado. Con los métodos de sinterizado convencionales, debido a las elevadas temperaturas que se requieren para densificar, se obtienen tamaños de grano aproximadamente de 0.5 μm , o incluso mayores, dependiendo del sistema. Además, la energía transmitida durante el proceso no es suficiente para poder unir los granos continuos de estos materiales, o no son adecuadas porque el material a sinterizar contiene elementos volátiles, o porque el compuesto se descompone a esas temperaturas. Por ello, en base al método clásico, se desarrollaron métodos alternativos de sinterizado,¹⁰⁰ como se esquematizan en la Figura 1.27.

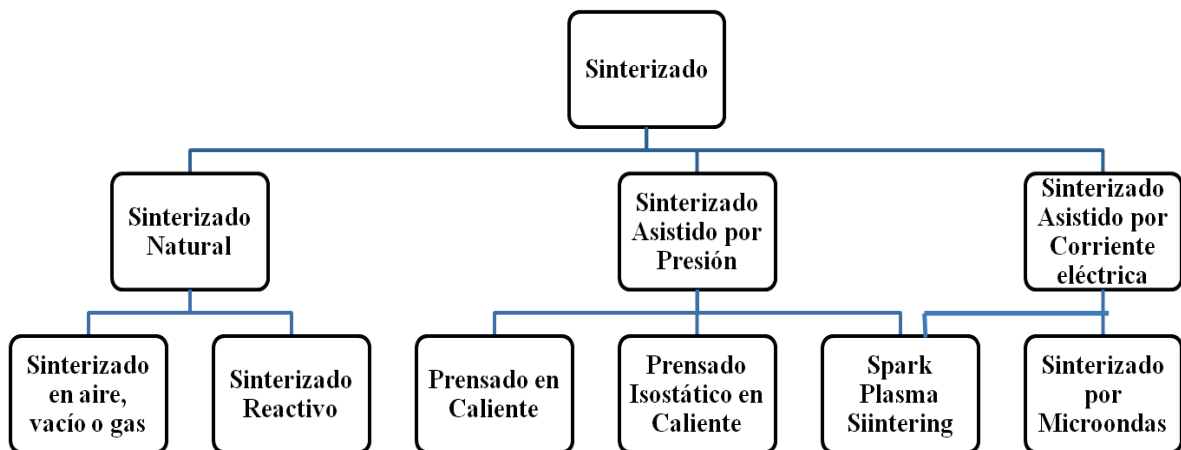


Figura 1.27: Clasificación de las técnicas de sinterizado de cerámicas.

En los métodos no convencionales de procesado, mediante la aplicación de presión y/o corriente eléctrica, se mejora el transporte de masa durante el sinterizado, pudiéndose conseguir un control del tamaño de grano y logrando disminuir la temperatura y el tiempo del proceso de consolidación. La elección del método a utilizar

para el procesado de cada material, se lleva a cabo en función de las características de los óxidos, la morfología de los precursores, la composición química, la posible volatilización de los componentes (Bi, Pb, ...), la tendencia al crecimiento exagerado de grano, etc.

Uno de los procesos más ampliamente utilizado para la sinterización de materiales cerámicos y metales es el prensado en caliente o en inglés “Hot Pressing” (HP). La utilización de este método supone la aplicación simultáneamente de temperatura y presión (de forma estática o dinámica) a la pastilla en verde, de forma que la combinación de ambos permite conseguir densidades elevadas y microestructuras controladas. La presión puede aplicarse en una o en dos direcciones opuestas a lo largo del mismo eje. Permite la sinterización en vacío o en atmósfera controlada, de modo que se pueda evitar la oxidación de metales u otros materiales sensibles a atmósferas oxidantes. La forma final del compacto vendrá dada por el molde que se introduzca en la prensa. El calor se puede aplicar de un modo directo (por inducción o por medio de resistencias) o indirecto (convección o radiación). El proceso de sinterización convencional termina después de la formación de porosidad cerrada; sin embargo, la presión ejercida durante el método de hot pressing, hace que el proceso de densificación continúe, debido a la difusión que ocurre por encima del límite elástico del material, donde éste adquiere un flujo plástico por el cual el material continua deformándose permanentemente dependiendo del tiempo.¹⁰¹ Los efectos combinados de la temperatura que induce la difusión y el estrés debido a la presión, se traducen en la reducción de las temperaturas de procesado, en comparación con la sinterización convencional, debido a una mejora en la cinética de la densificación, convirtiéndola en una de las técnicas de procesado más efectivas.¹⁰²

La utilización de los métodos mecanoquímicos en combinación con los métodos de procesado por prensado en caliente, se han mostrado adecuados para la obtención de materiales con estructura tipo perovskita que contengan Bi y/o Pb. El método de HP se ha demostrado óptimo para PZN-PT y PZN-PFN-PT,¹⁰³ además de BiFeO₃,¹⁰⁴ BiMnO₃ o sus soluciones sólidas BiFeO₃-PbTiO₃,⁶⁸ BiMnO₃-PbTiO₃,⁷² todos ellos como materiales microestructurados.

Por otro lado, el Spark Plasma Sintering (SPS) también ha permitido la obtención de diversos materiales nanoestructurados de este tipo, como el BiMnO_3 ,⁵⁶ BaTiO_3 ,¹⁰⁵ fases tetragonales del sistema BiFeO_3 - PbTiO_3 o el PbTiO_3 ; la mayor parte de los cuales no es posible su obtención por HP, ya que el procesado con presión ocurre en una zona de estabilización de la fase cúbica lo que hace que, al enfriarse y producirse la transición a fase ferroeléctrica tetragonal, el estrés generado provoque fracturas en el material, impidiendo la obtención de cerámicas.¹⁰⁶

El SPS es el método para el procesado de cerámicas más novedoso y cada vez más empleado. Además permite la síntesis in situ de materiales compuestos o bronceos.¹⁰⁷ En este método, el pulso eléctrico aplicado al polvo nanocristalino, mientras se ejerce una presión uniaxial en vacío, produce un plasma que se activa en la superficie del polvo, aumentando la difusión superficial. Esto, junto con la presión aplicada y el calentamiento rápido, permite alcanzar temperaturas puntualmente de hasta 2000 °C, con una velocidad de calentamiento de hasta 1000 °C·min⁻¹. Al final del proceso, en cuestión de minutos, es posible la obtención de cerámicas con elevadas densidades, tamaño de grano similar al de los polvos de partida,¹⁰⁰ además de microestructuras más homogéneas con mayor estabilidad química y termodinámica a mayores temperaturas, y con propiedades mecánicas mejoradas.¹⁰⁸

Con todo esto en mente, los métodos mecanoquímicos y el procesado por prensado en caliente parecen ser los más adecuados para la obtención del sistema ternario $\text{Bi}_{x+y}\text{Pb}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Mn}_y\text{Ti}_{1-x-y}\text{O}_3$, objeto de estudio esta tesis.

Capítulo 2.

Método Experimental

2.1. Síntesis

2.2. Procesado de Cerámicas

2.3. Caracterización Estructural y Química

2.4. Caracterización Eléctrica

2.5. Caracterización Magnética

Capítulo 2. Método Experimental

2.1. Síntesis

En la presente tesis, todos los compuestos descritos se han sintetizado utilizando un método de síntesis de estado sólido alternativo al método clásico. El método empleado se denomina mecanosíntesis por molienda energética, y su fundamento teórico se ha detallado en el Capítulo 1, Apartado 1.3.1.

Como paso inicial, antes de llevar a cabo la molienda energética, aproximadamente 10 g de las diferentes mezclas estequiométricas de óxidos comerciales, de grado analítico, se homogeneizaron manualmente en un mortero de ágata. Posteriormente se introdujeron en un jarro de acero recubierto de carburo de wolframio (WC), con una capacidad de 250 cm³, junto con siete bolas del mismo material que el jarro e igualmente recubiertas con WC, cada una de ellas con un diámetro de 2 cm y un peso de 63 g, de forma que la relación masa de las bolas / reactivos fue de 44:1, en todos los casos. La utilización de una arandela de teflón entre el jarro y la tapa, como ajuste entre ambos, hizo que el medio de reacción fuera en aire estático (Figura 2.1a). El tratamiento mecánico se realizó en un molino planetario, modelo Fritsch Pulverisette 6 (Figura 2.1b), donde el jarro se asegura a presión en el molino.



a)



b)

Figura 2.1: a) Jarro con tapa y bolas utilizadas en la molienda energética para este trabajo. b) Molino planetario Fritsch Pulverisette 6.

Además fue necesaria la colocación de un contrapeso de 5740 g, que es el equivalente al peso del jarro con las 7 bolas de WC para asegurar la estabilidad del montaje, puesto que el jarro girará sobre el mismo y en torno al eje del molino. La velocidad utilizada durante el proceso de molienda fue de 300 rpm en todos los casos. El tiempo de las moliendas fue de 18 h o 24 h, dependiendo de las muestras a sintetizar, y se distribuyó en ciclos de molienda de 30 min y 10 min de pausa cambiando la dirección de rotación en cada ciclo, con el fin de evitar el recalentamiento debido al calor generado durante el proceso.

En este tipo de molinos, la rueda principal gira en sentido contrario al de los recipientes de molienda. La diferencia de velocidad entre las bolas y los recipientes se traduce en una acción combinada de fuerzas de choque y fricción que libera gran cantidad de energía dinámica. La gran interacción entre dichas fuerzas es responsable del alto grado de trituración que se produce en los molinos de bolas planetarios. La *Figura 2.2* hace referencia al movimiento que tiene lugar en un molino planetario como el utilizado.

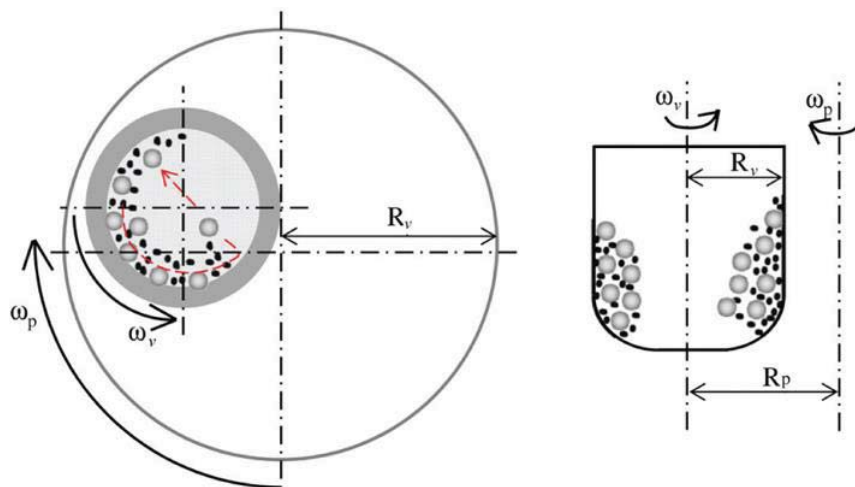


Figura 2.2: Representación esquemática del movimiento de un molino planetario y del jarro.

Posteriormente, los compuestos obtenidos se sometieron a tratamientos térmicos no acumulativos de dos tipos: (i) tratamiento térmico con posterior enfriamiento rápido (quenching) en aire y (ii) tratamiento térmico con posterior enfriamiento lento en el mismo horno con una velocidad de $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Las temperaturas utilizadas fueron desde 400°C , hasta su descomposición, siendo la máxima temperatura de calentamiento de 950°C .

2.2. Procesado de Cerámicas

El método de procesado o sinterización utilizado en el presente trabajo, se denomina prensado en caliente, en inglés “hot-pressing” (HP) y su fundamento teórico se especificó en el Capítulo 1, apartado 1.3.2.

Para la preparación de cerámicas de los compuestos sintetizados, se procedió de la siguiente manera: aproximadamente 0.8 g de los polvos de cada material obtenidos por mecanosíntesis, se compactaron utilizando un molde de 12 mm de diámetro en una prensa, aplicando una presión uniaxial de 150 MPa, obteniéndose al final una pastilla en verde, con un espesor de aproximadamente unos 2 mm. Esta pastilla se colocó en un molde de alúmina (Figura 2.3a), en el que se añadió alúmina en polvo y se utilizó un émbolo, también de alúmina, para presionar la pastilla; este montaje se introdujo en un horno de alta temperatura abierto, el cual se encontraba acoplado a una prensa hidrostática (Figura 2.3b). La temperatura del horno se subió a una velocidad de $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, hasta la temperatura final deseada (entre 800 y 1000 $^{\circ}\text{C}$, dependiendo de la muestra), de acuerdo con la calibración del horno abierto; al llegar a esa temperatura, se aplicó 60 MPa durante 1 h. Una vez terminado el proceso, se enfrió el sistema hasta temperatura ambiente, a $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.



a)



b)

Figura 2.3: a) Montaje de pastilla en molde de alúmina. b) Equipo de “hot-pressing” empleado.

2.3. Caracterización Estructural y Química

2.3.1. Difracción de Rayos X y Difracción de Neutrones

Para la caracterización estructural de los compuestos sintetizados en el presente trabajo de tesis, se utilizaron técnicas de difracción de rayos X y de neutrones, sobre polvo microcristalino. Estas técnicas se suelen utilizar de forma complementaria para la elucidación estructural de materiales cristalinos.

La difracción de rayos X se llevó a cabo en dos equipos diferentes, dependiendo de los experimentos realizados. Todos los equipos utilizados fueron de difracción de polvo puesto que las muestras sintetizadas eran policristalinas. Para la caracterización rutinaria de verificación de la obtención de fases únicas tipo perovskita, evolución de la estructura con la temperatura y comprobación de las fases obtenidas en las cerámicas sinterizadas, se utilizó el difractómetro disponible en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM) del CSIC, Bruker AXS D8 Advance diffractometer, con una geometría Bragg-Brentano, realizando medidas en el rango de 15 a 60° (2 θ), con un tamaño de paso de 0.05°, un tiempo de paso de 1.5 s y una longitud de onda correspondiente a la línea K α del Cu que resulta ser un doblete (1.54051 / 1.54433 Å).

Para la obtención de patrones de difracción de rayos X de alta resolución, aptos para una correcta determinación estructural, se utilizó el difractómetro de alta resolución disponible en el Laboratoire Structures, Propriétés et Modélisation des Solides (SPMS), centro mixto École Centrale Paris-CNRS, en Châtenay-Malabry, Francia. En este centro realicé una estancia de más de dos meses, a finales del segundo año de tesis, bajo la supervisión del Prof. Jean-Michel Kiat. Se utilizó un equipo de difracción de alta resolución con dos ejes y un ánodo rotatorio generador de rayos X, Rigaku RA-HF18, con geometría Bragg-Brentano, para medir en el rango 15 a 150° (2 θ), con un tamaño de paso de 0.02° y un tiempo de paso de 20 s, utilizando el doblete K α del Cu; a este equipo es posible acoplar un horno que opera entre temperatura ambiente y 730 °C, con el fin de realizar medidas de la evolución de la estructura con la temperatura. Para algunas muestras, en las cuales la presencia del doblete K α del Cu dificultaba el análisis estructural, se utilizó un monocromador de la longitud de onda correspondiente a la línea K β del Cu (1.39225 Å) y parámetros de medida iguales que en el caso anterior.

La caracterización estructural por difracción de neutrones se llevó a cabo en el Laboratoire Léon Brillouin (LLB) en Saclay, Francia, gracias a la responsable del equipo Prof. Florence Porcher. En este laboratorio realicé una estancia corta, de una semana, durante el segundo año de tesis. El equipo utilizado para llevar a cabo estos experimentos fue el 3T2, que es un difractor de dos ejes de alta resolución, dedicado a la difracción de neutrones en polvo para muestras con una celda unidad con volumen $\sim 1000 \text{ \AA}$. El equipo se utiliza normalmente para realizar medidas que permitan refinamientos de la estructura nuclear de muestras en estado sólido, y permite operar en el rango de temperaturas entre -270 y $1030 \text{ }^\circ\text{C}$, en un rango de 5 a 122° (2θ). La técnica de difracción de neutrones permite la distinción entre metales de transición que se encuentran cercanos en la tabla periódica, como Mn/Fe, lo cual lo hace muy apropiado para los materiales objeto del presente estudio. Los patrones de difracción se adquirieron a temperatura ambiente en el rango de 5 a 122° (2θ) con un tamaño de paso de 0.02° , la longitud de onda empleada fue de 1.22519 \AA , obtenida a través de la reflexión (335) del Ge. Se introdujeron en un contenedor de vanadio de 6 mm de diámetro, 7 g de cada una de las muestras a analizar, y la medida se llevó a cabo durante un tiempo de exposición de 24 h , a un flujo de $10^6 \text{ neutrones}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. En la Figura 2.4 se muestra esquemáticamente el funcionamiento del difractor utilizado.

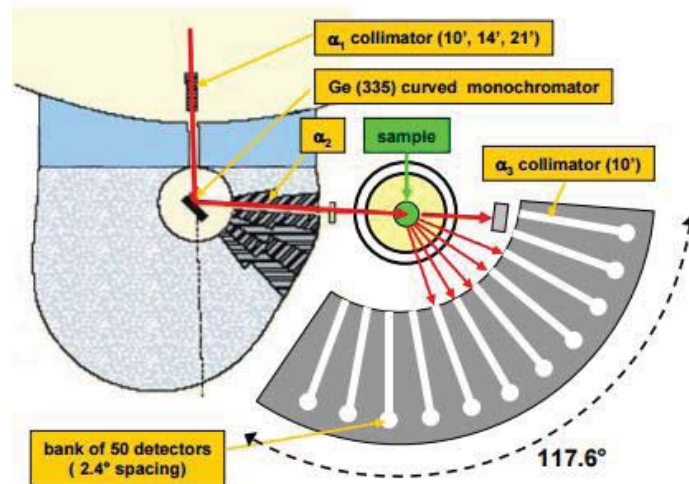


Figura 2.4: Esquema de difractor de neutrones 3T2 del LLB.

Tanto las muestras medidas mediante la difracción de neutrones, como las medidas mediante difracción de rayos X de alta resolución, son muestras mecanosintetizadas, a las que posteriormente se les ha realizado un tratamiento térmico a $950 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 12 h .

Los patrones de difracción de rayos X de alta resolución a temperatura ambiente y de neutrones, se analizaron mediante el método Rietveld, para refinar las estructuras cristalinas. Este método se encuentra implementado en el software JANA2006.¹⁰⁹ Por otra parte, los difractogramas de rayos X de alta resolución a diferentes temperaturas, para el estudio de las transiciones de fase, así como los patrones obtenidos con el difractor convencional, se analizaron simplemente mediante el método Le Bail. Este método permitió la obtención de parámetros de red a partir de los picos de difracción, sólo utilizando en el refinado el modelo de partida el grupo espacial y los parámetros reticulares. El método Le Bail se encuentra implementado en el software JANA2006, así como el CELREF.¹¹⁰

2.3.2. Microscopía Electrónica

2.3.2.1. Microscopía Electrónica de Transmisión

La morfología de una selección de muestras policristalinas, obtenidas mediante mecano-síntesis, así como de muestras posteriormente tratadas térmicamente durante 1 h a 950 °C, se examinó por Microscopía Electrónica de Transmisión, en inglés “Transmission Electron Microscopy” (TEM). Se utilizó un microscopio modelo Philips CM20FEG que trabaja a 200 kV. Este equipo se encuentra disponible en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica de Madrid (ICP) del CSIC. Las muestras objeto de análisis se prepararon en forma de dispersión, utilizando etanol y agitación mediante ultrasonidos durante unos 5 minutos, una gota de esta suspensión se soportó sobre una rejilla de cobre recubierta con una película agujereada de carbón amorfo, para ser observada una vez seca. El tamaño medio de las partículas se determinó mediante tratamiento estadístico en una población de 100 partículas.

2.3.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido

La microestructura de las cerámicas se analizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido, en inglés “Scanning Electron Microscopy” (SEM) con un modelo de microscopio FEI Nova NanoSEM 230 que opera con voltajes entre 5 y 15 kV y está equipado con un detector secundario de electrones retrodispersados en estado sólido, de

ultra-alta resolución, modelo OXFORD INCA 250 electron dispersive X-ray detector (EDX). Este equipo está disponible en el servicio de microscopía del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM) del CSIC. Se analizaron las superficies de las cerámicas sinterizadas y la sección transversal de las mismas. Con el fin de obtener una clara definición de la morfología de los granos presentes en las cerámicas sinterizadas, fue necesario pulirlas a espejo y, posteriormente, realizar un ataque térmico para revelar las fronteras de grano del material. Las muestras objeto de análisis se embutieron, utilizando una resina y un endurecedor correspondientes al EpoFix Kit y un molde de plástico. Posteriormente se realizó el pulido de la superficie, en primer lugar se utilizaron papeles de lija de carburo de silicio con diferentes numeraciones, con agua. La numeración indica el número de partículas por pulgada cuadrada, primero se utilizó un papel con baja numeración, 1000, posteriormente se pasó a 2400, hasta eliminar las rayas causadas por la lija de 1000 y finalmente, 4000 hasta eliminar las rayas causadas por la lija de 2400. Por último se usó un pulido automático, utilizando suspensiones de partículas de alúmina, con diferentes tamaños de grano (5, 1, 0,1 μm), en agua, hasta la obtención de las cerámicas pulidas a espejo. Las muestras se observaron periódicamente mediante un microscopio óptico (Leitz Laborlux 12 ME ST) disponible en el laboratorio, para seguir su proceso de pulido. Con el fin de poder revelar las fronteras de grano de las cerámicas, se realizó el tratamiento térmico a 800 °C durante 20 minutos y posterior enfriamiento rápido de estas. Las muestras se colocaron con cinta de carbono en un portamuestras que posteriormente fue introducido a vacío en el microscopio electrónico de barrido. Las muestras objeto de análisis de la sección transversal, se colocaron en el portamuestras con cinta de carbono sin realizar ningún pulido o tratamiento térmico previo. El tamaño medio de los granos se determinó mediante el tratamiento estadístico, en una población de 150 granos pertenecientes a diferentes zonas de la muestra.

El equipo de microscopía electrónica de barrido utilizado, como se ha comentado antes, está equipado con un detector de rayos X dispersivo, que permitió analizar los elementos químicos de la muestras, de forma cualitativa y puntual, midiendo la energía de los rayos X emitidos por ellas. Esta técnica se conoce como Espectroscopia de Energía Dispersiva, en inglés, “Energy Dispersive Spectrometer” (EDS).

2.3.4. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, en inglés X-ray Photoelectron Spectroscopy, (XPS), se ha utilizado en este trabajo de tesis para la identificación de átomos presentes en los materiales sintetizados, su abundancia relativa y los diferentes estados de oxidación que presentan. La técnica se encuentra disponible en el servicio del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP) del CSIC. El espectrómetro utilizado es un modelo SPECS GmbH, operando en el modo de analizador de energía constante. Se utilizó una fuente monocromática de Al (1486.74 eV) con una potencia de 200 W y un voltaje de 12 kV. Se usaron energías de paso de 75 y 25 eV, para la obtención del espectro general y el de alta resolución, respectivamente. El espectro general se adquirió en el rango de 1496–400 eV de energía cinética y una energía por paso de 1 eV y un tiempo de 100 ms por punto. Los scans de alta resolución se adquirieron alrededor de las líneas de interés, con un paso de 0.1 eV y un tiempo de 100 ms por punto. El software empleado para el control y tratamiento de los datos obtenidos fue el SpecsLab Versión 2.78. Para la calibración del espectro se utilizó la posición de la línea de emisión del C 1s (energía de enlace de 284.6 eV). Las muestras objeto de este estudio corresponden a muestras mecanosintetizadas y tratadas térmicamente a 950 °C durante 2 h. Aproximadamente 1 g de estas muestras se prensó uniaxialmente, en forma de pastillas de 12 mm de diámetro y 2 mm de espesor y se pulió ligeramente el lateral con papel de lija carburo de silicio con número 1000, sin agua, hasta alcanzar los 10 mm de diámetro, necesario para que cupieran en el portamuestras del espectrómetro.

2.3.5. Estudio del Comportamiento Térmico

El comportamiento térmico de las muestras mecanosintetizadas y tratadas térmicamente a 950 °C, durante 2 h, se estudió mediante la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (acrónimo inglés DCS, Differential Scanning Calorimetry), con el fin de obtener información acerca de las transiciones de fase en las muestras objeto de estudio de esta tesis. La técnica está disponible en el servicio SIDI de la Universidad Autónoma de Madrid. Las medidas se llevaron a cabo usando un equipo DSC Q100 V9.9 Build 303 instrument, con α -Al₂O₃ como material inerte de referencia, salvo para la muestra de 0.7BiFeO₃–0.3PbTiO₃ donde se utilizó platino. Esto se debió a que las

medidas con crisoles de platino son normalmente más fáciles de evaluar que las obtenidas con crisoles de alúmina, que tienen una conductividad térmica menor. La velocidad de calentamiento-enfriamiento fue de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ y, en todos los casos, se realizó un único ciclo de calentamiento-enfriamiento. Se utilizó un flujo de Ar ($200\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) como atmósfera y la cantidad de muestra necesaria en todos los casos, fue mayor a 50 mg. Todas las muestras analizadas se calentaron hasta $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, salvo la muestra/cerámica $0.7\text{BiFeO}_3\text{-}0.3\text{PbTiO}_3$ que se calentó hasta $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ para poder discernir su transición ferroelectrica/paraeléctrica.

2.4. Caracterización Eléctrica

2.4.1. Caracterización Dieléctrica

En primer lugar, se realizaron medidas de las componentes real (ϵ') e imaginaria (ϵ'') de la permitividad en función de la temperatura, a diferentes frecuencias y en modo dinámico durante un ciclo de calentamiento/enfriamiento. Los valores de la permitividad se obtuvieron a partir de las medidas de la tangente de las pérdidas dieléctricas (Ecuación 1.2) y la capacitancia de un condensador planoparalelo (Ecuación 2.1).

$$\epsilon' = \frac{C_p \cdot e}{\epsilon_0 \cdot S} \quad \text{Ecuación 2.1}$$

donde C_p es la capacitancia de un condensador planoparalelo, e es el espesor de la cerámica, ϵ_0 es la permitividad del vacío ($8.85 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$) y S es el área del condensador.

Este tipo de medidas se llevó a cabo en discos cerámicos con diferentes espesores, entre 0.8 y 0.1 mm. Una vez pulidos se le pusieron electrodos de plata, para ello se aplicó una pintura de plata por ambas caras y se sinterizó a 700 °C durante 1 h.

La permitividad dieléctrica se midió en un ciclo de calentamiento/enfriamiento con una velocidad de $1.5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, en un rango de temperaturas entre ambiente y 750 °C, dependiendo de la composición de la muestra y a varias frecuencias, entre 100 Hz y 1MHz. Para ello se utilizó un analizador de impedancias, HP4284A precision LCR meter, trabajando con una amplitud no perturbativa de 10 mV. Antes de cada medida se realizó la corrección de la capacitancia residual del portamuestras, con los cables conectados, para así poderla separar de la respuesta de capacitancia de la muestra. La muestra se calienta en un horno tubular modelo Seven Furnaces Limited, de 500 W de potencia, el cual es capaz de alcanzar temperaturas de hasta 1200 °C. Para la medida de las temperaturas se utilizó un controlador de la marca Eurotherm que realiza un control de la señal de salida tipo PID (proporcional, integrativo y diferencial) que permite una precisión de la temperatura de $\pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$. Por otra parte, las medidas a temperaturas menores que la temperatura ambiente, se realizaron a vacío, en un criostato Janis VPF700 acoplado a un controlador de temperatura Lakeshore 331.

Adicionalmente, se utilizó la espectroscopia de impedancia compleja, con el fin de estudiar en mayor detalle las propiedades eléctricas de las cerámicas preparadas. En esta técnica se aplican estímulos eléctricos a la muestra (un voltaje oscilante de amplitud pequeña), realizando un barrido de frecuencias simultáneamente y se recoge la corriente de respuesta, la cual depende del tiempo.

Las medidas se realizaron en modo estático entre temperatura ambiente y 750 °C, cada 20 °C y se dejó estabilizar cada temperatura durante 30 minutos, a diferentes frecuencias (entre 20 Hz y 1 MHz), con el fin de separar las respuestas de cada proceso, conforme a sus diferentes tiempos de relajación. Los parámetros del circuito equivalente (*e.j.*, R, Q, n) se calcularon mediante un ajuste no lineal de mínimos cuadrados. Posteriormente se utilizaron para el cálculo de propiedades como la conductividad o la energía de activación de cada proceso, permitiendo separar las contribuciones intra-granulares, de la que se debe a los bordes de grano.

2.4.3. Caracterización Ferroeléctrica

Para la caracterización ferroeléctrica de los materiales se analizaron los ciclos de histéresis ferroeléctricos correspondientes a las curvas P-E (polarización frente a un campo eléctrico externo) y J-E (densidad de corriente frente a un campo eléctrico externo), para una selección de muestras, en forma de discos con espesores menores de 0.2 mm y con electrodos de platino, a excepción de las muestras pertenecientes al sistema BiFeO₃-PbTiO₃, cuyos discos tenían un espesor ligeramente menor de 0.5 mm. Se utilizaron electrodos sinterizados con pintura de plata, al igual que en las medidas de permitividad con temperatura e impedancia compleja.

Para la colocación de los electrodos de platino en muestras tan finas se utilizó la técnica de sputtering o pulverización catódica, disponible en el servicio de sala blanca del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM) del CSIC. Es una técnica de deposición en fase vapor que se emplea con el fin de depositar una capa delgada de un metal, o aleación metálica, sobre una muestra, de forma muy homogénea y con espesor controlado.

La adquisición de estas curvas, se obtuvo a partir de la aplicación de ondas sinusoidales de voltaje, utilizando un generador de funciones modelo HP 3325B, el cual permite seleccionar las frecuencias de medida (0.01, 0.1 y 1 Hz), con una amplitud de

10kV; la variación de la corriente sobre la muestra se recoge y se amplifica utilizando un amplificador TREK modelo 10/40. La medida de la carga se realizó utilizando un convertidor de carga en voltaje y un software para la adquisición de los ciclos, ambos diseñados por el grupo de investigación donde he realizado este trabajo de tesis. Los resultados mostrados en esta tesis corresponden a las medidas realizadas a 0.1 Hz (donde se obtiene un compromiso entre la saturación y donde las contribuciones no ferroeléctricas contribuyen menos), después de la compensación del ciclo. Esta compensación se realizó mediante la substracción de la polarización lineal y las contribuciones debidas a la conducción de la muestra, evaluando la respuesta de la corriente a campo bajo y asumiendo la resistencia y la capacitancia en paralelo.

La polarización eléctrica de las muestras se consiguió utilizando campo alto y baja frecuencia (0.01 Hz), de forma que se incrementó la amplitud de la onda progresivamente, hasta llegar al campo en el cual se produce la polarización a saturación de la muestra, ese campo se mantuvo durante cinco ciclos y finalmente, el campo se redujo antes de completar el quinto ciclo, evitando así la rotura de la muestra.

Este tipo de medidas se realizaron a temperaturas menores que la temperatura ambiente, a vacío y acoplado un criostato no comercial al dispositivo de medición, salvo para el caso de las muestras pertenecientes al sistema $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$, las cuales se realizaron a temperatura ambiente, sin necesidad del criostato.

2.4.4. Caracterización Piezoeléctrica y Mecanoelástica

De todas las componentes del tensor piezoeléctrico, se analizó el coeficiente de carga piezoeléctrica longitudinal d_{33} , cuyos subíndices 33 corresponden a la carga recolectada por unidad de esfuerzo aplicado en la dirección 3 (a lo largo del eje de polarización).¹¹¹ Este coeficiente se midió a temperatura ambiente después de 1 h con un Berlincourt modelo CPDT3300 BERLINCOURT d_{33} METER. El método consiste en aplicar una vibración mecánica, de 100 Hz, y recoger la carga desarrollada por la cerámica piezoeléctrica en un condensador de 1.01 μF . Esta carga es comparada con la que se recoge de un elemento piezoeléctrico de calibración, en un condensador de igual capacidad. De la diferencia de carga recogida, tras el procesamiento adecuado, se obtiene directamente el valor del coeficiente piezoeléctrico d_{33} .

El comportamiento mecano-elástico se estudió en una selección de muestras, para ello se realizaron medidas del módulo de Young y de las pérdidas mecánicas en función de la temperatura, mediante análisis mecánico diferencial, en inglés dynamical mechanical analysis (DMA). Este método permite estudiar la respuesta del material ante impulsos, estrés, deformación en tiempo y frecuencia. Adicionalmente, el DMA es una técnica alternativa para el estudio de transiciones ferroeléctricas que presentan acoplamiento electromecánico (y que además son transiciones ferroeléctricas impropias), especialmente para muestras que conducen mucho y esto hace que las anomalías dieléctricas se encuentren enmascaradas. Para realizar este tipo de medidas se utilizó una configuración de ajuste en tres puntos y un dispositivo modelo Perkin Elmer DMA7; se aplicó una onda sinusoidal de estrés con una amplitud de 8.5 MPa y se superpuso un estrés estático de 10 MPa, a barras de las cerámicas con dimensiones de $12 \times 2 \times 0.25$ mm. Las medidas se realizaron de forma dinámica durante un ciclo de enfriamiento/calentamiento en el rango de temperaturas entre 700 y -150 °C, con una velocidad de 2 °C·min⁻¹, para diferentes frecuencias (1, 5, 10 y 40Hz).

2.5. Caracterización Magnética

2.5.1. Medidas de Magnetización en Función de la Temperatura

Con la finalidad de caracterizar el tipo de comportamiento magnético de las muestras mecanosintetizadas y posteriormente tratadas térmicamente a 900 °C durante 1h, así como de una selección de cerámicas sinterizadas por hot pressing a 900°C y/o 950 °C, se realizaron medidas de la variación de la magnetización con la temperatura, bajo un campo magnético fijo y de baja intensidad. Las medidas magnéticas se llevaron a cabo en el Institut des Sciences Chimiques de la Universite de Rennes 1 del CNRS (Francia), donde realicé dos estancias breves (dos semanas durante la mitad del segundo año de tesis y dos meses durante el tercer año de tesis) supervisadas por Prof. Octavio Peña. En todos los casos, se utilizó un magnetómetro SQUID modelo Quantum Design MPMS-XL5. Este equipo permite realizar medidas ente 2 y 400 K, aplicar un campo magnético de hasta 5 T (50 KOe) y medidas con corriente alterna.

El magnetómetro de alta sensibilidad por interferencia cuántica, SQUID que corresponde al acrónimo inglés de “Superconducting Quantum Interference Device”, basa su mecanismo de medida en la detección de los cambios del flujo (campo magnético, corriente, voltaje, susceptibilidad magnética, etc.). Para poder introducir las muestras en el SQUID fue necesario prensarlas en forma de pastilla (para el caso de los materiales que se encontraban como fases pulverulentas) y recubrirlas con teflón. Las medidas de imanación en función de la temperatura se realizaron en forma de curvas ZFC/FC (zero field cooling (ZFC) y field cooling (FC)). Tras introducir las muestras en el SQUID, éstas se enfriaron hasta 2 K en ausencia de campo magnético externo. Posteriormente, se aplicó el campo magnético deseado (0, 50, 100, 500 o 1000Oe), partiendo de 2 K y se aumentó la temperatura hasta 400 K, recogiendo los valores de magnetización; de esta forma se obtuvo la curva Zero Field Cooling (ZFC). Para medir la curva Field Cooling (FC), se recogieron los valores de magnetización durante el enfriamiento de la muestra bajo el mismo campo aplicado.

2.5.2. Caracterización Ferromagnética

Se obtuvieron curvas de magnetización isotérmicas en función del campo externo a diferentes temperaturas, para determinar el carácter ferromagnético de las muestras

sintetizadas, como se comentó en el Capítulo 1, apartado 1.1.3. Las medidas se llevaron a cabo en el magnetómetro SQUID anteriormente mencionado, para una selección de muestras, utilizando campos magnéticos entre 50 kOe y +50 kOe, la temperatura escogida para la realización del ciclo isotérmico dependió del comportamiento magnético de cada muestras a analizar (temperaturas entre 2 y 400 K).

2.5.3. Medidas de Susceptibilidad en AC

Adicionalmente, se realizaron medidas en el SQUID de las componentes real (χ'') e imaginaria (χ') de la susceptibilidad en función de la temperatura, aplicando un campo de pequeña amplitud ($H_0 = 1$ Oe) y frecuencias, en un intervalo $f = 10^{-1} - 10^4$ Hz. Estas medidas fueron útiles para el análisis de una selección de muestras, en las cuales se observó termoirreversibilidad entre las curvas de imanación ZFC/FC. Este comportamiento sugería una transición de fase de segundo orden, del estado paramagnético a un estado caracterizado por una imanación local espontánea no nula, debida a un posible comportamiento del tipo vidrio de espín, mientras que se observa una relación M/H prácticamente constante a temperaturas menores que esa anomalía en el modo FC (Figura 2.5).

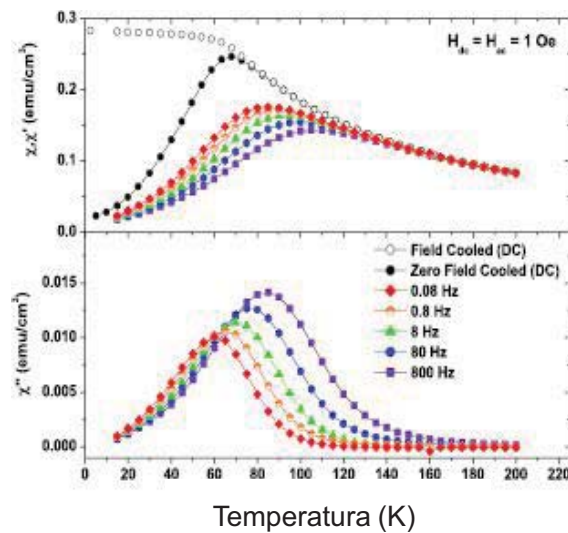


Figura 2.5: Ciclo Zero field cooling y Field cooling en DC, y parte real e imaginaria de la susceptibilidad magnética respectivamente, en AC en función de la temperatura.¹¹²

2.5.4. Medidas de Magnetoeléctricidad a Temperatura Ambiente

La respuesta magnetoeléctrica a temperatura ambiente se midió mediante el uso de un montaje experimental (Serviciencia SL), que se muestra en la Figura 2.6. Consiste básicamente en la combinación de dos bobinas de Helmholtz: una bobina de alta potencia, y una segunda de alta frecuencia, diseñadas para permitir la aplicación independiente de un campo magnético estático de 1 kOe, y de un campo magnético alterno de 10 Oe y frecuencia de hasta 150 kHz. Los voltajes fueron monitorizados con un amplificador sintonizable (lock-in).

El estudio del efecto magnetoeléctrico lineal a temperatura ambiente se llevó a cabo en cerámicas polarizadas previamente, mediante la aplicación de un campo eléctrico externo. Para ello se midió el coeficiente de voltaje magnetoeléctrico (α_{31}) en función del campo magnético DC en modo longitudinal - transversal (polarización perpendicular al campo magnético). En estas medidas, un cambio de signo en la pendiente obtenida es una prueba directa del origen magnetoeléctrico de la respuesta. El coeficiente de voltaje magnetoeléctrico se obtiene de la resta del ruido del equipo (debido a la inducción magnética) a la amplitud del voltaje en el máximo del campo DC.



Figura 2.6: Dispositivo de medida del coeficiente de voltaje magnetoeléctrico.

Chapter 3.

Synthesis and Structural Characterization

3.1. Design of Compositions

3.2. Structural Determination

3.3. Conclusions of the Chapter

Chapter 3. Synthesis and Structural Characterization

3.1. Design of Compositions

3.1.1. Mechanosynthesis

This section is focused on the synthesis of several compositions of the ternary system $\text{BiFeO}_3\text{--BiMnO}_3\text{--PbTiO}_3$ with general formula $\text{Bi}_{x+y}\text{Pb}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Mn}_y\text{Ti}_{1-x-y}\text{O}_3$, in the region between the morphotropic phase boundaries (MPBs) of the edge members $0.7\text{BiFeO}_3\text{--}0.3\text{PbTiO}_3$ and $0.4\text{BiMnO}_3\text{--}0.6\text{PbTiO}_3$. As it was mentioned before, this region is especially interesting for the search of novel multiferroic magnetoelectric materials, via the improvement of the properties of the materials. First of all, the line of compositions that connect directly the MPBs of the edge members was synthesized. Then, other compositions around the line were also necessary to be synthesized for additional studies that allow a better structural determination and also for looking for the best properties.

Table 3.1 shows the 25 compositions chosen; additionally, Figure 3.1 shows a schematic compositional diagram of them. The edge MPB compositions $0.7\text{BiFeO}_3\text{--}0.3\text{PbTiO}_3$ and $0.4\text{BiMnO}_3\text{--}0.6\text{PbTiO}_3$ were also synthesized in order to compare the properties and crystal structure. The compositions belonged to the line that connect the MPBs of the binary systems are labeled with only one letter ($A\text{--}K$), additional compositions in the upper region were named as $UR1\text{--}UR9$, while compositions located at the down region were named as $DR1\text{--}DR5$. During this entire thesis, this table as well as the diagram is used for sample identification.

Mechanosynthesis was chosen as the synthesis method for the preparation of all the samples, by using a high energy planetary ball mill. The process of mechanosynthesis for the binary systems $\text{BiFeO}_3\text{--PbTiO}_3$ and $\text{BiMnO}_3\text{--PbTiO}_3$ has already been described to takes place in two steps.^{61,70} the starting reagents are readily amorphized during the first hours of mechanical treatment along with severe particle size reduction,

stage after which perovskite formation takes place with increasing milling time. The perovskite could be successfully isolated as a single phase after 24 and 18 h of milling for compositions at the MPBs of BiFeO₃–PbTiO₃ and BiMnO₃–PbTiO₃, respectively.^{61,70} A similar procedure was followed in this work to optimize the synthesis of the compositions belonging to the ternary system under study.

Table 3.1: Chemical compositions of Bi_{x+y}Pb_{1-x-y}Fe_xMn_yTi_{1-x-y}O₃ synthesized in this thesis.

Name	x	y
A	0.7	0
B	0.655	0.025
C	0.6	0.06
D	0.52	0.10
E	0.47	0.13
F	0.4	0.17
G	0.35	0.2
H	0.23	0.27
I	0.17	0.3
J	0.1	0.34
K	0	0.4
UR1	0.7	0.05
UR2	0.68	0.025
UR3	0.654	0.051
UR4	0.605	0.1
UR5	0.52	0.12
UR6	0.525	0.14
UR7	0.47	0.15
UR8	0.4	0.185
UR9	0.4	0.2
DR1	0.65	0
DR2	0.52	0.08
DR3	0.515	0.055
DR4	0.47	0.11
DR5	0.4	0.155

The stoichiometric mixtures of the reactants were mechanically treated for different times depending on the composition: 24 h of milling time was required to fully crystallize the perovskite phase for compositions with high amount of BiFeO₃ (see

Figure 3.1 compositions represented with red cycles) while 18 h of milling time was enough to completely isolate the perovskite phase for the BiMnO_3 -rich compositions (see Figure 3.1 compositions represented with blue cycles). It must be pointed out that required milling times were rather short as compared with those usually employed for mechano-synthesis, and thus negligible contamination resulted.

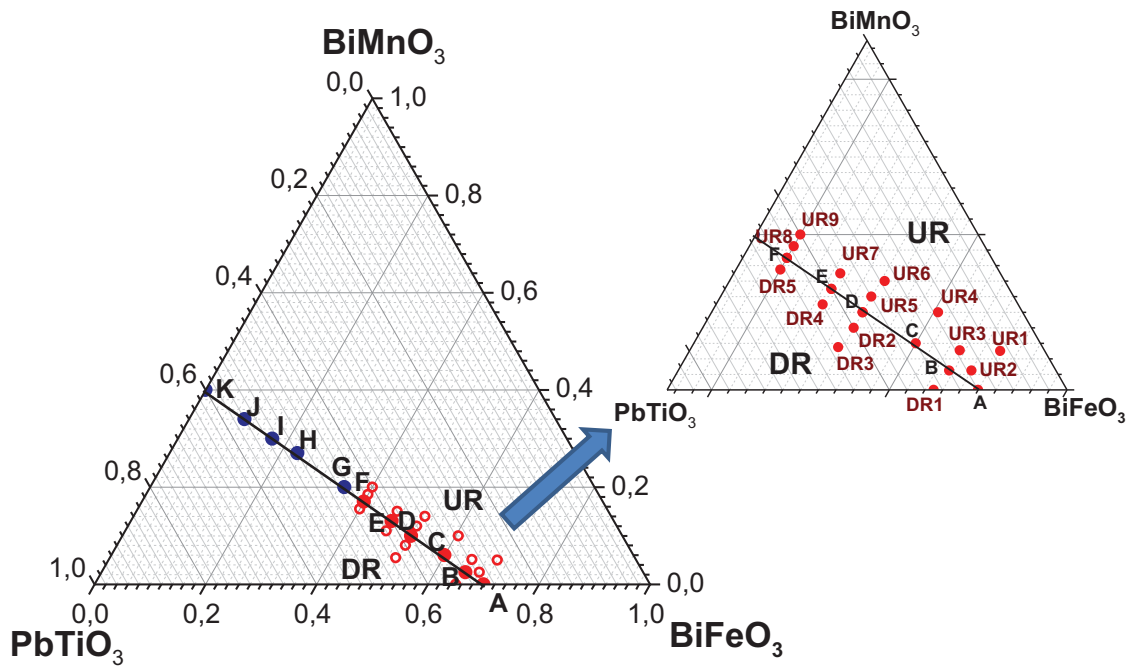


Figure 3.1: Schematic phase diagram of the $\text{Bi}_{x+y}\text{Pb}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Mn}_y\text{Ti}_{1-x-y}\text{O}_3$ ternary system, and selected compositions indicated with closed circles, red circles indicate the compositions synthesized after 24 h of milling time, blue ones represent those which just need 18 h of milling time (in the inset the BiFeO_3 -rich region is zoomed).

Figure 3.2a shows the phase evolution with the milling time of the starting mixture corresponding to sample C, taken by way of example. The two steps mentioned above during the milling process can be clearly observed: reagents are roughly amorphized and particle size is reduced after 18 h of milling, though diffraction peaks corresponding to the perovskite phase can already be detected, while single-phase perovskite could be fully crystallized after 24 h of milling, and remains stable with further increase of the milling time. The mechano-synthesized powder consisted of submicron-sized agglomerates of nano-sized crystals, as displayed in the TEM image of Figure 3.2b. The Feret's diameter distribution, also included in the figure, was obtained by measuring

more than 150 particles. An average size of 35 nm and standard deviation of 18 nm resulted. Similar powder morphology and average crystal sizes were achieved in all compositions under study, regardless they were milling for 18 or 24 h.

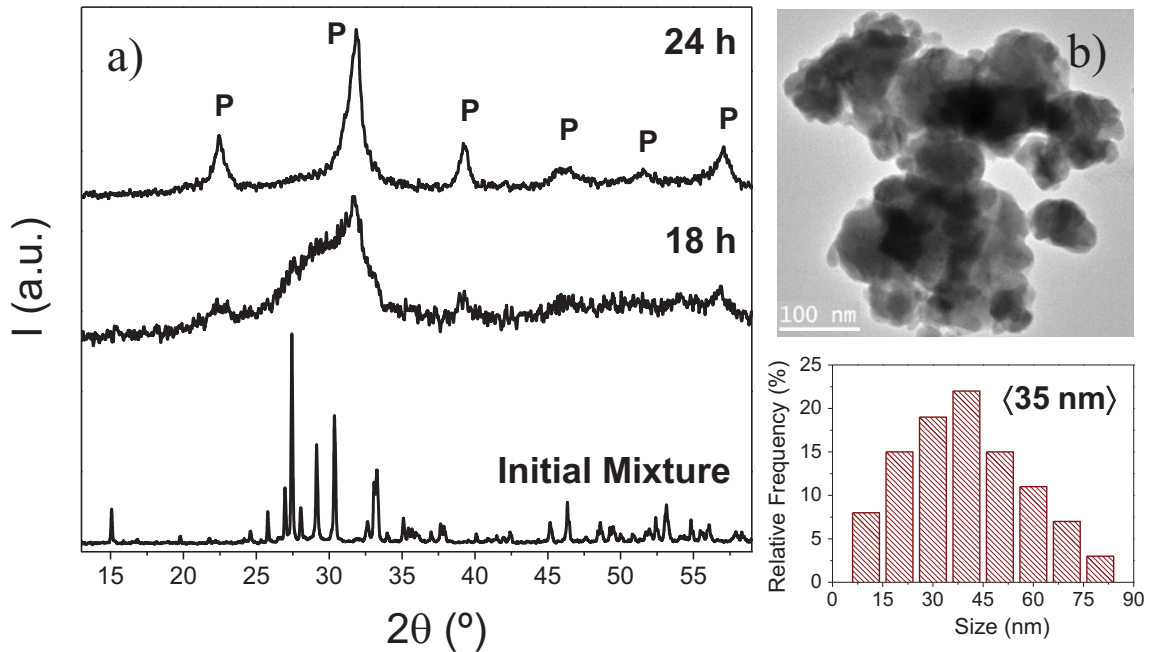


Figure 3.2: a) Evolution with the milling time of the initial mixture corresponding to composition C (P: Perovskite), and b) TEM image of the mechanothesized powder along with the particle size distribution.

Figure 3.3 shows the X-ray diffraction (XRD) patterns of different compositions indicating that the perovskite could successfully be isolated as single phase by mechanothesized, either after 18 or 24 h of milling time, as outlined above. It is evident that symmetries other than pseudocubic cannot be identified from these patterns, due to the nanocrystalline nature of the mechanothesized powders. In order to increase the crystallinity of the powders to study the phase stability and phase coexistence, thermal treatments at different temperatures were carried out.

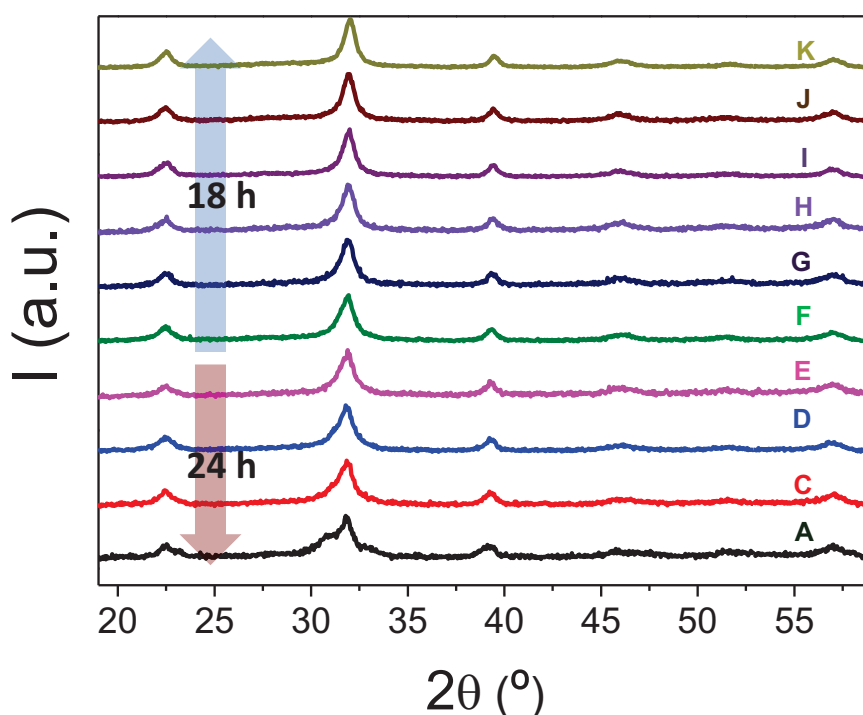


Figure 3.3: XRD patterns of the powders obtained by mechanosynthesis after 18 / 24 h of milling time. Letters correspond to the compositions identified in Figure 3.1.

3.1.2. Thermal treatments and phase stability

Figure 3.4 shows the XRD patterns of the different perovskites after mechanosynthesis and subsequent thermal treatment at 950 °C for 2 h with a heating and cooling rate of 3 °C·min⁻¹. In all cases, the powders were successfully crystallized into a perovskite-type structure (no secondary phases were found), in which symmetries lower than pseudocubic can be assessed. These selected compositions corresponding to the ternary system evolved from the morphotropic phase boundary (MPB) region, where a coexistence of tetragonal and rhombohedral/monoclinic symmetries should be observed to a single pseudocubic symmetry. It should be noted that it is unfeasible to discriminate between the rhombohedral and monoclinic structures from standard XRD data, for which a Rietveld study would be required, and even then it is not as straightforward as illustrated by the contradicting previous reports.^{65,66} So, we will denote as rhombohedral/monoclinic or *R3c/Cc* phase, till Rietveld refinement is present.

Thereby, three different structural regions can be distinguished. The first one corresponds to BiFeO_3 -rich compositions, (A–C); in which coexistence of tetragonal and rhombohedral/monoclinic symmetries is clearly observed, the latter one being the major phase, in a good agreement with the MPB of the BiFeO_3 – PbTiO_3 binary system.^{61,64,64,113} The second region, which belongs compositions (D–E) the broad width of the peaks most probably indicates a coexistence of different polymorphs that unfortunately cannot be differentiated. The third region corresponds to the BiMnO_3 -rich compositions (F–K) and exhibits only one pseudo-cubic phase.

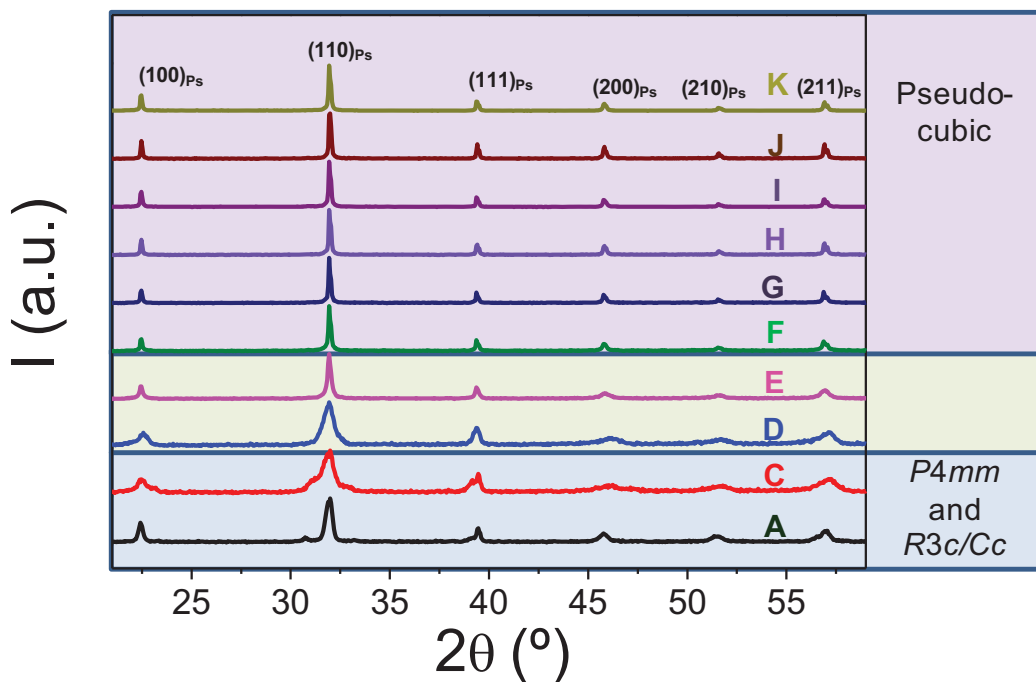


Figure 3.4: XRD patterns of the ternary system along the line connecting the MPB of the binary phases obtained by mechano-synthesis and thermally treated at 950 °C and subsequently slow cooled (rate $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

Note, in the case of the sample K, though it was reported to correspond to the MPB region of the binary system BiMnO_3 – PbTiO_3 , only one polymorph has been obtained. This issue was already observed in previous works of our group,⁷⁰ where a competition between the tetragonal and the pseudocubic perovskites takes place, depending on the cooling rates employed. After the thermal treatment at 950 °C a tetragonal phase was

isolated when the sample is cooled by quenching;* a pseudocubic one was obtained after a slow cooling; and a mixture of the two polymorphs occurs by the combination of both thermal protocols (slow cooling + heating + quenching).

Taking into account the previous result for the $0.4\text{BiMnO}_3\text{--}0.6\text{PbTiO}_3$, the behavior of the ternary system under different cooling rates was explored. A fast cooling (air-quenching) from 950 °C, results in a different phase stabilized at room temperature (RT). Figure 3.5 shows the XRD patterns of the same compositions but by using a quenching (fast cooling in air) from the same temperature 950 °C. For compositions close to the $\text{BiFeO}_3\text{--PbTiO}_3$ edge member, *i.e.* (*A–C*), coexistence of two polymorphs with tetragonal and rhombohedral/monoclinic symmetries is clearly observed. However with increasing of the amount of Mn, the $P4mm$ phase starts to prevail over the $R3c/Cc$ one, which is hardly discernible above composition *D*. Nevertheless, the pseudocubic phase is still present for all compositions up to the $\text{BiMnO}_3\text{--PbTiO}_3$ edge member. Although coexisting polymorphic phases are being assumed isostructural with the edge binary systems, it must be remarked again that our XRD data do not allow symmetry to be unambiguously ascertained.

Summarizing, all the new compositions prepared are liable to present phase coexistence, which could be mostly separated by using different cooling rates. However, for compositions up to *E*, the phase separation is not feasible with the thermal treatments, so they always exhibit phase coexistence with either slow cooling or quenching treatments. Composition *A–D* exhibits a rhombohedral/monoclinic and tetragonal coexistence for both treatment types. Compositions *F–K* are likely to present pseudocubic and tetragonal phases, while compositions *D–E* are likely to present coexistence of up to three different polymorphs: tetragonal, rhombohedral/monoclinic and pseudocubic (depending on the thermal treatment). With these results it is possible to conclude that, a competition between different related polymorphs occurs, depending on the cooling rates used, in the whole line that connects the MPBs of the binary systems. Hence, it can be considered a line of MPBs.

* See Capítulo 2, Section 2.1 for definition of slow cooling and quenching treatments.

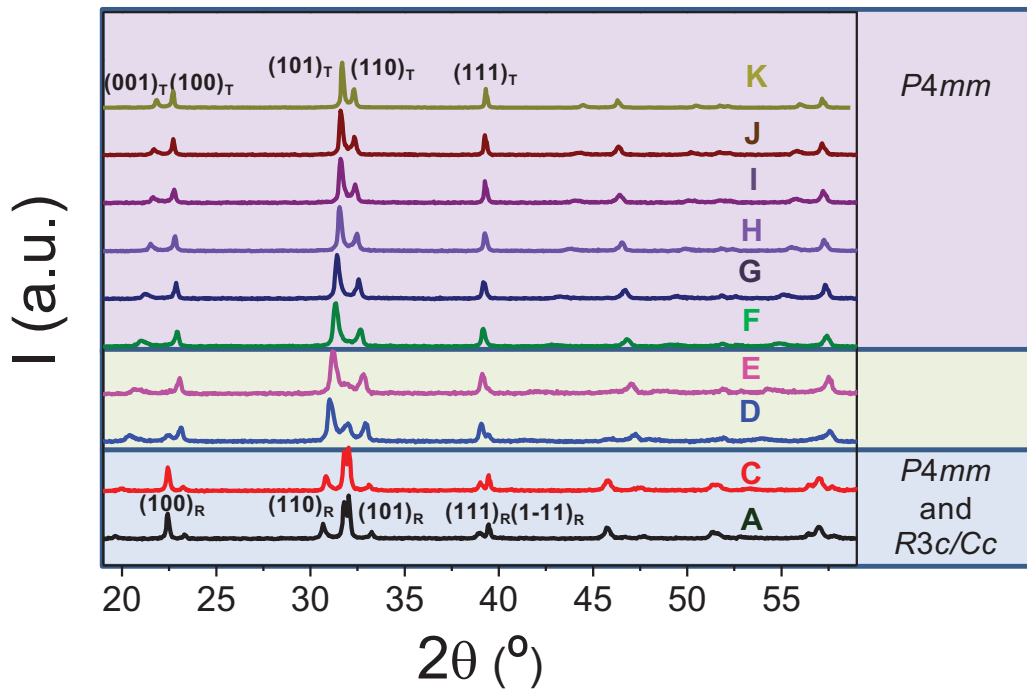


Figure 3.5: XRD patterns of the ternary system along the line connecting the MPB of the binary ones obtained by mechanosynthesis and thermally treated at 950 °C and subsequently fast cooled (quenching) in air.

The highly dependence of the phase stabilized with the different thermal treatments might be related with the domain configuration of ferroelectric state. In samples which exhibit MPB, phases that coexist have similar thermodynamic stability. Once these samples are cooled fast or slow through the Curie temperature, the nucleation of ferroelectric domains occurs in a different way, ending up in different phases stabilized.

Figure 3.6 shows a sequence of different thermal treatments performed over the same sample of composition *D*. A coexistence of phases seems to be present by slow cooling attending to the wide peak. Then, with a subsequently quenching in the same sample, coexistence between a tetragonal and rhombohedral/monoclinic phase was obtained. Finally, the same coexistence of phases was observing after a new slow cooling without mass changes (protocol slow cooling + heating + quenching + heating + slow cooling).

On the other hand, the opposite protocol was also used to investigate the reversibility of the phases stabilized. That is, starting from the powders of composition *D* with quenching treatment from 950 °C, where, there is a coexistence of rhombohedral/monoclinic/tetragonal phase, with a subsequently slow cooling a wide peak is obtained. Though, similarity to the previous case, the initial coexistence of rhombohedral/monoclinic and tetragonal phases is restored with the protocol (quenching + heating + slow cooling + heating + quenching), showing differences in the ratio of rhombohedral/monoclinic/tetragonal phases. Regardless the protocol used, the same combination of phases are obtained after a slow cooling or quenching.

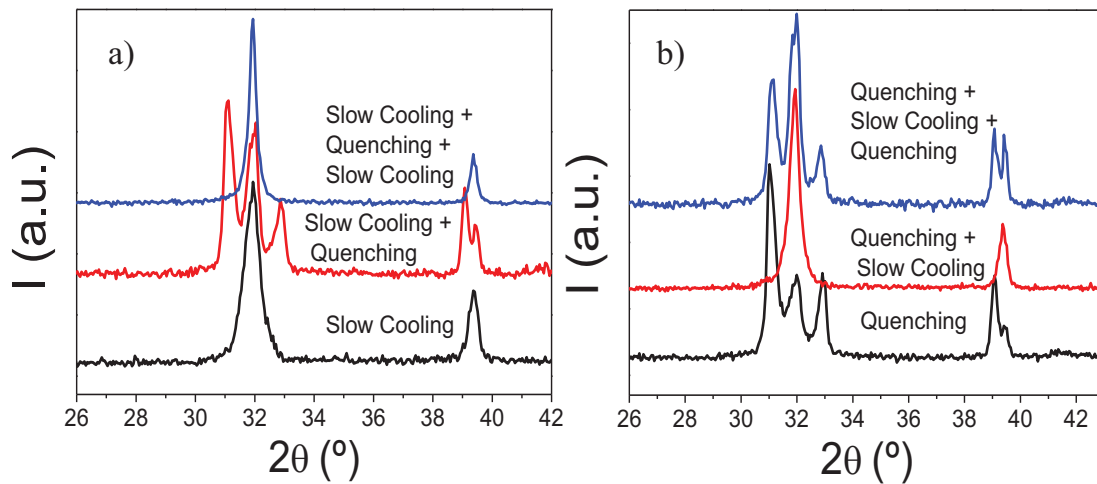


Figure 3.6: Evolution of the profiles of (110) pseudocubic diffraction lines in the sample *D* for studies of reversibility of the phases obtained in the sample mechano-synthesized and subsequently thermally treated at 950 °C with different cooling rates.

The unit cell parameters have been determined by least-square refinement method from the XRD data of the samples crystallized at the higher temperature for all compositions belonging to the line connecting the MPB of the binary systems, with either slow cooling or quenching treatments. For simplicity, an approach towards the thoroughly structural characterization of the phases involved will be described later on. In this calculation, the phases taking into account for the BiFeO₃-rich compositions were tetragonal *P4mm*, (No. 99) and rhombohedral phase *R3c* (No. 160), isostructural with BiFeO₃. Whereas in the BiMnO₃-rich compositions a tetragonal *P4mm* (No. 99) and cubic phase *Pm-3m* (No. 221) for the pseudocubic one, were considered again for simplicity. This analysis was carried out

using the CELREF software.¹¹⁰ With the aim of studying the evolution of cell parameters into the line connected the MPB of the binary systems BiMnO₃–PbTiO₃ and BiFeO₃–PbTiO₃, by using only one variable; compositions *A–K* will be re-named as the formula $z(0.4\text{BiMnO}_3-0.6\text{PbTiO}_3)-(1-z)(0.7\text{BiFeO}_3-0.3\text{PbTiO}_3)$, as they are shown in Table 3.2.

Table 3.2: Samples A–K named with the formula $z(0.4\text{BiMnO}_3-0.6\text{PbTiO}_3)-(1-z)(0.7\text{BiFeO}_3-0.3\text{PbTiO}_3)$.

Name	z
A	0
B	0.0625
C	0.15
D	0.25
E	0.325
F	0.425
G	0.5
H	0.575
I	0.75
J	0.85
K	1

Lattice parameters of these materials were calculated from the XRD patterns and are shown in Figure 3.7. It is worth to mention the difficulties found on this calculation due to the phase coexistence that is reflected in the width of the peaks. So, it is difficult to distinguish between the phases present. Lattice parameters of the rhombohedral/monoclinic phase were only calculated for BiFeO₃–rich compositions (*A–C*) due to the large error found in compositions with less BiFeO₃ quantity. The parameters corresponding to the rhombohedral/monoclinic and pseudocubic phase exhibit similar values regardless the composition, whereas the α angle increases. With these results, the pseudocubic phase could be a rhombohedral one or an orthorhombic phase with a very small distortion which is impossible to solve by standard XRD technique. Note that, an orthorhombic *Pnma* (No. 62) phase with an also very small distortion was identified for compositions above the MPB of the binary system BiMnO₃–PbTiO₃ by precession electron diffraction.⁷⁰

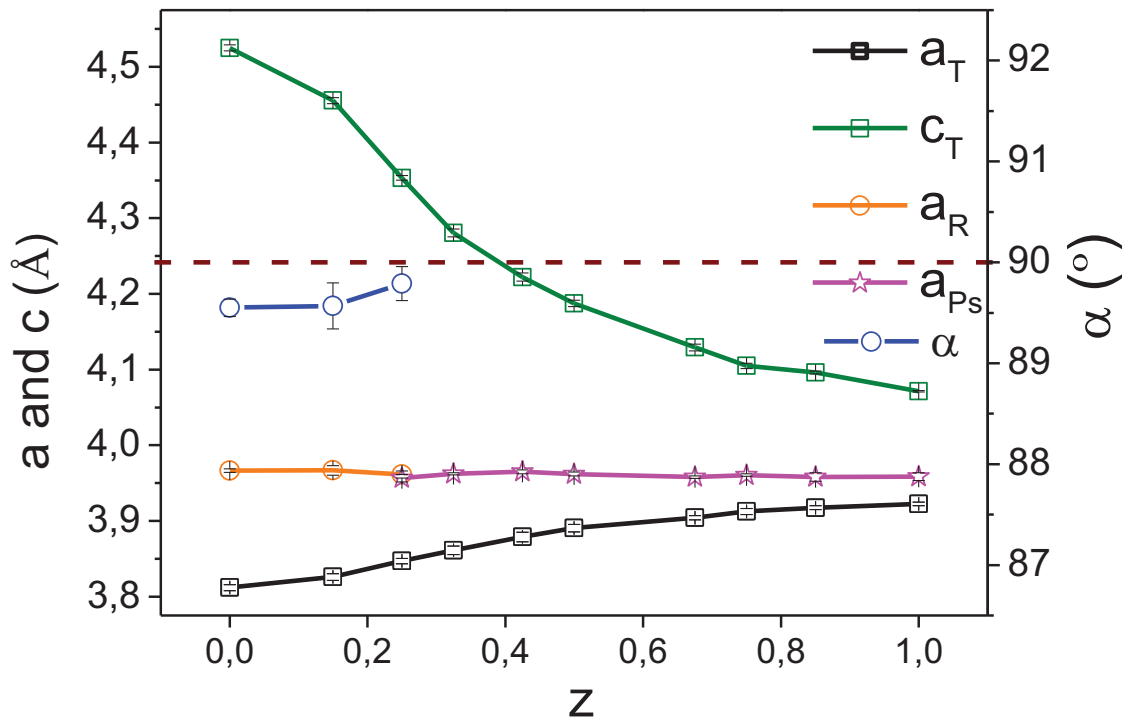


Figure 3.7: Evolution of the lattice parameters of composition attending to the formula $z(0.4\text{BiMnO}_3-0.6\text{PbTiO}_3)-(1-z)(0.7\text{BiFeO}_3-0.3\text{PbTiO}_3)$, for phases with tetragonal (a_T , c_T), rhombohedral (a_R , a) and pseudocubic (a_{Ps}) symmetry. Standard deviation is represented as 3σ .

Figure 3.8 shows the tetragonality (ratio of the cell parameters, c/a) and the lattice volume of samples involved. In both cases, two compositional ranges may be differentiated. That is, below and above composition with $z = 0.575$. The huge tetragonality exhibited for the MPB $0.7\text{BiFeO}_3-0.3\text{PbTiO}_3$ composition ($c/a \sim 1.18$), though still high for compositions close to the end member, decreases significantly with the increase of Mn content and spontaneous strain ($c/a-1$) becomes 3 times lower ($c/a \sim 1.06$) for composition $z = 0.575$. At this composition, the ternary system shows roughly the same c/a ratio than model tetragonal PbTiO_3 .¹¹⁴ For compositions above, the tetragonality continues decreasing, but at lower rate, reaching the minimum for the MPB $0.4\text{BiMnO}_3-0.6\text{PbTiO}_3$ composition ($c/a = 1.03$). The same behavior was found in the evolution of the volume of the tetragonal phase, it decreases fairly quickly between A–G. Above this composition, there is a slower decrease.

Note that in ferroelectric perovskites, large tetragonality (spontaneous strain) means large polarization and high T_C , but also high coercive fields which makes polarization switching difficult, needing very-high electric fields. In addition, the processing of high-quality ceramics is highly challenging for such large tetragonality. A reduction of the c/a ratio in some extent could be even advantageous for optimal processing and better functionality, in particular for MPB systems.

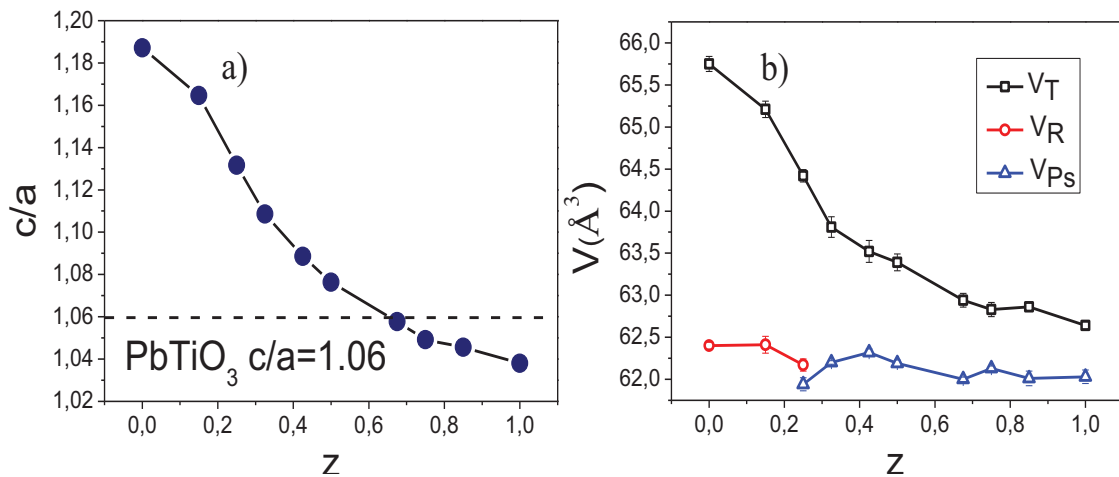


Figure 3.8: Evolution of a) tetragonality (c/a), tetragonality value for PbTiO_3 is indicated.¹¹⁴ b) Lattice volume of the different tetragonal (V_T) rhombohedral (V_R) and pseudocubic (V_{Ps}) phases obtained across the line of MPBs, $z(0.4\text{BiMnO}_3-0.6\text{PbTiO}_3)-(1-z)(0.7\text{BiFeO}_3-0.3\text{PbTiO}_3)$.

For PbTiO_3 -based piezoelectric materials, the highest performance occurs at the MPB, in which rhombohedral (or monoclinic) polymorphs coexist with a tetragonal one that exhibits typically $c/a \sim 1.025$.¹¹⁵ For these materials, c/a ratio typically decreases from ~ 1.064 (value for PbTiO_3) on approaching the MPB, while no significant changes take place in the lattice volume across it, like the cases of $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ or $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$ among many others. The solid solution of $\text{BiFeO}_3-\text{PbTiO}_3$ presents a different MPB, and it is the only ferroelectric perovskite with a polymorphic MPB region that shows increasing c/a ratio with decreasing PbTiO_3 , and also an abrupt change in the lattice volume at the MPB when moving from one polymorph to other.^{61,65} Its tetragonality is perhaps the highest reported in ferroelectric MPB systems. In relation to the ternary system under study, an evolution from this latter type of MPB to the

former one seems to happen. Therefore, the slope change in the c/a vs. z curve at composition H , might indicate this evolution. Experimental and theoretical studies have shown the key role of the hybridization between (Bi, Pb)(6s, 6p) and O(2p) orbital for the huge tetragonality of MPB $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$.¹¹⁶ However, tetragonality is strongly coupled to the B -cation displacement and weakly coupled to the A -cation one,¹¹⁵ so the role of the substitution of Mn^{3+} for Fe^{3+} in covalence effects needs to be also considered. This phenomenon is the opposite as expected in a classical Jahn-Teller effect of the Mn^{3+} , for which the tetragonality should be increased with its incorporation.

In order to study the phase coexistence at BiFeO_3 -rich region, new compositions were designed and synthesized around composition D and perpendicularly to the line of MPBs (see Figure 3.9). This composition D exhibits phase coexistence of the three different polymorphs with either slow cooling or quenching from high temperatures. Figure 3.9 shows the schematic diagram of the ternary system and the additional compositions prepared, to which the same thermal treatments were applied. In the case of samples with quenching, the tetragonal phase evolves towards a rhombohedral/monoclinic one with the increase of Mn (Figure 3.9a). However, when the samples are thermally treated and slow cooled, the tetragonal phase evolves towards a pseudocubic one by doing a slow cooling (Figure 3.9b). This clearly demonstrates that intermediate compositions are liable to show phase coexistence of the three polymorphs above mentioned.

Moreover, a new line of compositions in the upper region of the line of MPBs at the BiFeO_3 -rich region were also synthesized to deepen in this phase coexistence (see schematic diagram in Figure 3.10). For these compositions with a thermal treatment from 950 °C and quenching, the prevailed phase is the rhombohedral/monoclinic one, while a tetragonal phase starts to appear (in coexistence) with increasing Mn content (Figure 3.10a). On the other hand, a rhombohedral/monoclinic phase evolves towards pseudocubic one, when they are slowly cooled (Figure 3.10b). So, in this region,

coexistence of rhombohedral/monoclinic and pseudocubic phases appears for a few compositions.

Therefore, this indicates a wide compositional range of coexistence of the three polymorphs at the BiFeO_3 -rich region.

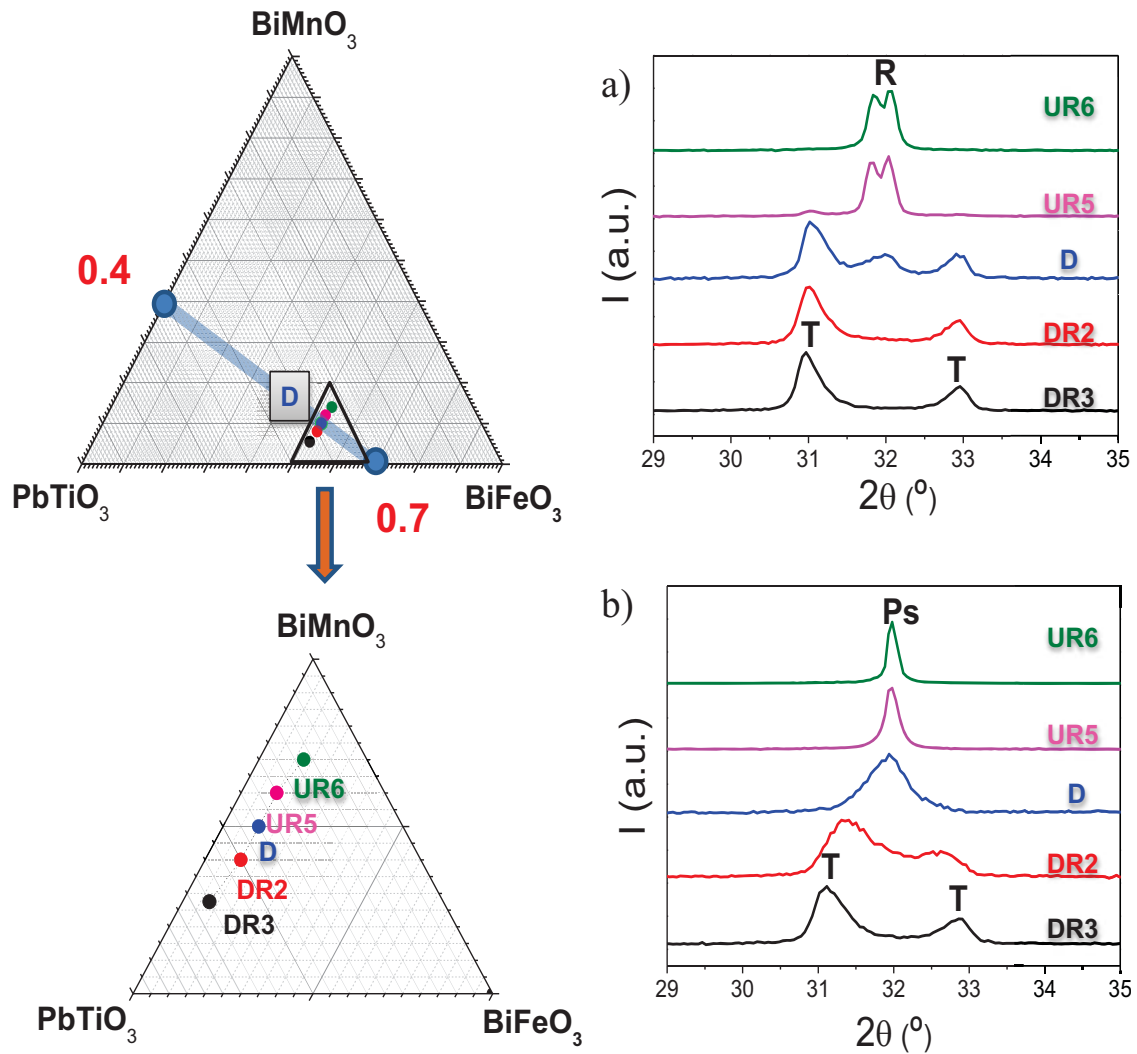


Figure 3.9: Evidence of phase coexistence for compositions around composition D and perpendicularly to the line of MPBs; T , R , Ps stand for the tetragonal, rhombohedral and pseudocubic symmetries, respectively. a) Materials with quenching from 950 $^\circ\text{C}$, b) the same compositions but with slow cooling. In both cases, the pattern is presented around $2\theta \approx 32^\circ$, close to the typical position of the (110) pseudocubic diffraction line.

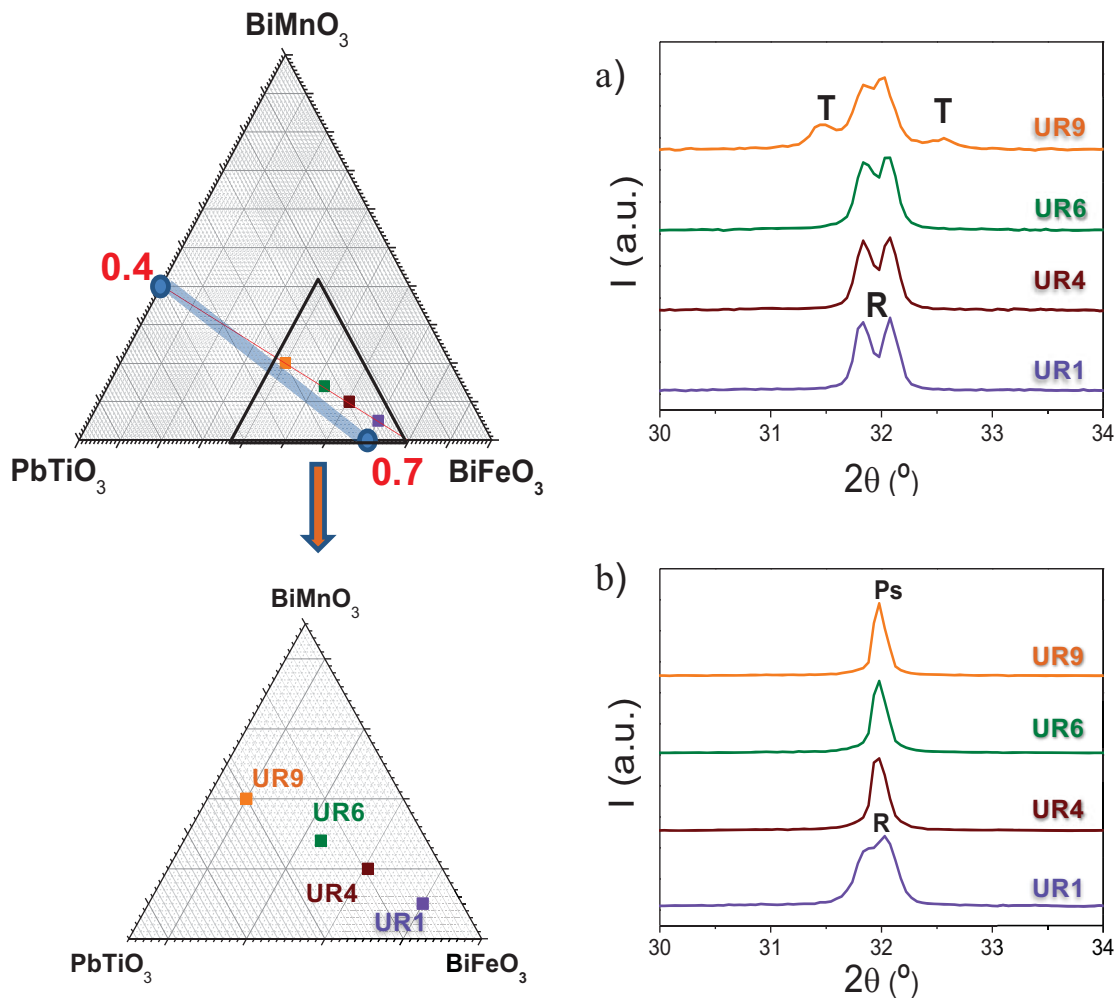


Figure 3.10: Evidence of phase coexistence for compositions in the upper region of the line of MPBs; T, R, Ps stand for the tetragonal, rhombohedral and pseudocubic symmetries, respectively. a) Materials with quenching from 950 $^\circ\text{C}$, b) the same compositions but with slow cooling. In both cases, the pattern is presented around $2\theta \approx 32^\circ$, close to the typical position of the (110) pseudocubic diffraction line.

3.2. Structural Determination

3.2.1. *BiMnO₃-rich Compositions*

For the proper structural determination of the phases coexisting at the MPBs, high-resolution XRD was used at room temperature and also at increasing temperatures. These measurements were carried out in Laboratoire Structures, Propriétés et Modélisation des Solides (SPMS), in Châtenay-Malabry, France; under supervision of Prof. Jean-Michel Kiat during a stay for a total of three months. Additionally, selected compositions were studied by using neutron diffraction technique; these kinds of experiments were done in Laboratoire Léon Brillouin (LLB) in Saclay, France in a short stay of one week under supervision of Prof. Florence Porcher.

Firstly, the BiMnO_3 -rich region of the compositions prepared (compositions $G-K$ see Table 3.1) are analyzed. As mentioned above, these samples exhibit single phase perovskite-type structure after 18 h of mechanosynthesis. The materials were then thermally treated at 950 °C during 12 h in order to obtain an adequate crystallinity for the structural determination. Following previous studies on thermal stability, two different cooling were again used: a slow cooling with a rate of 3 °C·min⁻¹ and a fast cooling (quenching) in air. High-resolution XRD patterns were then analyzed by the Rietveld method using JANA2006 software.¹⁰⁹ First of all, the studies were focused on the edge $0.4\text{BiMnO}_3-0.6\text{PbTiO}_3$ for determining the actual symmetry of the phases present at the MPB, in particular that of the macroscopically pseudocubic one. The evolution of the phases with temperature (with thermal treatments either quenching or slow cooling) was first studied.

Figure 3.11a and Figure 3.11b show the temperature evolution of the (110) pseudocubic diffraction line for samples with both thermal treatments. Le Bail method was used to fit the profile of the patterns obtained on the sample with slow cooling. A pseudocubic phase is obtained at room temperature (note the double peaks come from the use of a diffractometer with Cu $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}$ doublet), whereas a tetragonal phase crystallizes after quenching.

The BiMnO₃–PbTiO₃ was reported to exhibit a phase coexistence of a pseudocubic phase and a tetragonal ferroelectric phase with *P4mm* space group, isostructural with model PbTiO₃.^{70,71}

The macroscopically pseudocubic phase is reported for compositions in the binary system xBiMnO₃–(1-x)PbTiO₃ with $x \geq 0.4$, in which a frustration effect arising from the different preferred environments of the cations, resulting in the absence of long-range coupling of ionic displacements.⁷¹ This pseudocubic phase has been proposed to be an orthorhombic distortion with space group *Pnma* for the binary system xBiMnO₃–(1-x)PbTiO₃ with composition $x = 0.5$, that is, far from the MPB.⁷⁰ Indeed, the *Pnma* phase is also presented in BiMnO₃ in different conditions: (i) stabilized at high temperature, above 500 °C,^{117,118,119} (ii) obtained at high pressure, above 8.6 GPa,¹²⁰ (iii) or in partially oxidized BiMnO_{3+δ} phases, with $\delta \geq 0.14$.¹² Although, contrary of our cases, the *Pnma* structure in BiMnO₃ exhibits high distortion, with lattice parameters of $a = 5.5132(3) \text{ \AA}$, $b = 7.5752(3) \text{ \AA}$, $c = 5.4535(3) \text{ \AA}$.¹²

The evolution of the lattice parameters with temperature was first analyzed in 0.4BiMnO₃–0.6PbTiO₃ as shown in Figure 3.11c. In the case of the sample with quenching, the difference between the tetragonal cell parameters a_T and c_T decreases with increasing temperature, indicating a reduction of the distortion. The Le Bail analysis indicates the presence of a second polymorph besides a tetragonal one, due to ground peak obtained in the patterns around room temperature, though it is difficult to distinguish at first sight. Two phases are observed around 230 °C, the pseudocubic and the tetragonal one. At higher temperatures, only the pseudocubic phase is observed, above 600 °C the a_{ps}^* parameter has a different trend which probably indicates the evolution towards the high-temperature cubic phase. On the contrary, only the pseudocubic phase is present in samples with slow cooling, where only two regions are clearly differentiated, according to the evolution of the pseudocubic parameter (a_{ps}), only one change of slope appears also around 600 °C, which must be also associated with the transition to the high-temperature cubic phase. Results indicate that the phase coexisting with the tetragonal one at the MPB is not cubic, but actually presents a tiny

distortion of the octahedral. Note also the similarity of the a_{Ps} and a_{Ps}^* parameters at high temperatures.

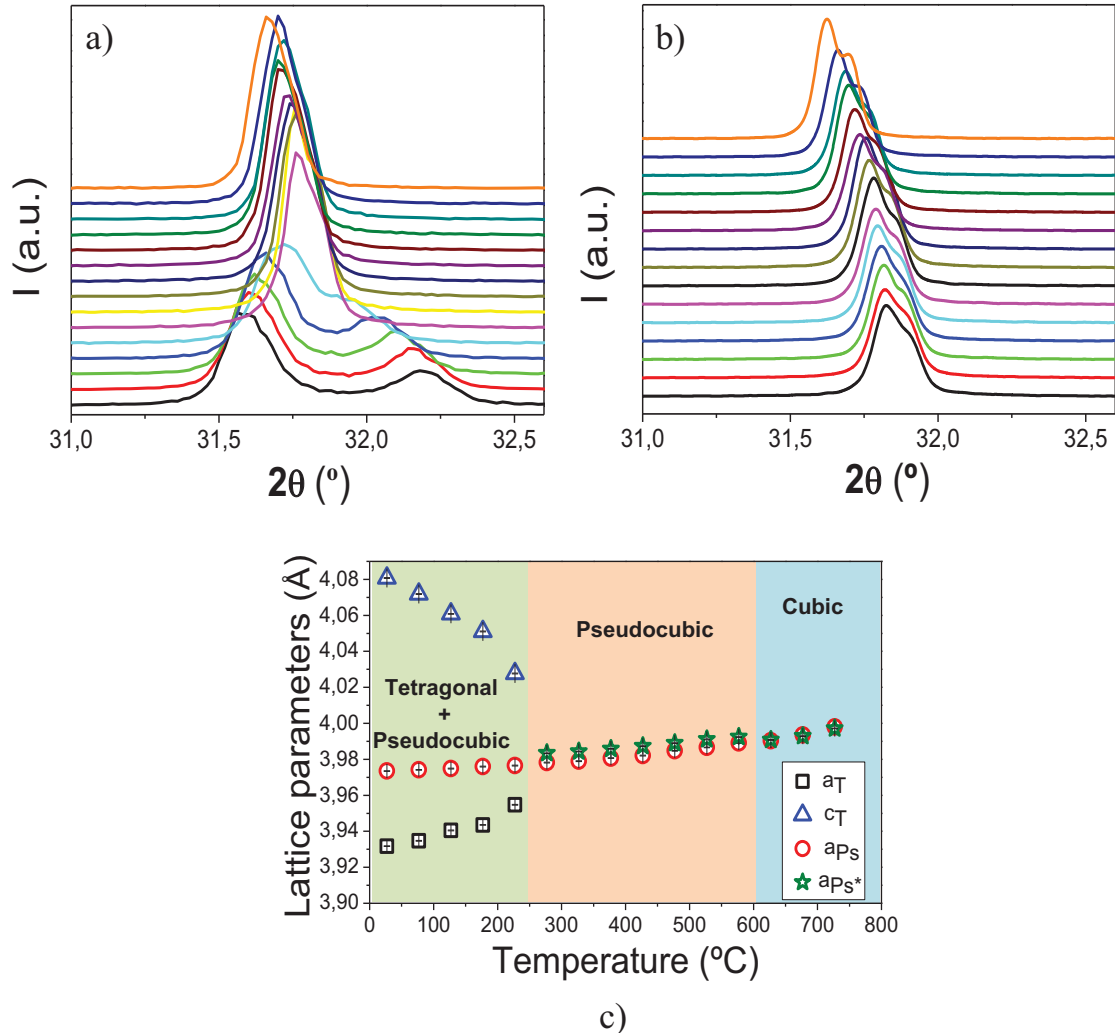


Figure 3.11: Temperature evolution of the patterns around $2\theta \approx 32^\circ$, close to the typical position of the (110) pseudocubic diffraction line, between 25–727 $^\circ\text{C}$ for $0.4\text{BiMnO}_3-0.6\text{PbTiO}_3$ (sample K) a) with quenching in air b) and with slow cooling. c) Lattice parameters of the tetragonal (a_T , c_T) and pseudocubic (a_{Ps}^* for the pseudocubic phase obtained by slow cooling, a_{Ps} for the pseudocubic phase obtained by quenching) phases obtained from Le Bail method with quenching in air.

Neutron diffraction studies were then carried out at room temperature in order to better identify the symmetry of the so called pseudocubic phase. Figure 3.12 shows the neutron diffraction pattern in which no evidences of superstructure peaks were found.

This fact should imply no tilting of the octahedral in this material and the pattern seems therefore to be of a cubic centrosymmetric structure.

The pattern was analyzed by the Rietveld method, to which a cubic phase $Pm-3m$ and an orthorhombic $Pnma$ phases (or $P4mm$, $C2/c$, $P2_1/c$ and $C2$) were chosen as structural models. The best fits between observed and calculated profiles obtained by the Rietveld refinements were compared to choose among the models. In the case of the cubic phase $Pm-3m$, statistical parameters of goodness-of-fit indicator, $GOF = 2.67$; $R_{wp} = 3.74$, $R_p = 2.69$, were obtained. Whereas, in the case of the orthorhombic $Pnma$, a slight improvement of these parameters was obtained $GOF = 2.59$; $R_{wp} = 3.62$; $R_p = 2.70$. A major issue in the application of the Rietveld method to this pattern arises from the sharp in the base of all peaks. This anomalous width base seems to be likely originated from size distribution of the powder sample.¹²¹

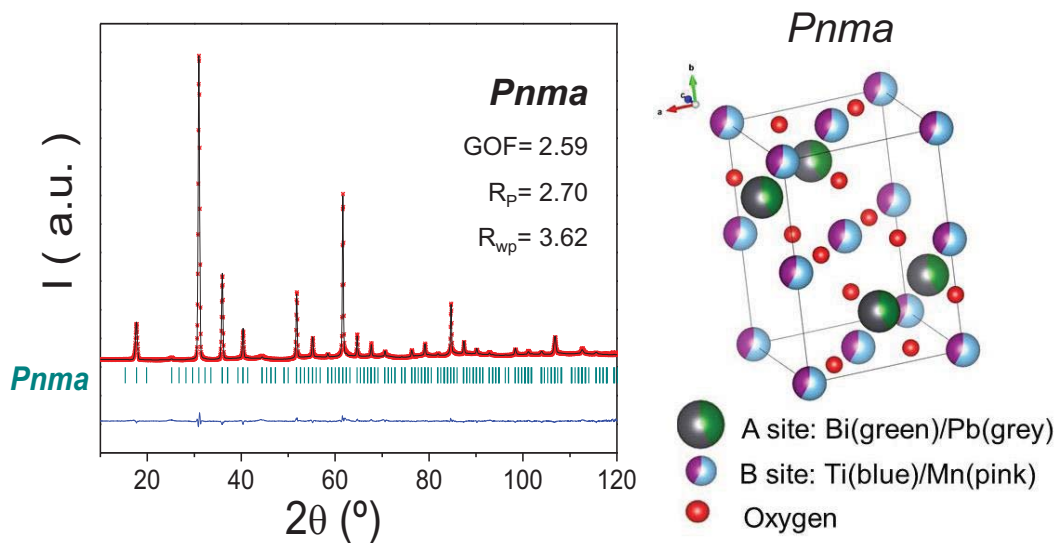


Figure 3.12: Observed (dotted), calculated (continuous line) and their difference (bottom line) profiles obtained from Rietveld analysis at room temperature of neutron diffraction pattern of $0.4BiMnO_3-0.6PbTiO_3$ using the orthorhombic $Pnma$ space group and a 3D representation of the structure .

Taking into account previous works for $BiMnO_3-PbTiO_3$ compositions with more Mn content, and the slight improvement of the refinement by using an orthorhombic $Pnma$ space group, it is possible to conclude that the phase obtained at the MPB is an orthorhombic distorted perovskite structure. The $Pnma$ space group is centrosymmetric

in the orthorhombic crystalline system. This deviation of the ideal perovskite structure comes from the ability of the corner-sharing octahedral framework to undergo cooperative octahedral tilting distortions due to the size mismatch between the A and B cations. The $Pnma$ (No. 62) is one of the most common space group found in perovskites.¹²² This orthorhombic space group is defined as a superstructure of the perovskite with $Z = 4$; the unit cell dimensions with a new a- and c-axes are larger than the cubic unit cell edge by square root of 2, and the b-axis is twice as large as the cubic unit cell edge.⁴⁷

Figure 3.13 shows the high-resolution XRD patterns obtained for the composition I, that is, $\text{Bi}_{0.47}\text{Pb}_{0.53}\text{Fe}_{0.17}\text{Mn}_{0.3}\text{Ti}_{0.53}\text{O}_3$, with the thermal treatment at 950 °C during 12 h with either a) slow cooling or b) quenching. The symmetry of the phases obtained are the same as in the case of the binary system: an orthorhombic $Pnma$ (with slow cooling) and a tetragonal $P4mm$ (85%) with a small amount of orthorhombic $Pnma$ (15%) (with quenching).

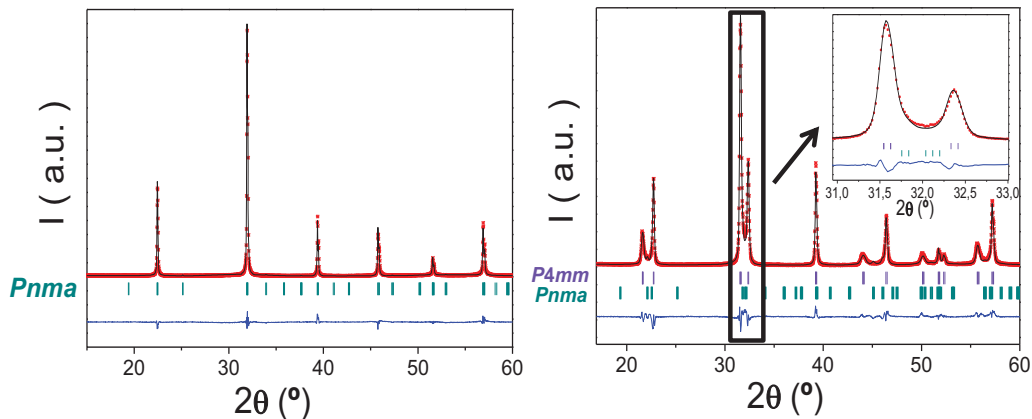


Figure 3.13: Observed (dotted), calculated (continuous line), and their difference (bottom line) profiles obtained from Rietveld analysis at room temperature of high-resolution XRD pattern of sample I a) with slow cooling using orthorhombic $Pnma$ space group b) with quenching in air using orthorhombic $Pnma$ and tetragonal $P4mm$ space groups.

However, there is a remarkable anomaly of the width of the peaks in the patterns. This could be a result of the existence of a polar axis in the tetragonal phase and/or strain due to the crystallization of two distorted perovskites in the same material. Thus,

in order to perform an adequate fitting of the patterns, an anisotropic strain broadening model was implemented. The model used was that proposed by Stephens,¹²³ which is the most common one and it is incorporated in the JANA2006 software.¹⁰⁹

Similar behavior to these two materials was found in the case of the composition *G*, (located right in the middle of the line of MPBs). Figure 3.14a shows the neutron diffraction pattern of this material with quenching, in which a coexistence of tetragonal *P4mm* and orthorhombic *Pnma* is still found, with very good statistical parameters of the fitting. Again, anomalous width peaks, as in the previous cases, were obtained. The study also involves the phase evolution with temperature; in order to compare its behavior for a material with high amount of Fe to that observed in the 0.4BiMnO₃–0.6PbTiO₃. Figure 3.14b and c show the evolution of the high-resolution XRD patterns and lattice parameters with temperature (note, a Cu K_β was used, in order to avoid the contributions of Cu K_α doublet which makes wider the peaks), in which a transition around 420 °C can be distinguished between the orthorhombic and tetragonal phases. This seems to be a partial polymorphic phase transition between these two polymorphs. The transition at 420 °C is well defined following the temperature evolution of the tetragonality (*c/a*) in Figure 3.14d. Then, at 510 °C the tetragonal phase fully transforms into the orthorhombic one. Finally, the orthorhombic phase transforms into cubic at about 600 °C, the inset in the Figure 3.14c better shows the phase transition. Therefore, the sequence of phase transitions seems to be the same for all compounds at the BiMnO₃–rich region. That is, from tetragonal to orthorhombic to cubic; though with slow cooling the material fully crystallizes directly into orthorhombic phase.

Table 3.3 summarizes the statistical and refined structural parameters for the *P4mm* and *Pnma* phases obtained by the Rietveld analysis of the high-resolution XRD pattern for the compounds under study. The refined position coordinates, thermal parameters and complete patterns of these compositions are given in APPENDIX I, I.1–I.6. The parameters for the *Pnma* phases were taken from the patterns of the sample with slow

cooling, whereas those for the $P4mm$ phase were taken from the patterns of the sample with quenching.

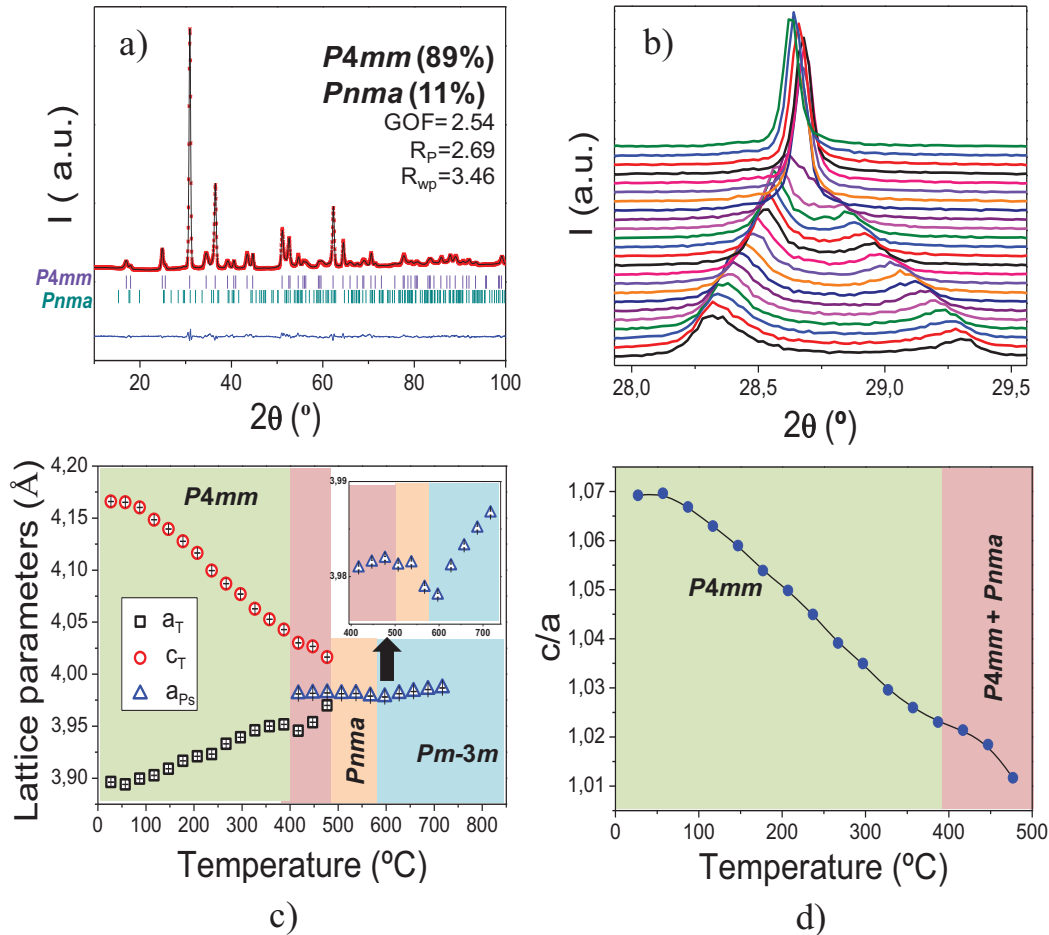


Figure 3.14: a) Observed (dotted), calculated (continuous line), and their difference (bottom line) profiles obtained from Rietveld analysis at room temperature of neutron diffraction pattern of sample G with quenching in air using orthorhombic $Pnma$ and tetragonal $P4mm$ space groups. b) Temperature evolution of the patterns around $2\theta \approx 32^\circ$, close to the typical position of the (110) pseudocubic diffraction line, between 25–717 $^\circ\text{C}$. c) Lattice parameters of the tetragonal a_T , c_T and pseudocubic a_{Ps} phases obtained from Le Bail method (inset shows a zoom indicating the evolution of the orthorhombic phase to the cubic one). d) Evolution of the tetragonality (c/a) with temperature.

In all cases, the initial structural model for the tetragonal phase was $P4mm$ (No. 99) space group. This phase corresponds to that of PbTiO_3 structure at room temperature. With this model, the Bi/Pb occupy the Wyckoff position 1a site at $(0, 0, \delta_z)$, the

Fe/Mn/Ti occupy the 1b site at $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+\delta_{zb})$, and the oxygen occupy two different Wyckoff positions: O1 is placed at 1b site at $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \delta_{zO1})$ and O2 in 2c site at $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}+\delta_{zO2})$. The Bi/Pb was settled at the origin of the unit cell.¹¹⁴

Table 3.3: Refined structural parameters and agreement factors of samples K, I and G at room temperature, using coexistence of orthorhombic *Pnma* and tetragonal *P4mm* phases.

Composition		<i>Bi_{0.4}Pb_{0.6}Mn_{0.4}Ti_{0.6}O₃ (K)</i>	
S. G.	<i>Pnma</i>		<i>P4mm</i>
Lattice Parameters	$a = 5.601(1) \text{ \AA}$ $b = 7.914(5) \text{ \AA}$ $c = 5.601(7) \text{ \AA}$		$a = 3.919(9) \text{ \AA}$ $c = 4.070(5) \text{ \AA}$
Statistical Parameters	$R_{wp} = 10.18$; $R_p = 8.93$; $R_{exp} = 6.65$ GOF = 1.53		$R_{wp} = 10.14$; $R_p = 8.63$; $R_{exp} = 6.76$ GOF = 1.50
Phase fraction	0.25		0.75

Composition		<i>Bi_{0.47}Pb_{0.53}Fe_{0.17}Mn_{0.3}Ti_{0.53}O₃ (I)</i>	
S. G.	<i>Pnma</i>		<i>P4mm</i>
Lattice Parameters	$a = 5.602(9) \text{ \AA}$ $b = 7.917(9) \text{ \AA}$ $c = 5.604(5) \text{ \AA}$		$a = 3.910(8) \text{ \AA}$ $c = 4.110(9) \text{ \AA}$
Statistical Parameters	$R_{wp} = 13.12$; $R_p = 9.63$; $R_{exp} = 8.36$ GOF = 1.57		$R_{wp} = 11.19$; $R_p = 8.73$; $R_{exp} = 5.89$ GOF = 1.90
Phase fraction	0.15		0.85

Composition		<i>Bi_{0.55}Pb_{0.45}Fe_{0.35}Mn_{0.2}Ti_{0.45}O₃ (G)</i>	
S. G.	<i>Pnma</i>		<i>P4mm</i>
Lattice Parameters	$a = 5.601(7) \text{ \AA}$ $b = 7.915(5) \text{ \AA}$ $c = 5.603(4) \text{ \AA}$		$a = 3.898(9) \text{ \AA}$ $c = 4.149(2) \text{ \AA}$
Statistical Parameters	$R_{wp} = 10.16$; $R_p = 8.93$; $R_{exp} = 6.77$ GOF = 1.50		$R_{wp} = 13.31$; $R_p = 10.32$; $R_{exp} = 9.51$ GOF = 1.40
Phase fraction	0.25		0.75

On the other hand, the model considered for the orthorhombic phase was *Pnma* (No. 62). In this model, the Bi/Pb occupy the Wyckoff position 4c site at $(\delta_x, 1/4, z)$, the Mn/Ti occupy 4b site at $(0, 0, 1/2)$ and the oxygens occupy two different Wyckoff positions: O1 is placed at 4c site at $(1/2 - \delta_{xO1}, 1/4, z)$ and O2 in 8d site at $(1/4 + \delta_{zO1}, y, 3/4 - \delta_{zO2})$.¹²⁴

Summarizing, results indicates that the crystal structure evolution for BiMnO₃-rich region compounds in the line of MPBs of the ternary system seems to be analogous to that of edge member 0.4BiMnO₃-0.6PbTiO₃. Tetragonality increases with increasing of the Fe content (1.038; 1.051; 1.06 for compositions *G*, *I*, *K* respectively). Whereas, the orthorhombic distortion (considering b/a or b/c) seemingly that does not differ so much with the incorporation of Fe.

3.2.2. BiFeO₃-rich Compositions

Firstly, 0.7BiFeO₃-0.3PbTiO₃ (composition *A*), is analyzed by high-resolution XRD. Rhombohedral *R3c* and monoclinic *Cc* structural models were tested (among others) for this system, in order to elucidate the controversy in the literature about the phases coexisting with the tetragonal *P4mm* one in BiFeO₃-PbTiO₃.^{65,66,67,125} A hexagonal (rhombohedral) distortion of the ideal perovskite with the non-centrosymmetric space group *R3c* (No. 161) and $a = \sqrt{2}a_p$, $c = 2\sqrt{3}a_p$ (a_p -parameter of the primitive perovskite unit) was considered in the Rietveld refinements since it is the symmetry present in BiFeO₃.¹⁴

To choose among the *R3c* and *Cc* models, the fits between observed and calculated profiles obtained by the Rietveld method were compared. For the initial structural model, a tetragonal phase with space group *P4mm* (No. 99) corresponding to that of model PbTiO₃ was considered. The initial lattice parameters and atom coordinates for the phases involved in the refinements were taken from previous reports on the BiFeO₃-PbTiO₃ binary system with composition at the MPB.^{65,113} This is highly

important for the tetragonal polymorph, for it shows a huge tetragonal distortion of $c/a \sim 1.18$, which is considerably higher than that of PbTiO_3 .²⁴

For the rhombohedral crystalline structure, its atomic positions can be described with the structural parameters \mathbf{s} , \mathbf{t} , \mathbf{e} , \mathbf{d} and ζ which are related to physical properties.¹²⁶ The \mathbf{s} and \mathbf{t} parameters are involved in the displacement of the A -site and B -site cations in ABO_3 perovskite structure so; they are related to an increase of the dipole moment and in consequence, the spontaneous polarization of the ferroelectric phase.⁶⁵ On the other hand, the oxygen octahedral tilt angle ω is related with the \mathbf{e} parameter through the expression $\tan \omega = 4\sqrt{3}\mathbf{e}$. The octahedral distortion appears in the \mathbf{d} value, whereas the octahedral strain is involved in the formula $(1+\zeta)$. The Wyckoff positions of the rhombohedral space group $R3c$ in a perovskite-type oxide (ABO_3) are as follow: the cations located at A and B positions correspond to a 6a Wyckoff position, whereas the oxygen is located at the 18b Wyckoff position. The coordinates for considering an hexagonal unit cell would be Bi/Pb = $(0, 0, \frac{1}{4}+\mathbf{s})$, Fe/Mn/Ti = $(0, 0, \mathbf{t})$ and O = $(\frac{1}{6}-2\mathbf{e}-2\mathbf{d}, \frac{1}{3}-4\mathbf{d}, \frac{1}{12})$, the initial values of BiFeO_3 were chosen for the refinements.⁵¹

On the other hand, monoclinic Cc space group (No. 9) with $a = \sqrt{6}a_p$, $b = \sqrt{2}b_p$, $c = \sqrt{2}c_p$ was tested. In this case, the 4a Wyckoff position generates five atoms and their coordinates are the following. Bi/Pb at $(0, \frac{1}{4}, 0)$, Fe/Mn/Ti at $(\frac{1}{4}+\delta_x, \frac{1}{4}+\delta_y, \frac{3}{4}+\delta_z)$, O1 at $(0 +\delta_{x1}, \frac{1}{4}+\delta_{y1}, \frac{1}{2}+\delta_{z1})$, O2 at $(\frac{1}{2}+\delta_{x2}, \frac{1}{2}+\delta_{y2}, 0+\delta_{z2})$ and O3 $(\frac{1}{2}+\delta_{x3}, 0+\delta_{y3}, 0+\delta_{z3})$. The initial lattice parameters and atom coordinates were taken for the previously reported data for the $0.7\text{BiFeO}_3-0.3\text{PbTiO}_3$.⁶⁹

A major problem in the application of the Rietveld method to this system arises from the fits of the peaks at high angles, for which the complexity of the profile resulting from the polymorphic phase coexistence is a handicap. This is further complicated by the crystal stresses present due to the large difference in transition strain between the two coexisting polymorphs (anisotropy factors due to ferroelectricity needs to also be considered). This requires the implementation of anisotropic strain broadening models, such as that proposed by Stephens.¹²³ The refined structural

parameters for the $R3c$ and Cc phases, using mixed models in coexistence with $P4mm$ polymorph, are given in Table 3.4 (the refined position coordinates, thermal parameters, etc., are also given in APPENDIX I, I.7 and I.8)

Attending to these refinements the model that best fits the profile would be that using the rhombohedral $R3c$ phase. However, the statistical parameters obtained from the refinement using both models are very similar, aside from fairly poor, so it is not possible to unambiguously discriminate among $R3c$ and Cc symmetries, even by using the Cu $K\beta$ line for diffraction experiments.

Table 3.4: Refined structural parameters and agreement factors obtained from the Rietveld refinements of $0.7\text{BiFeO}_3-0.3\text{PbTiO}_3$ (sample A), at room temperature, using mixture models with coexistence of rhombohedral $R3c$ and tetragonal $P4mm$, and of monoclinic Cc and tetragonal $P4mm$.

S.G.	$R3c$	$P4mm$	Cc	$P4mm$
Lattice parameters	$a = 5.585(4) \text{ \AA}$ $c = 13.843(0) \text{ \AA}$	$a = 3.808(9) \text{ \AA}$ $c = 4.530(9) \text{ \AA}$	$a = 9.783(4) \text{ \AA}$ $b = 5.583(2) \text{ \AA}$ $c = 5.625(4) \text{ \AA}$ $\beta = 125.74(3) \text{ \AA}$	$a = 3.809(1) \text{ \AA}$ $c = 4.531(2) \text{ \AA}$
Statistical parameters	$R_{wp} = 14.18$; $R_p = 12.62$; $R_{exp} = 6.69$ GOF = 2.12		$R_{wp} = 15.07$; $R_p = 13.25$; $R_{exp} = 6.70$ GOF = 2.25	
Phase fraction	0.75 ($R3c$) / 0.25 ($P4mm$)		0.75 (Cc) / 0.27 ($P4mm$)	

The evolution of the MPB phases with temperature was also studied for samples thermally treated at 950 °C with either quenching or slow cooling. Room temperature patterns seem to be very similar (aside from phase fraction), but the temperature evolution as is quite different (see Figure 3.15). For the sample with quenching, the $R3c/Cc$ phase diminish with increasing temperature, and above 210 °C the tetragonal $P4mm$ splits into two tetragonal phases with different lattice parameters, whereas a very

small amount of rhombohedral/monoclinic one remains. Then, at about 630 °C, the $R3c/Cc$ phase becomes cubic $Pm-3m$ and above 660 °C, it becomes also cubic the tetragonal one, in such a way that two cubic phases can be differentiated (see Figure 3.15a and Figure 3.15b). The evolution of the lattice parameters is shown in Figure 3.15b. This behavior could suggest the possibility of having two different compositional regions that give rise to the different phases, (e.g. a kind of core-shell structure), similar to that found in some lead-based perovskites as $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ (PMN-PT-PMW).¹²⁷

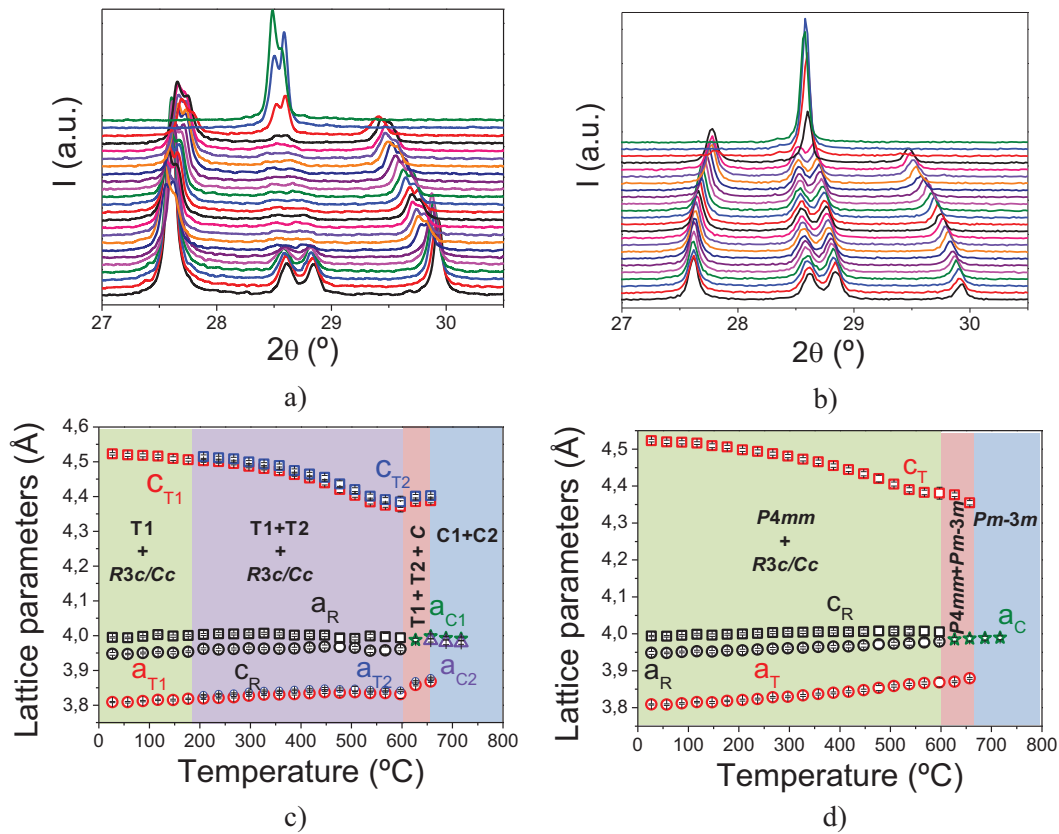


Figure 3.15: Temperature evolution of the patterns around $2\theta \approx 32^\circ$, close to the typical position of the (110) pseudocubic diffraction line, between 25–717 °C for $0.7\text{BiFeO}_3\text{-}0.3\text{PbTiO}_3$ (sample A), thermally treated at 950 °C a) with quenching in air b) and with slow cooling. Lattice parameters of the tetragonal (a_T , c_T), rhombohedral (a_R , c_R) and cubic (a_C) phases obtained from Le Bail method c) with quenching in air d) and with slow cooling. For the rhombohedral phase normalized lattice parameters $a_R = 2^{-1/2} a_{\text{hex}}$ and $c_R = 12^{-1/2} c_{\text{hex}}$ are plotted.

However, in our sample but with slow cooling a different temperature evolution of phases is obtained (see Figure 3.15c). In first place, the coexistence of rhombohedral/monoclinic and tetragonal phases in similar ratio persists up to high temperatures, wherein first the $R3c/Cc$ phase becomes cubic at 630 °C and then, the tetragonal one at about 690 °C, obtaining just one cubic phase at high temperature (see Figure 3.15d). Secondly, only one tetragonal phase is present in the whole temperature range, as well as, only one high-temperature cubic phase.

Note that the same sample was used for both XRD profiles, in the following sequence: 1 g of composition *A* was quenched from high temperature and XRD patterns were collected on increasing temperature, and then, the sample was slowly cooled from high temperature and again patterns were collected on increasing temperature. So, this result rules out the previous indication of presence of different compositional regions within the sample, and likely indicates an effect of the quenching treatment on the room temperature distribution and stability of coexisting phases, and of course on their temperature evolution. This tightly related with the crystal stresses induced during quenching trough T_C . So, the difference on the temperature evolution of phases arises just from the thermal treatment applied and not from different compositional regions during the synthesis.⁶⁴

The instability of the MPB phases under small changes in temperature has also been described by Kothai *et al.* who highlighted by X-ray and electron diffractions the metastable character of the rhombohedral ($R3c$) phase.⁶⁴ Kothai *et al.* have carried out a similar study on temperature evolution of the MPB phases in the $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ binary system. They have proposed that this particular MPB exhibits two different phase transition scenarios: (i) isostructural one, in which the cubic phase transforms into two tetragonal phases (T1–T2) or (ii) multiple transitions, in which the cubic phase transforms into three different phases (T1–T2–rhombohedral). They have suggested that a MPB like state arises due to the kinetic arrest of the metastable nuclei $R3c$, otherwise the equilibrium state of the system would exhibit pure tetragonal phase. Indeed, the presence of the rhombohedral phase at this particular MPB is crucial for the successful

processing of high dense materials, because it prevents the solid pellet from fragmentation, during cooling from sintering, by accommodating the large stress appearing in the formation of such a tetragonal phase with giant tetragonality. In this work, high-resolution XRD using K_{β} line of Cu allowed to distinguish between these two scenarios.

On the other hand, the temperature evolution of the phases indicates a direct transformation of each polymorph to the high temperature; in such a way that the polymorphic phase transition among the two ferroelectric polymorphs, typical of classical ferroelectric MPB materials, does not takes place.¹²⁸

Note that in most known ferroelectric material with MPB, they exhibit a phase diagram as is illustrated in Figure 3.16a. At this region, a rhombohedral/monoclinic phase transforms into a high-temperature cubic phase through a tetragonal one, thus a polymorphic phase transition (PPT) occurs between ferroelectric polymorphs,¹²⁹ and there is a “curved” MPB. On the other hand, the MPB of $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ system is totally different, as is schematically represented in Figure 3.16b. In this case, each polymorph transforms separately into the high-temperature cubic phase, in which the Curie temperature of the tetragonal phase is lower than rhombohedral/monoclinic one, contrary that occurs in classical MPB systems, resulting in a “flat” MPB.

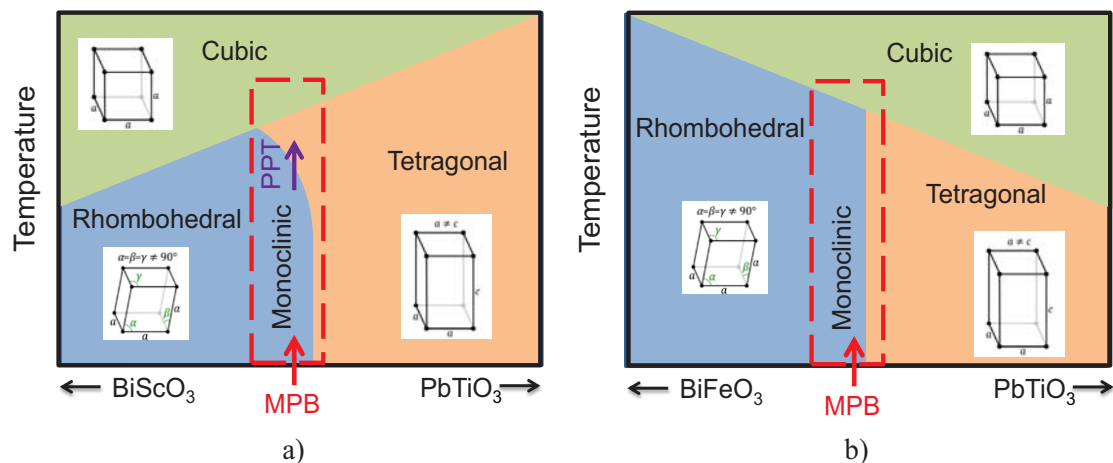


Figure 3.16: Schematic drawing of the phase diagrams of a) a “Curved” MPB such as that of the $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$ system, and b) the “flat” MPB of the $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ system.

The analysis was extended to compositions of the ternary system having small amounts of Mn. Specifically, it was first focused on composition *B* ($\text{Bi}_{0.68}\text{Pb}_{0.32}\text{Fe}_{0.64}\text{Mn}_{0.04}\text{Ti}_{0.32}\text{O}_3$), for which outstanding magnetoelectric properties were found as described on next chapters. This composition *B* shows, apparently, the same phase coexistence observed in the binary edge member $0.7\text{BiFeO}_3\text{--}0.3\text{PbTiO}_3$. Again, high-resolution XRD was used for the Rietveld analysis and the two models (*Cc* + *P4mm* and *R3c* + *P4mm*) were selected as structural models to fit the pattern. Taking into account the difficulties found in the refinements of the binary system with composition *A*, due to fits of the wide peaks, a longer counting time experiment was conducted, in order to improve the quality of the refinements. The refined structural parameters for the *R3c* and *Cc* phases, using mixed models in coexistence with *P4mm* polymorph, are given in Table 3.5 (the refined position coordinates, thermal parameters, etc., are also given in APPENDIX I, I.11 and I.12). The high value achieved for the goodness of fit indicator in this case, is now a consequence of the long counting time used with small step size, in which statistical errors are not dominating.¹³⁰

Table 3.5: Refined structural parameters and agreement factors obtained from the Rietveld refinements of sample *B*, at room temperature, using mixture models with coexistence of rhombohedral *R3c* and tetragonal *P4mm*, and of monoclinic *Cc* and tetragonal *P4mm*.

S.G.	<i>R3c</i>	<i>P4mm</i>	<i>Cc</i>	<i>P4mm</i>
Lattice parameters	$a = 5.588(3) \text{ \AA}$ $c = 13.843(8) \text{ \AA}$	$a = 3.818(5) \text{ \AA}$ $c = 4.494(3) \text{ \AA}$	$a = 9.791(4) \text{ \AA}$ $b = 5.582(9) \text{ \AA}$ $c = 5.624(0) \text{ \AA}$ $\beta = 125.69(1)^\circ$	$a = 3.818(8) \text{ \AA}$ $c = 4.494(6) \text{ \AA}$
Statistical parameters	$R_{\text{wp}} = 10.86$; $R_{\text{p}} = 7.97$; $R_{\text{exp}} = 3.79$ GOF = 2.86		$R_{\text{wp}} = 8.29$; $R_{\text{p}} = 6.15$; $R_{\text{exp}} = 3.78$ GOF = 2.19	
Phase fraction	0.54 (<i>R3c</i>) / 0.46 (<i>P4mm</i>)		0.56 (<i>Cc</i>) / 0.44 (<i>P4mm</i>)	

It can be seen that the statistical parameters obtained, factors R_{wp} , R_{exp} and GOF, are better for the model involving the monoclinic Cc . The best agreement for the latter phase is evident by analyzing the refined profiles across the $(200)_{Ps}$ and $(103)_{Ps}$ diffraction lines (referring to pseudocubic indices), shown in Figure 3.17b and c for the Cc and $R3c$ symmetries, respectively. It is clear that the fit using $R3c$ symmetry is not satisfactory, *e.g.*, the anomalous peak broadening of the $(200)_{Ps}$ diffraction line is not consistent with its singlet nature (and neither it is that of the $(103)_{Ps}$ considering it a doublet), as expected for the $R3c$ space group.

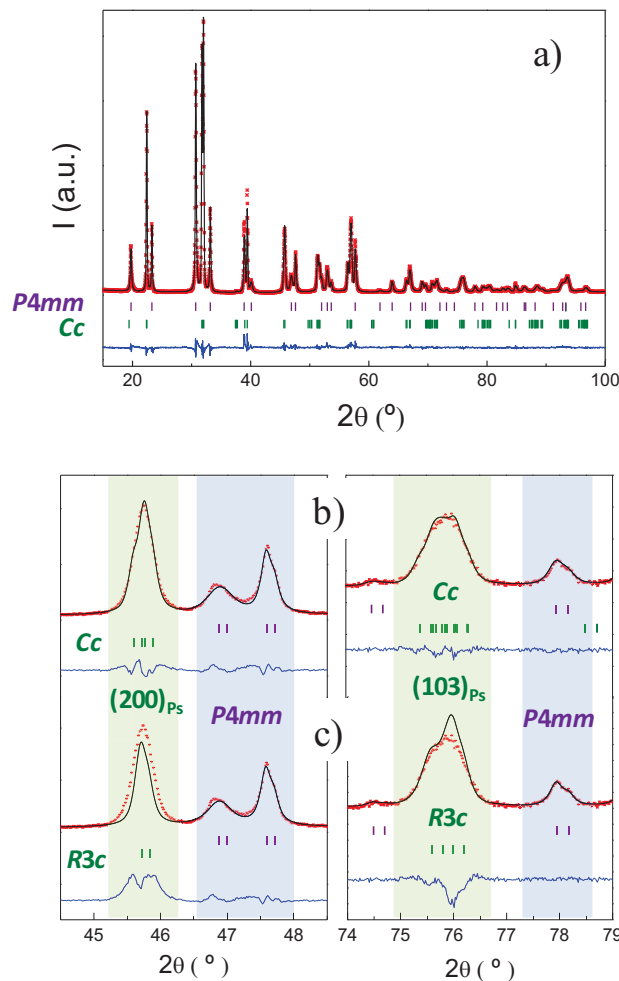


Figure 3.17: a) Observed (dotted), calculated (continuous line), and their difference (bottom line) profiles obtained from Rietveld analysis at room temperature of high-resolution XRD pattern of sample B, indicating phase coexistence between polymorphs with monoclinic Cc and tetragonal $P4mm$ symmetries. The refined profiles using the (b) Cc and (c) $R3c$ symmetries across the $(200)_p$ and $(310)_p$ diffraction lines (referring to pseudocubic indices) are shown to illustrate the best agreement for the Cc phase.

To confirm the actual existence of a monoclinic *Cc* polymorphic phase, the study was also carried out in another composition at the rhombohedral/monoclinic side of the MPB, right next to that under study, but for which the tetragonal phase is not present (*i.e.*, outside the MPB region). The composition is *URI* ($\text{Bi}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.05}\text{Ti}_{0.32}\text{O}_3$), for which only one polymorph can be observed in the XRD pattern, as shown in Figure 3.18, thus avoiding the complexity of refining profiles exhibiting phase coexistence. The profile was then analyzed using Rietveld refinement for both symmetries *R3c* and *Cc*. The refined structural and statistical parameters are summarized in Table 3.6 (the refined position coordinates, thermal parameters, etc., are also given in APPENDIX I, I.13 and I.14). Also, statistical parameters are better for the monoclinic *Cc*.

Table 3.6: Refined structural parameters and agreement factors obtained from the Rietveld refinements of sample *URI* at room temperature, using rhombohedral *R3c* and monoclinic *Cc* space groups.

S.G	<i>R3c</i>	<i>Cc</i>
Lattice parameters	$a = 5.586(5) \text{ \AA}$ $c = 13.84(3) \text{ \AA}$	$a = 9.763(4) \text{ \AA}$ $b = 5.589(3) \text{ \AA}$ $c = 5.634(7) \text{ \AA}$ $\beta = 125.858(4)^\circ$
Statistical parameters	$R_{\text{wp}} = 12.13$; $R_{\text{p}} = 8.97$; $R_{\text{exp}} = 9.19$ GOF = 1.32	$R_{\text{wp}} = 11.19$; $R_{\text{p}} = 8.41$; $R_{\text{exp}} = 9.17$ GOF = 1.22

Figure 3.18b and c shows the experimental pattern fitted by the two models and again the selected $(200)_{\text{Ps}}$ and $(103)_{\text{Ps}}$ pseudocubic diffraction lines which indicated as in the previous case, a better adjustment with the monoclinic phase, especially for $(103)_{\text{p}}$.

The phase evolution with temperature was also studied in composition *B* revealing that this evolution also depends on the thermal treatment carried out, similarly to that observed in composition $0.7\text{BiFeO}_3\text{--}0.3\text{PbTiO}_3$ as shown in Figure 3.19. Coexistence

of the monoclinic phase with the tetragonal one is observed up to 600 °C, above which, the monoclinic transforms into cubic $Pm-3m$, and finally the tetragonal phase also transforms into the same cubic at 630 °C. Note that again both tetragonal and monoclinic phase transforms separately into the same high-temperature cubic phase. Besides a change in the temperature evolution of the tetragonality is observed at about 430 °C, above which a slower rate is obtained up to the transition into the paraelectric cubic phase. We will come back to this point in next chapters.

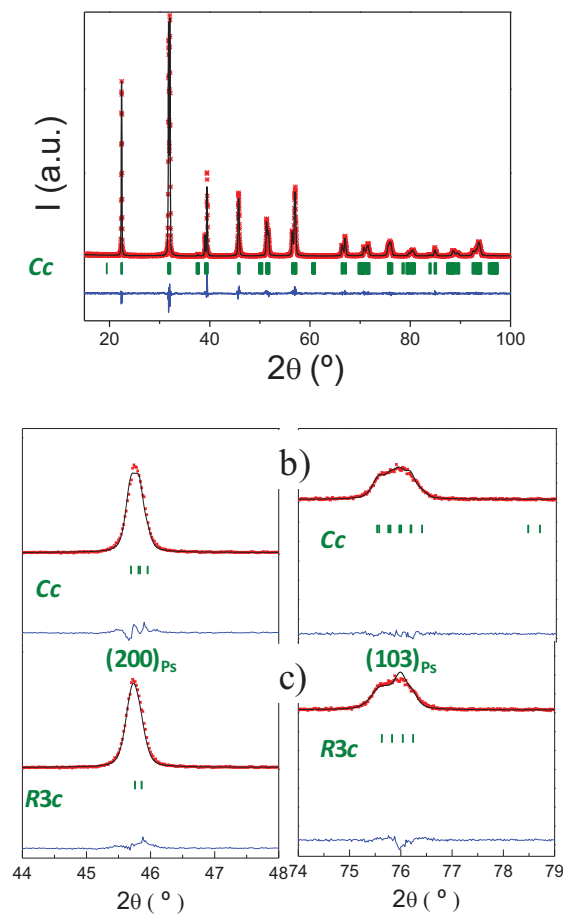


Figure 3.18: a) Observed (dotted), calculated (continuous line), and their difference (bottom line) profiles obtained from Rietveld analysis at room temperature of high-resolution XRD pattern of sample UR1 ($Bi_{0.75}Pb_{0.25}Fe_{0.7}Mn_{0.05}Ti_{0.32}O_3$) fitted by monoclinic Cc space group. The refined profiles using the (b) Cc and (c) $R3c$ symmetries across the $(200)_{Ps}$ and $(103)_{Ps}$ diffraction lines (referring to pseudocubic indices) are shown to illustrate the best agreement for the Cc phase.

There are a few issues that deserve further discussion, such the actual existence of a monoclinic Cc polymorphic phase. Indeed, the crystal structures reported for $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ by different groups differ and seem to depend on the synthesis/processing conditions and also on the thermal history.⁶⁴ The same composition $0.7\text{BiFeO}_3\text{-}0.3\text{PbTiO}_3$ has been claimed to be a mixture of tetragonal $P4mm$ and either rhombohedral $R3c$ ¹³¹ or monoclinic Cc .⁶⁵ Note that monoclinic phases have been widely reported in lead-based ferroelectric perovskites, such as $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$,¹³² $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$ (PZNPT)¹³³ and $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$ (PMNPT)¹³⁴ at the MPB region. These low symmetry phases are thought to serve as structural bridges between rhombohedral and tetragonal phases and are considered to be responsible for enhanced piezoelectric properties around the MPB compositions because of symmetry-allowed polarization rotation.¹³⁵

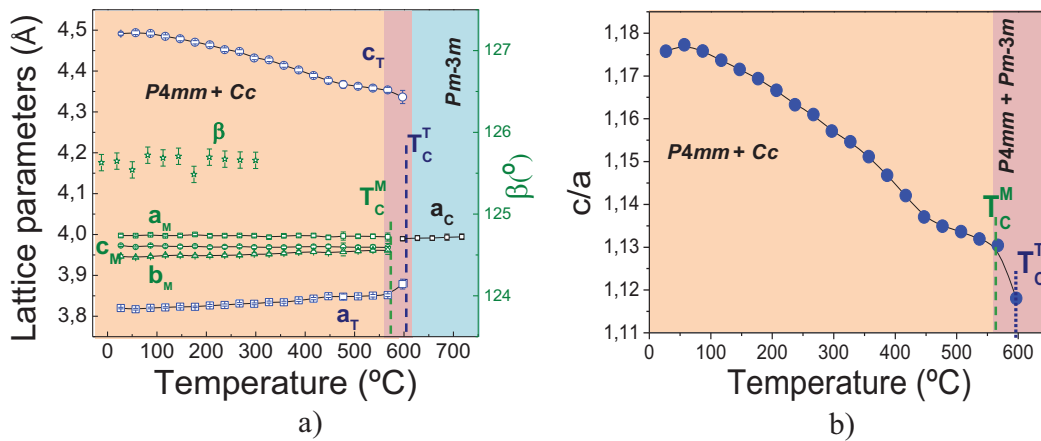


Figure 3.19: Temperature evolution a) of the lattice parameters between 25–717 °C of the tetragonal (a_T , c_T), monoclinic (a_M , b_M , c_M , β) and cubic (a_C) phases, obtained from Le Bail method (for the monoclinic phase, normalized lattice parameters $a_M = 6^{-1/2} a_{Cc}$, $b_M = 2^{-1/2} b_{Cc}$, $c_M = 2^{-1/2} c_{Cc}$ are plotted), and b) of the tetragonality (c/a). Both for composition B ($\text{Bi}_{0.68}\text{Pb}_{0.32}\text{Fe}_{0.64}\text{Mn}_{0.04}\text{Ti}_{0.32}\text{O}_3$).

Moreover, there are a number of characteristic magnetic and electrical features of $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ that seem to require the monoclinic symmetry, such as the magnetic spin-reorientation transition,⁶⁹ and the existence of transverse lattice softening.¹³⁶ In the case of the ternary system, we have found phase coexistence between $P4mm$ and Cc

polymorphs for a composition not far from $0.7\text{BiFeO}_3\text{-}0.3\text{PbTiO}_3$. To unambiguously confirm whether this was already monoclinic or it transformed from rhombohedral into monoclinic, a deepening study by other advanced techniques, such as precession electron diffraction would be need and it should be solved in future works.

We have also found strong thermal history effects in the phase coexistence. The percentages of the coexisting *Cc* and *P4mm* components significantly change for the same powdered sample whether the material is quenched or slowly cooled from temperatures above the ferroelectric transition. This has also been observed for $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$, and nicely illustrates how close polymorphic phases are in the energy space.¹³⁷ However, the temperature evolution of the XRD profiles for powders indicates direct phase transitions for each polymorph to the high-temperature cubic phase (Figure 3.19).

3.2.3. Intermediate compositions in the line of MPBs

Few compositions belonging to the line connecting the MPBs of the binary edge members, placed between the regions called BiFeO_3 -rich or BiMnO_3 -rich, have also been studied by high-resolution XRD. The broad peaks obtained for these compositions suggest coexistence of several polymorphs, depending once again on the quenching or slow cooling treatment. As a general rule, tetragonal phases are rather stabilized with quenching treatments, whereas rhombohedral/monoclinic and orthorhombic phases are stabilized by slow cooling. It is the same trend shown in Figure 3.4 and 3.5. We have the focus in a composition in the upper region of the line connecting the MPBs ($\text{Bi}_{0.62}\text{Pb}_{0.38}\text{Fe}_{0.47}\text{Mn}_{0.15}\text{Ti}_{0.38}\text{O}_3$, composition *UR7*, see Figure 3.1), which seems to be able to present the three phases above stabilized (tetragonal, monoclinic and orthorhombic) on the same material, depending of the thermal treatment: coexistence of tetragonal and rhombohedral/monoclinic phases was observed with quenching, whereas only one phase seems to be present by slow cooling, most probably corresponding to the orthorhombic *Pnma* phase.

Table 3.7: Refined structural parameters and agreement factors obtained from the Rietveld refinements of sample UR7 ($\text{Bi}_{0.62}\text{Pb}_{0.38}\text{Fe}_{0.47}\text{Mn}_{0.15}\text{Ti}_{0.38}\text{O}_3$), at room temperature, using an orthorhombic $Pnma$ space group and a mixture models with coexistence of monoclinic Cc and tetragonal $P4mm$.

Thermal treatment	<i>Slow Cooling</i>	<i>Quenching</i>	
S.G.	<i>Pnma</i>	<i>Cc</i>	<i>P4mm</i>
Lattice Parameters	$a=5.602(0) \text{ \AA}$ $b=7.913(4) \text{ \AA}$ $c=5.601(1) \text{ \AA}$	$a = 9.773(7) \text{ \AA}$ $b = 5.583(1) \text{ \AA}$ $c = 5.615(4) \text{ \AA}$ $\beta = 125.60(7)^\circ$	$a = 3.873(3) \text{ \AA}$ $c = 4.236(4) \text{ \AA}$
Statistical Parameters	$R_{wp} = 9.24$; $R_p = 8.11$; $R_{exp} = 6.65$ GOF = 1.39	$R_{wp} = 10.87$; $R_p = 9.38$; $R_{exp} = 6.75$ GOF = 1.61	
Phase fraction	1 (<i>Pnma</i>)	0.92 (<i>Cc</i>) / 0.08 (<i>P4mm</i>)	

The study was carried out by using the K_β line of Cu, and high-resolution XRD of samples with thermal treatment and quenching or slow cooling are shown in Figure 3.20. In the case of sample with quenching, the profile was analyzed using Rietveld refinement for both symmetries $R3c$ and Cc and again, statistical parameters are much better for the monoclinic Cc phase than for rhombohedral $R3c$ one. Figure 3.20a and Figure 3.20b show the room temperature patterns with the Rietveld refinements for the models proposed, and Table 3.7 shows the refined structural parameters and agreement factors obtained. The temperature evolution of this phase is shown in Figure 3.20c and Figure 3.20d, again indicating a different trend of the pseudocubic lattice parameter below and above 570 °C (a pseudocubic lattice parameter is plotted for simplicity), which must be the transition to the high-temperature cubic phase, as samples with compositions in the BiMnO_3 -rich region. Note also the change of slope in the temperature evolution of the lattice parameter at about 400 °C, whose origin is not clear at this point. We will come back on this issue when discussing the electrical properties.

The result clearly confirms that the material is liable to present the three above mentioned polymorphs, depending on the thermal treatment. The full patterns, the refined position coordinates, thermal parameters, etc., are also given in APPENDIX I, I.15–17.

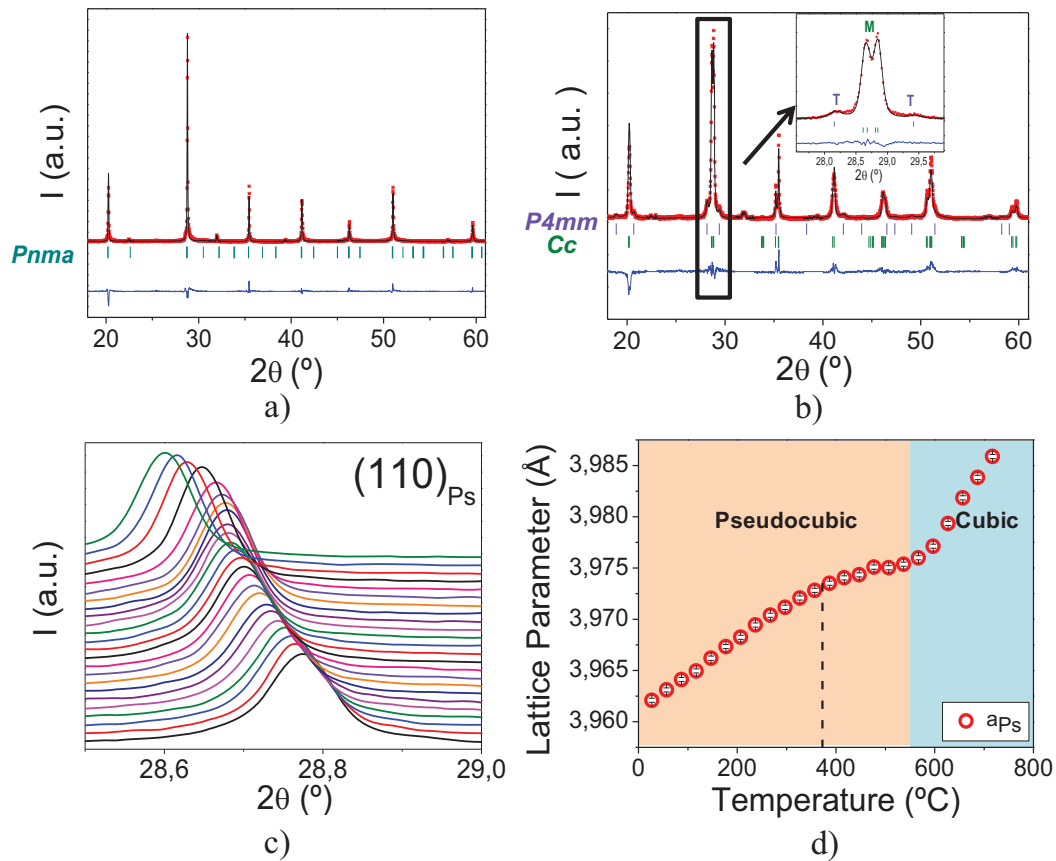


Figure 3.20: a) Observed (dotted), calculated (continuous line), and their difference (bottom line) profiles obtained from Rietveld analysis at room temperature of high-resolution XRD pattern of sample UR7 a) with slow cooling fitted by orthorhombic $Pnma$ space group b) with quenching and fitted by tetragonal $P4mm$ and monoclinic Cc space group. c) Temperature evolution of the patterns around $2\theta \approx 32^\circ$, close to the typical position of the (110) pseudocubic diffraction line, between 25–727 $^\circ\text{C}$ for sample UR7 with slow cooling. d) Lattice parameters for sample UR7 with slow cooling, considering a pseudocubic phase (a_{Ps}) obtained from Le Bail method.

3.3. Conclusions of the Chapter

Nanocrystalline powders of compositions belonging to the ternary system $\text{BiFeO}_3\text{--BiMnO}_3\text{--PbTiO}_3$, with general formula $\text{Bi}_{x+y}\text{Pb}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Mn}_y\text{Ti}_{1-x-y}\text{O}_3$, were obtained by mechanosynthesis, using high-energy planetary ball milling and tungsten carbide milling media. Milling parameters were optimized, so that the time required for isolating the perovskite-type structure depended on the composition: 24 h were required for compositions near the $\text{BiFeO}_3\text{--PbTiO}_3$ whereas those near the $\text{BiMnO}_3\text{--PbTiO}_3$ only needed 18 h.

Similar powder morphology was achieved for all compositions under study. The mechanosynthesized powder consisted of submicron-sized agglomerates of nano-sized crystals, with average sizes of 35 nm and standard deviation of 18 nm. Subsequently thermal treatments were then necessary to increase the crystallinity of the powders, and thus to study the phase stability and phase coexistence in these materials. The different polymorphs stabilized at room temperature were demonstrated to depend on the composition, the crystallite size, as well as kinetics factors, that is, whether the treatment involves a quenching or a slow cooling from high temperature.

All compositions synthesized are liable to present phase coexistence, allowing a line of MPBs to be established, and materials are possible to be settled in different regions according to the phases that they exhibit. So that three different regions can be differentiated: a BiMnO_3 -rich region, a BiFeO_3 -rich one and that for intermediate compositions. High-resolution X-ray diffraction and neutron diffraction analysis allowed studying the true structural characteristics: space groups and crystallographic parameters of the phases involved. The refined structural parameters, position coordinates, thermal parameters, etc., have been determined by the Rietveld method for all compositions.

In the BiMnO_3 -rich region ($0 \leq x \leq 0.35$ and $0.4 \leq y \leq 0.2$), the polymorph stabilized by quenching is mainly a tetragonal ferroelectric phase with $P4mm$ space group, isostructural with model PbTiO_3 , whereas for the same material but using slow

cooling after the thermal treatment the phase stabilized is pseudocubic, which was finally demonstrated to be a very small orthorhombic distortion of the perovskite structure with space group *Pnma*. Studies of the phase evolution with temperature revealed that the sequence of phase transitions is the same for all compounds at the BiMnO₃-rich region, that is, from the tetragonal to the orthorhombic to finally the high-temperature cubic *Pm-3m* phase, analogous to that of the edge member 0.4BiMnO₃-0.6PbTiO₃. Tetragonality increases with increasing of Fe content, whereas the very small orthorhombic distortion seemingly that does not differ so much with the incorporation of Fe.

On the other hand, in the case of the BiFeO₃-rich region (and $0.06 \leq y \leq 0$), the complete phase separation is not feasible with the different thermal treatments, so they always exhibits phase coexistence with either slow cooling or quenching treatments. Although, the percentages of coexisting phases significantly change from one treatment to other. Here, coexistence seems to be between two ferroelectric polymorphs, *i.e.*, the tetragonal *P4mm* phase and *R3c/Cc* one, which was finally confirmed by Rietveld refinements to be a monoclinic polymorph with *Cc* space group, instead of the rhombohedral *R3c* one reported for BiFeO₃. The phase evolution with temperature revealed in this case a complete different sequence of phase transitions, so that a direct and independent transformation of each polymorph to the high-temperature cubic phase takes place. This suggests a “flat” MPB for these materials; so that the polymorphic phase transition among the two ferroelectric polymorphs does not takes place.

Regarding the huge tetragonality exhibited for composition 0.7BiFeO₃-0.3PbTiO₃ ($c/a \sim 1.18$), though still high for compositions close to this end member, it decreases significantly with the increase of Mn content, becoming 3 times lower ($c/a \sim 1.06$) for intermediate compositions. At these intermediate compositions, materials are liable to present coexistence of up to three polymorphs, that is, the abovementioned tetragonal, monoclinic and orthorhombic ones, and the ternary system shows roughly the same c/a ratio than model tetragonal PbTiO₃. The highly dependence of the phase stabilized with the different thermal treatments seems to be a consequence of the similar

thermodynamic stability of the polymorphs at such MPBs, and their competition in terms of free energy to form the domain configurations.

Chapter 4.

Ceramic Processing and Electrical Characterization

4.1. Sintering of Ceramic Materials

4.2. Dielectric, Ferroelectric and Mechano-elastic Characterization

4.3. Conclusions of the Chapter

Chapter 4. Ceramic Processing and Electrical Characterization

4.1. Sintering of Ceramic Materials

Fully dense, single-phase materials with tailored microstructures and minimized defect concentration were processed by hot pressing of the nanocrystalline powder obtained by mechanosynthesis, at moderate temperatures. These are requirements for a sound ferroelectric characterization, and also for applicability, which is not easily achieved in the case of low tolerance factor perovskites, such as BiFeO₃ and BiMnO₃ based materials.^{56,138} Conventional sintering methods were unable to provide dense materials of the ternary system under study. Specifically, incipient perovskite decomposition during sintering due to the poor stability of these perovskites can result in increasing levels of A-site and oxygen vacancies within the structure, and also the presence of Fe and Mn mixed-valence states. Actually, this is a characteristic of these materials that always show non-negligible electron hopping-type conductivity associated with the presence of such defects.¹³⁸

Firstly, hot pressing was carried out at different temperatures, between 800–1000 °C, to study the sinterability of these materials. This technique allowed high densifications to be achieved for all compositions of the ternary system (above 97 % and up to 99 % of the theoretical density, see Table 4.1), but also limits grain growth, so grain sizes in the submicron and nano-range were achieved. Figure 4.1 shows representative SEM micrographs of the ceramics for compositions Bi_{0.62}Pb_{0.38}Fe_{0.52}Mn_{0.1}Ti_{0.38}O₃ (sample *D*), Bi_{0.57}Pb_{0.43}Fe_{0.4}Mn_{0.17}Ti_{0.43}O₃ (sample *F*) and Bi_{0.47}Pb_{0.53}Fe_{0.17}Mn_{0.3}Ti_{0.53}O₃ (sample *I*), prepared at different temperatures (*e.g.*, 850, 900 and 950 °C). These compositions were chosen for being representative of the regions under study, *i.e.*, BiMnO₃-rich, BiFeO₃-rich and intermediate regions (see Figure 3.1 and Table 3.1). No porosity or traces of secondary phases were detected in these micrographs, illustrating the high quality of the materials prepared. However, samples in the BiMnO₃-rich region must be sintered at temperatures below 950 °C otherwise decomposition of the material occurs.

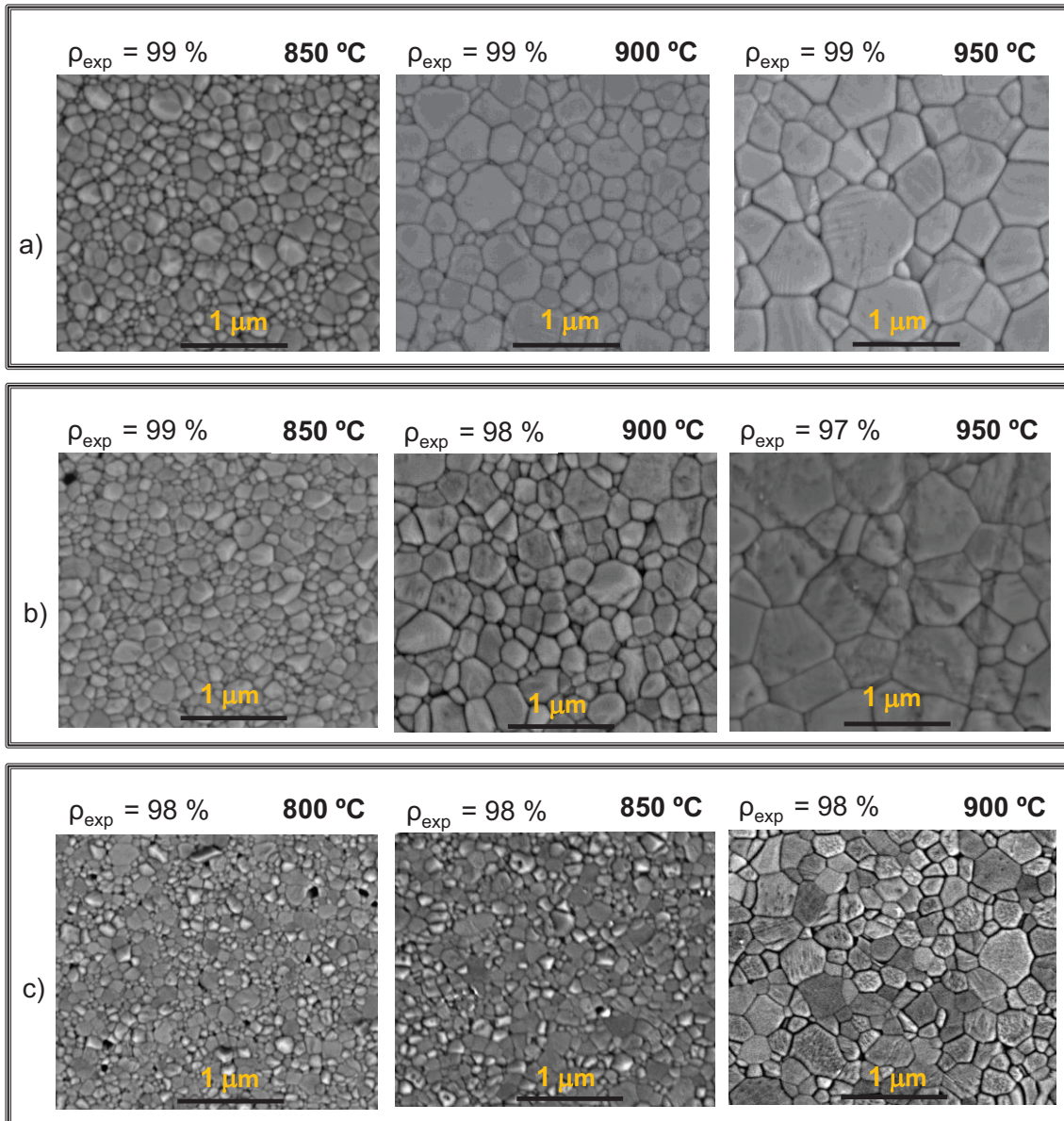


Figure 4.1: SEM micrographs of the ceramics with compositions a) compositions $Bi_{0.62}Pb_{0.38}Fe_{0.52}Mn_{0.1}Ti_{0.38}O_3$ (sample D), b) $Bi_{0.57}Pb_{0.43}Fe_{0.4}Mn_{0.17}Ti_{0.43}O_3$ (sample F) and c) $Bi_{0.47}Pb_{0.53}Fe_{0.17}Mn_{0.3}Ti_{0.53}O_3$ (sample I) after sintering by hot pressing at different temperatures (on samples polished and quenched in air).

Table 4.1 show the experimental density values for selected compositions under study (obtained by Archimedes method), in comparison with theoretical one (calculated from the atomic weight and crystal structure, considering the XRD of the ceramic patterns as a combination of pseudocubic and tetragonal unit cell).[†] All percentages of density obtained are quite similar, however a slightly decrease with the temperature seems to be a tendency, for all compositions under study. This phenomenon could be

[†] It is not possible to distinguish among rhombohedral/monoclinic phases in the ceramic materials.

related to the formation of closed porosity at triple points with the increasing of grain size with the temperature or the major presence of phase coexistence.

Table 4.1: Density of the ceramic materials prepared by hot pressing and shown in Figure 4.1.

	ρ_{theo}^*	ρ_{exp}				
		800 °C	850 °C	900 °C	950 °C	1000 °C
Composition D	8.27	8.24 (99.6%)	8.22 (99.4%)	8.20 (99.1%)	8.16 (98.7%)	8.15 (98.5%)
Composition F	8.28	–	8.17 (98.7%)	8.09 (97.7%)	8.00 (96.6)	–
Composition I	8.23	8.11 (98.5%)	8.11 (98.5%)	8.10 (98.4%)	–	–

Regarding the evolution of the grain size with the hot pressing temperature, Figure 4.2b shows the variation of the average grain size with the sintering temperature along with the resulting size distribution for the sample with composition *D* taken by the way for example. The average grain size increases with increasing the sintering temperature, as also be deduced from Figure 4.1b. Error bars represent the statistical deviation obtained from the size distribution at each temperature. Grains in the submicron-range and approaching the nanoscale were obtained, which are advantageous for their integration into functional miniaturized devices. All distributions are found to have a log-normal character, which indicates normal grain growth (see Figure 4.2a). The increment of average grain size with the temperature seems to follow an exponential trend, which suggests a single mechanism of grain growth.¹³⁹ The same behaviour was found for all compositions.

The average grain sizes of ceramics sintered at the same temperature (900 °C) were compared for compositions along the whole line of MPBs, to establish the differences of grain sizes between them, as is shown in Figure 4.2c. The plot includes all compositions in the line of MPBs, named as $z(0.4\text{BiMnO}_3-0.6\text{PbTiO}_3)-(1-z)(0.7\text{BiFeO}_3-0.3\text{PbTiO}_3$ (see also Table 3.2). No significant differences were found

among them and average values ranging between 0.18 and 0.25 μm were obtained, indicating that composition does not influence the microstructural features.

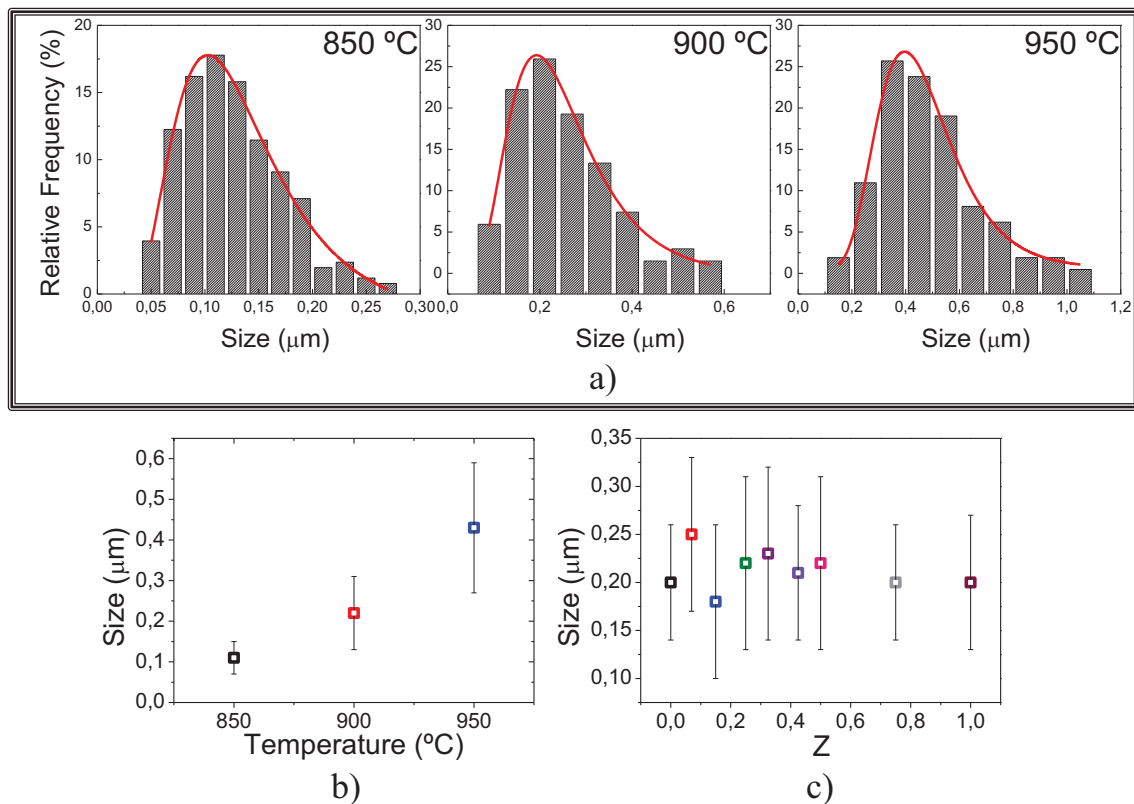


Figure 4.2: a) Histograms of the grain size distribution for composition D sintered by hot pressing at different temperatures. b) Evolution of the grain size with the hot pressing temperature for composition D, and b) average of grain size for different compositions along the line of MPBs in the ternary system, labeled as $z(0.4\text{BiMnO}_3-0.6\text{PbTiO}_3)-(1-z)(0.7\text{BiFeO}_3-0.3\text{PbTiO}_3)$ for samples sintered at 900 °C. Error bars represent the statistical deviation obtained from the size distribution.

Figure 4.3 shows an amplification of the SEM micrograph of the ceramic with composition D sintered at 950 °C and displayed in Figure 4.1a, in which a part from the full densification exhibited (above 99%), the image allowed the observation of twinning planes on the grain surface. This topographic feature is caused during surface polishing and etching, and reflects typical ferroelastic domain configuration, *i.e.*, non-180° domain walls.¹⁴⁰ It is not possible to accurately determine the nature of these ferroelastic domains just from this image, that is, whether they correspond to {110} planes of the tetragonal phase (*i.e.*, for 90° domains) or to those for the rhombohedral one (*i.e.*, {110} planes for 109° and {001} for 71° domains).¹⁴¹ Nevertheless, the tendency to develop a herringbone-like configuration, as the one shown in the image, is typical of ferroelectric perovskites regardless the crystallographic phase or phases present.

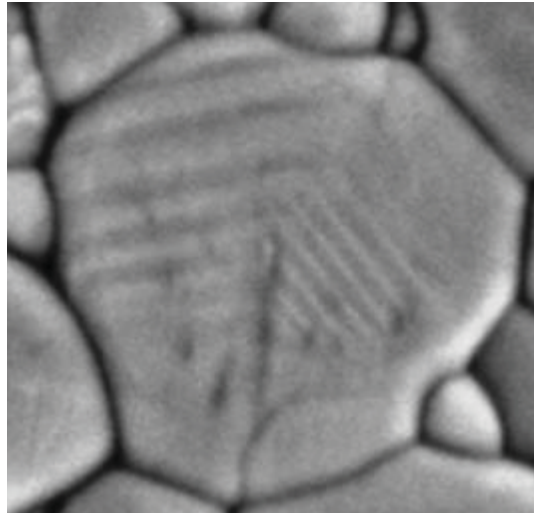


Figure 4.3: Amplification of the SEM micrograph of the ceramic with composition *D* sintered by hot pressing at 950 °C, to show twinning planes on the grain surface typically of ferroelastic domains.

There is an issue that needs to be addressed before discussion of electrical properties; this is the main differences regarding phase coexistence in the ceramics relative to that described for powdered samples in Chapter 3. Figure 4.4 shows the XRD patterns at different conditions of sample *D* sintered by hot pressing at 950 °C and then thermally treated. Figure 4.4a shows the pattern after thermal treatment at 800 °C with slow cooling, in which broad peaks appear, that might indicate phase coexistence as for the powder, but they cannot be clearly differentiated (see Figure 3.4 for comparison). Same result is obtained for the ceramic with quenching from 800 °C (Figure 4.4b), although the patterns reveal the contribution of the tetragonal phase in the cross-section of the ceramic instead of in the surface (see Figure 4.4c). Nevertheless, when the sample is quenched from a higher temperature (900 °C) the tetragonal phase can be distinguished in the surface (Figure 4.4d). This apparently discrepancy between ceramic and powder, regarding the presence of the MPB phases in the XRD patterns, must be a consequence of the ceramic clamping and thus reflects an effect of the ceramic stress field on the phase distortion and coexistence within the material.

Summarizing, ceramic materials of the ternary system were successfully prepared by hot pressing in all the range of compositions, most likely due to coexistence of tetragonal phase with either monoclinic or orthorhombic phases in all the materials.

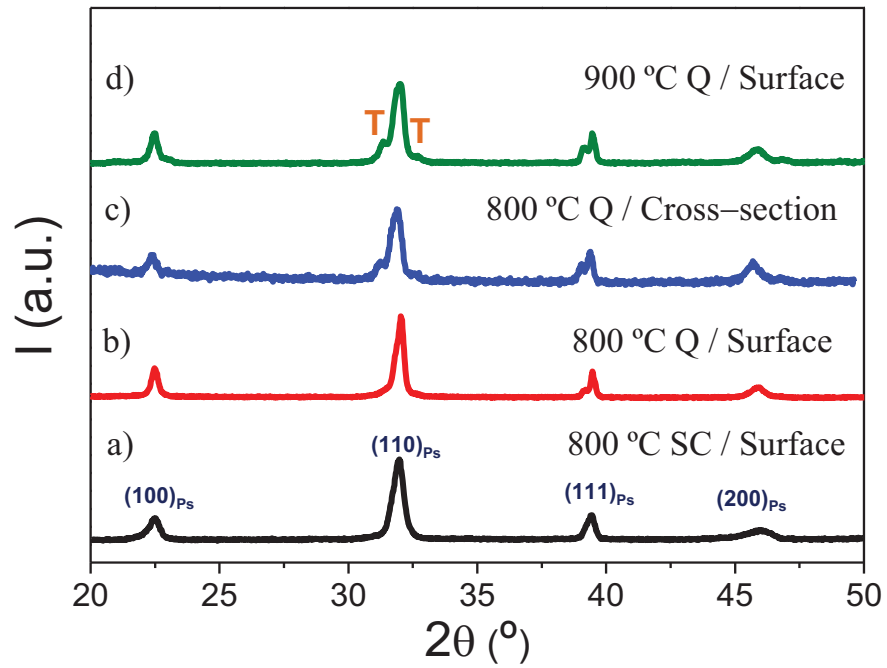


Figure 4.4: XRD patterns of ceramics with composition D sintered by hot pressing at 950 °C a) surface of the ceramic with slow cooling from 800 °C, b) surface of the ceramic with quenching from 800 °C, c) cross-section of the ceramic with quenching from 800 °C, d) surface of the ceramic with quenching from 900 °C.

4.2. Dielectric, Ferroelectric and Mechano-elastic Characterization

4.2.1. *BiMnO₃-rich Compositions*

The structural characterization (previously shown in Chapter 3, section 3.2.1) has clearly indicated the coexistence of two perovskite polymorphs for the BiMnO_3 -rich compositions, thus suggesting a MPB to exist. However, this MPB would be between a ferroelectric tetragonal $P4mm$ phase and a non-ferroelectric orthorhombic $Pnma$ one. Note that $Pnma$ is a centrosymmetric space group and thus ferroelectricity is not allowed; so it would be a distinctive polar/non-polar MPB. Similar MPBs have been reported for other perovskite solid solutions containing BiFeO_3 , such as rare-earth (RE) substituted BiFeO_3 (RE = Sm, Dy, Gd)¹⁴² and BaTiO_3 - BiFeO_3 among others.¹⁴³ For instance, in the former case, a boundary between a rhombohedral $R3c$ and an orthorhombic $Pnma$ phase has been established with increasing RE-substitution, which was claimed to be antiferroelectric. Although latter on, the emergence of a double hysteresis loop behavior was associated to an electric-field-induced structural transformation from $Pnma$ to $R3c$ phases.¹⁴² Indeed, $Pnma$ could be antiferroelectric in the case where the local dipolar distortions are driven by the A -site Pb or Bi displacements.¹⁴⁴ On the other hand, in the case of BaTiO_3 - BiFeO_3 , an MPB was stated between the tetragonal $P4mm$ and a polymorph whose crystal structure seems to be cubic $Pm-3m$, at least in an average sense, and then centrosymmetric. In this case, the average cubic symmetry is broken locally by the off-centering of the Bi^{3+} ions, and thus the material exhibits a nonrelaxor-type diffuse ferroelectric phase transition.¹⁴³

First of all, with the aim of studying the distinctive properties exhibited by this polar/non-polar phase coexistence, the complex dielectric permittivity was measured at several frequencies during a heating/cooling cycle, for ceramics with composition 0.4BiMnO_3 - 0.6PbTiO_3 (sample *K*) and $\text{Bi}_{0.47}\text{Pb}_{0.53}\text{Fe}_{0.17}\text{Mn}_{0.3}\text{Ti}_{0.53}\text{O}_3$ (sample *I*), (see also Table 3.1 and Figure 3.1); both sintered at 900 °C with a subsequent slow cooling treatment from 750 °C (see Figure 4.5a and Figure 4.5b, respectively). A logarithmic scale is used on the permittivity axis for a better view of the overall behavior. A first noteworthy aspect is the large conductivity for all these BiMnO_3 -rich compositions, so dielectric anomalies that could be associated with structural phase transitions are markedly overlapped with strong dielectric relaxations that make difficult the dielectric

analysis. The high electrical conductivity of these samples is also evident in the plots of dielectric loss factor, with values quite above 0.1 even at room temperature and large frequency dispersion in the whole temperature range. Indeed, this is very disadvantageous not only for the proper characterization of the ferroelectric properties but also for their use in current and novel applications.

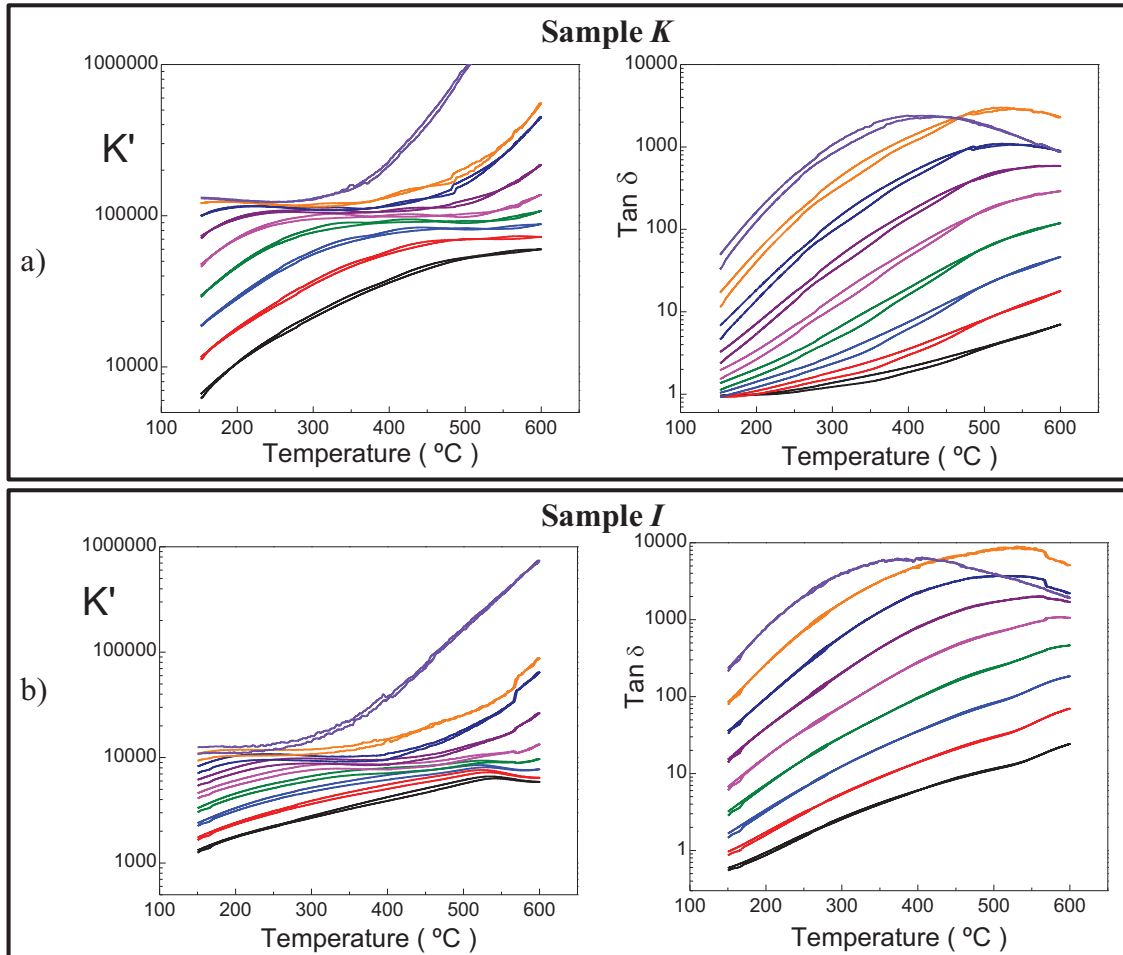


Figure 4.5: Temperature dependences of the (left) real permittivity(K') and (right) tangent of dielectric loss($\text{Tan } \delta$), at several frequencies (0.1-1000 kHz) during a heating/cooling cycle for a) $0.4\text{BiMnO}_3-0.6\text{PbTiO}_3$ (sample K) and b) $\text{Bi}_{0.47}\text{Pb}_{0.53}\text{Fe}_{0.17}\text{Mn}_{0.3}\text{Ti}_{0.53}\text{O}_3$ (sample I).

The temperature dependence of the DC conductivity (σ^{DC}) confirms the same trend for all compositions at the BiMnO_3 -rich region up to the intermediate ones in the line of MPBs, as shown in Figure 4.6 for samples K, I and F (composition $\text{Bi}_{0.57}\text{Pb}_{0.43}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.17}\text{Ti}_{0.43}\text{O}_3$). This σ^{DC} is obtained from the analysis of the Nyquist diagrams (representation of the imaginary Z'' versus the real Z' components of impedance with varying frequency) at different temperatures, and by using the circuit

analysis of the impedance spectroscopy data.¹⁴⁵ All materials presented the same Arrhenius-type behavior of σ^{DC} with very similar RT resistivity below $\sim 10^6 \Omega \text{ cm}$. This value is effectively very low for dielectric ferroelectric materials, for which RT resistivity must be at least above $\sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$, and indeed reaches up to $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ in most known ferroelectrics.¹⁴⁶ This high conductivity prevents the application of high electric fields to obtain ferroelectric hysteresis loops, and the measurement of the true permittivity free of conduction artifacts. For all these compounds the onset of conductivity is below room temperature. This is one of the main challenges in the research on multiferroics that makes usually very difficult the assignment of the ferroelectric nature of a so-called multiferroic compound.⁷²

In ferroelectric perovskites, conductivity is usually associated with the presence of oxygen and/or cation vacancies along with mixed-valence states of complex ions, so as both charge transfer by electron hopping and ionic conduction mechanisms are usually present and accounts for conductivity. However, only one mechanism seems to dominate the total conductivity in the whole temperature range in the materials under study, with activation energies (E_a) of about 0.4 to 0.45 eV. Note the slightly change in the slope at about 200 °C in all samples, which indicates a small change of activation energy below and above this temperature. We will come back on this issue latter on mechano-elastic properties. These values for the activation energy are typically of electron hopping mechanisms linked to the presence of cations with mixed-valence states (e.g., $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ and/or $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$), which seems to be the origin of the large conductivity here, as confirmed by the XPS analysis described and discussed in the next Chapter 5.[‡]

In the case of the $\text{BiMnO}_3\text{-PbTiO}_3$ system (composition *K*), XPS indicates the presence of $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ with a ratio of **0.26**, which might be explained by considering the presence of either Bi/Pb (*A*-site) or Mn (*B*-sites) vacancies, or both, that give rise to an oxygen hyperstoichiometry, in agreement with previous reports in BiMnO_3 .⁵⁶ Besides, the presence of mixed-valence states for both Fe and Mn cations was also confirmed in composition *I*, for which the $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ ratio increases slightly up to **0.31** and that for $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ was of **0.57** in the ternary system.

[‡] See XPS analysis of sample *K* and *I* in Chapter 5, Section 5.1.

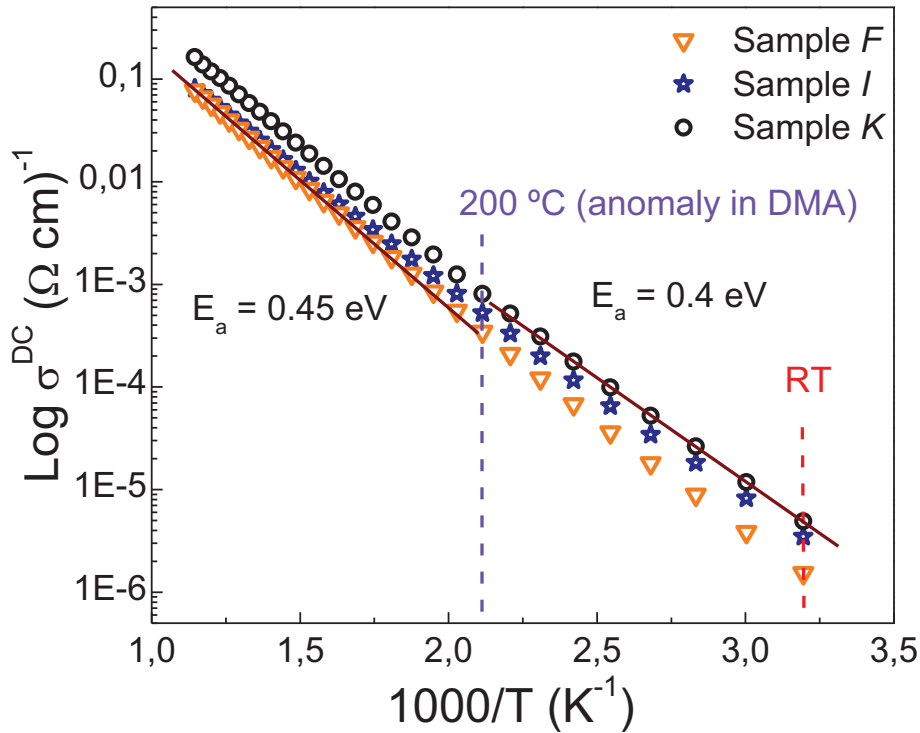


Figure 4.6: Arrhenius plots for the total conductivity (σ^{DC}) of samples K, I and F.

By comparing the three samples in Figure 4.6 a distinctive feature is evident, conductivity decreases yet very little from sample K to sample I, that is, by increasing the amount of Fe substituting Mn, in spite of a larger amount of total charge carriers associated to the mixed-valence states of both Fe and Mn. Note that for sample K, the $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ ratio obtained corresponds to a total **8%** of the B-sites being occupied by Mn^{4+} , which is shared by Mn and Ti ions, whereas for sample I, the amount of Mn^{4+} at B-sites slightly decreases to a total **7%** but there is also a **6%** of Fe^{2+} .[§] So why the σ^{DC} linked to the electron hopping between mixed-valence cations decreases with increasing Fe in the ternary system? This could be related with either a partial mixed-valence charge compensation between Mn^{4+} and Fe^{2+} cations, that is, point defects association and thus fewer charge carries, or with a marked difference in the mobility of electrons (and holes) linked to the mixed-valence of Mn and Fe cations. Indeed, the overall conductivity of the two edge binary systems ($\text{BiMnO}_3\text{-PbTiO}_3$ and $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$) differs in several orders of magnitude (see Figure 4.18), so mobility of electrons (and holes) linked to the mixed-valence of Mn must be much higher than that for Fe cations.

[§] These values are obtained by considering the total amount of cations at B-site.

So, conductivity seems to be dominated by the Mn-mixed valence for all BiMnO₃-rich compositions (up to sample *F*), and decrease in conductivity is associated to the less number of free charge carriers by Mn⁴⁺ in *B*-sites for the ternary system.

Coming back to the dielectric properties, let's first analyze in detail the sample 0.4BiMnO₃-0.6PbTiO₃ (composition *K*): Contrary to that shown in Figure 4.5a, the same sample *K* but now with quenching treatment from 750 °C displays several peculiarities that must be highlighted, as shown in Figure 4.7. A different sequence of transitions seems to be present on heating and cooling, as better shown in the high-frequency data in Figure 4.7b. Two main anomalies are discernible on heating curves, one about 450 °C and the other one at ~ 615 °C, whereas no anomalies are observed during cooling, as in the case of the sample with slow cooling Figure 4.5a. Note that the predominant phase in the sample with quenching is the ferroelectric tetragonal one, which disappears at about 250 °C for this composition, as shown in Figure 3.11. So, none of these anomalies could be correlated with the tetragonal ferroelectric transition.

The first one nearly disappears with increasing frequency and seems to be rather a dielectric relaxation, most probably related with charge accumulation at interfaces (Maxwell-Wagner type polarization), generated by the quenching treatment. This Maxwell-Wagner relaxation is usually found in materials with significant and inhomogeneous electrical conduction, due to charge accumulation at interfaces (rather than grain boundaries and/or domain walls).¹⁴⁷ Indeed, this effect has been demonstrated key for high dielectric permittivity in numerous materials.¹⁴⁸ Specifically, in these materials, it could be associated with the reorientation of dipolar defects or short range electron hopping events.¹⁴⁹ The dielectric response of the material is therefore highly influenced by conduction effects. However, the second anomaly is not frequency dependent and seems to be rather related to a phase transition. Note the seemingly irreversible character of the transition, for it is not distinguished during cooling (see Figure 4.7b). In this case, only a dielectric relaxation is obtained, similarly to that of the sample with a slow cooling (see Figure 4.5a).

This dielectric anomaly appears at the same temperature at which the XRD indicates a transition from the orthorhombic *Pnma* towards the high-temperature cubic phase (see Figure 3.11), thus indicating that the transition is of ferroic nature. Although, *Pnma*

space group is centrosymmetric, several works have indicated it could also be antiferroelectric, for which the transition is also accompanied by a Curie–Weiss type anomaly of the dielectric permittivity above the transition, such as in PbZrO_3 .^{28,150}

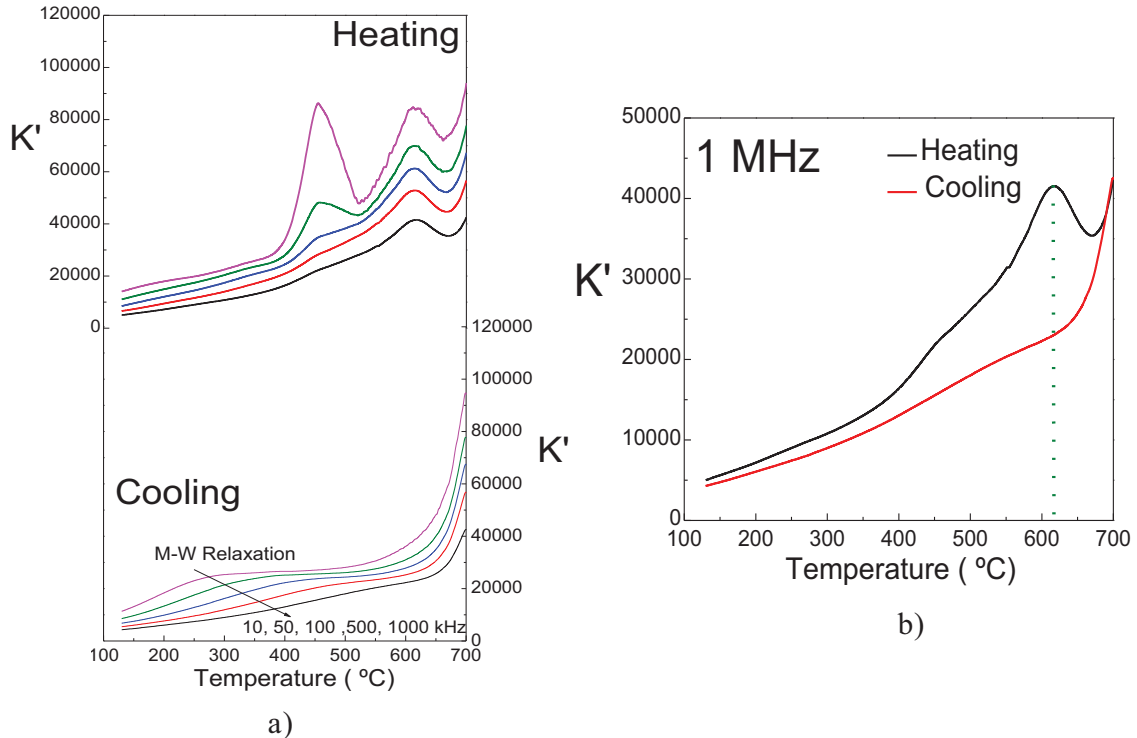


Figure 4.7: Temperature dependence of the real permittivity (K') on a heating/cooling cycle for $0.4\text{BiMnO}_3-0.6\text{PbTiO}_3$ (sample K) sintered by hot pressing at 900°C , thermally treated from 750°C and quenched a) at several frequencies and b) at 1 MHz, M-W represents the Maxwell-Wagner relaxation.

Mechanical properties were then characterized by dynamical mechanical analysis (DMA) in the three-point bending geometry (see experimental procedure in Chapter 2, Section 2.5.4). This is an alternative technique for studying phase transitions involving ferroelastic order parameters, like those in ferro-/antiferroelectric perovskites, and especially suitable when conduction is significant as in these samples.¹⁵¹ Low frequency Young's modulus and mechanical losses as a function of temperature are given in Figure 4.8a for the ceramic with composition $0.4\text{BiMnO}_3-0.6\text{PbTiO}_3$ (sample K) with quenching from 750°C , during a heating/cooling cycle. An irreversible elastic anomaly was found around 225°C , with a distinctive and asymmetric minimum in the Young's modulus, typically of a ferroelectric phase transition. This is accompanied by a clear maximum in mechanical losses that reflects the appearance of highly mobile ferroelectric/ferroelastic domains at the transition; 90° domains in the case of the

tetragonal $P4mm$ phase.¹⁵² These results are in a good agreement with the XRD data (see Figure 3.11), that indicates the tetragonal phase evolves towards a pseudocubic one (referred as orthorhombic-like phase from now) at about 250 °C, so it corresponds to the ferroelectric transition. A second stiffening takes place around 600 °C, which seems to be related with the anomaly found in the dielectric permittivity (see Figure 4.7) and therefore, associated with the transition from the orthorhombic-like to the cubic phase. Note that an elastic softening can be anticipated for the antiferroelectric/ferroelastic phase as compared to the high-temperature paraelectric cubic one.¹⁵³

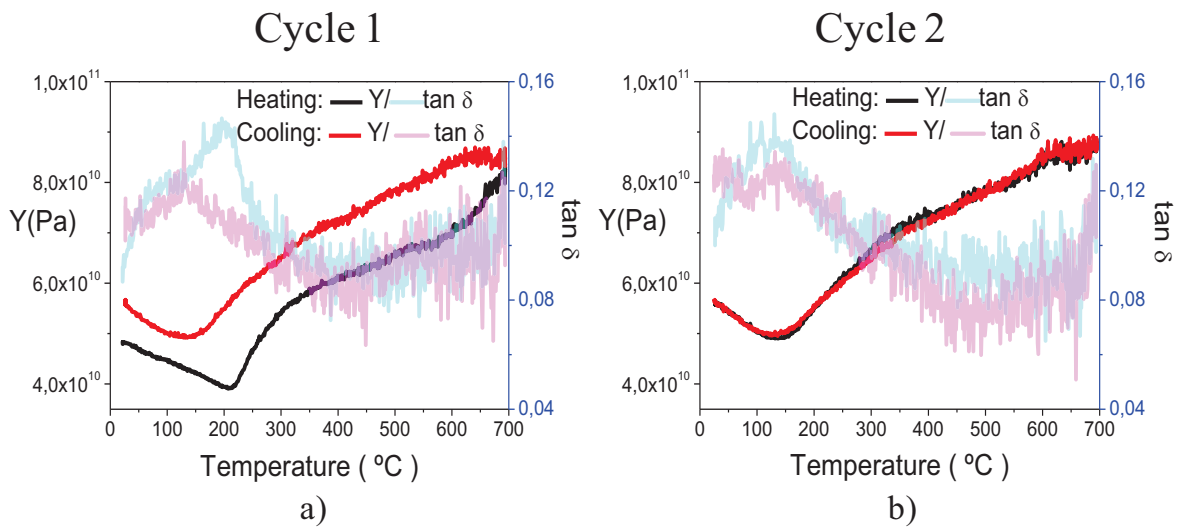


Figure 4.8: Dynamical mechanical analysis at 40 Hz for the ceramic with composition $0.4\text{BiMnO}_3-0.3\text{PbTiO}_3$ (sample K) sintered by hot pressing at 900 °C, thermally treated from 750°C and quenched a) first heating/cooling cycle and b) second heating/cooling cycle. Y - and $\tan \delta$ are the Young's modulus and the mechanical loss factor, respectively.

However the irreversibility of the curve on cooling, with a strong thermal hysteresis is evident and a minimum in the Young's modulus is obtained at ~ 150 °C, which is broader and more symmetric. It should be taken into account that the room temperature phase after cooling is the orthorhombic $Pnma$, so this transition is not towards a ferroelectric tetragonal phase, like that on the heating curve. Besides, softening during cooling is more gradual and the minimum in the Young's modulus (also accompanied by a maximum in the mechanical losses) seems to indicate the transition towards the RT ferroelastic $Pnma$ phase. This would explain the absence of dielectric anomaly on the cooling curves at 600 °C in Figure 4.7b. Besides, note the tight reversibility of the curves during a second heating/cooling cycle that is, when the RT phase at the beginning and the end is the $Pnma$ one, indicating the same ferroelastic transition. This

also confirms a different sequence of polymorphic transitions on the first heating/cooling cycle, due to the different polymorphs stabilized at room temperature by quenching and with slow cooling.

Figure 4.9 shows in detail the evolution of the pseudocubic lattice parameter with temperature for both, samples with quenching and slow cooling (same data previously shown in Figure 3.11), which has been established to be an orthorhombic phase with *Pnma* space group at room temperature. Note the clear changes in the evolution of a_{ps} which appears in the same temperature ranges as the dielectric and mechano-elastic anomalies. In the case of the sample with quenching, see the change in the lattice parameter that may be around 600 °C, seems to confirm a transition from an orthorhombic-like phase (similar to the *Pnma* one obtained at room temperature) towards the high-temperature cubic one. Therefore, the sequence of phase transitions seems to be from ferroelectric tetragonal to antiferroelectric orthorhombic-like at 250 °C and then to paraelectric cubic at ~ 600 °C. The maximum of dielectric permittivity might indicate an antiferroelectric-paraelectric phase transition which also justified the hardening in the DMA at that temperature.

However, the behaviour of the sample with slow cooling (or during cooling of the sample with quenching) seems to be quite different. The evolution of the lattice parameter on cooling is more gradual up to 200 °C, below which the orthorhombic *Pnma* phase appears on cooling. Note also the higher Young's modulus in this temperature range as compared with the orthorhombic-like in DMA curves, shown in Figure 4.8a. Thus, in the temperature range between 200 °C and 600 °C seems to be the high-temperature cubic one. Nevertheless, the possibility of phase coexistence in this temperature range between cubic and orthorhombic-like symmetries cannot be ruled out, *i.e.*, a kind of defect-driven gradual transition between these phases. Differences between the different experimental techniques are quite common and sometimes are related to the intrinsic physics of the transition.¹⁵⁴ Note that a minimum or softening in DMA must be rather related with the ending of a ferroelastic transition.

A similar phenomenology takes place in relaxor ferroelectrics, in which on cooling from the high temperature paraelectric phase, small chemically ordered regions appear that give rise to polar nanoregions within an overall paraelectric matrix.¹⁵⁵ The origin of such irreversibility and peculiar sequence of structural transitions might be related with

the role of defects in the order, disorder and displacive features coexisting in this complex system, most probably related with the oxidation state of Mn ions rather than anionic or oxygen vacancies. Charge ordering frequently occurs in mixed-valence perovskites^{156,157} and interact strongly with elastic behavior even in cases where crystals are not ferroelastic (*e.g.*, for symmetry reasons).¹⁵³ The complicated synthesis and processing methods for preparing the BiMnO₃–PbTiO₃ binary system, in which a Bi/Pb–deficiency, is compensated with Mn having mixed-valence state and oxygen hyperstoichiometry, resulting in a complex defect chemistry.^{56,158}

For instance, BiMnO₃ has been the subject of a number of specific and in-depth studies, mainly focused on the crystallographic structure. First-principles investigation of BiMnO₃ has suggested the material could be ferroelectric^{6,159} with a highly distorted monoclinic structure with *C2* space group.¹⁶⁰ However, the stoichiometry compound cannot be obtained free of defects due to its complicated synthesis which has prevented the full characterization of the phase present. Indeed, compositions with oxygen hyperstoichiometry have shown different centrosymmetric structures, such as *C2/c*, *P2₁/c* or *Pnma*, depending on the synthesis method used to isolate the BiMnO₃.^{56,57} Note that the inclusion of excess of oxygen in the perovskite structure is not possible, and the non-stoichiometry is actually incorporated via cation vacancies (Bi and Mn), and compensated by a mixed valence state of manganese (Mn³⁺/Mn⁴⁺).¹⁶¹ The presence of mixed Mn³⁺/Mn⁴⁺ gives rise to a double-exchange mechanism similar to that observed in *A*–substituted perovskites, increasing significantly the electrical conductivity, and also inducing ferromagnetic-like behavior with spin-glass character.⁵⁶ Moreover, ferroelectricity is lost, and the reason is most probably the presence of Mn⁴⁺ and the specific distortions that introduces. It is well known the Jahn-Teller character of Mn³⁺ ($t_{2g}^3 e_g^1$) with a single e_g electron with orbital degeneracy is responsible for the high deformation observed room temperature in different perovskite oxides.¹⁶² The presence of Mn⁴⁺ presumably decreases such distortion and a centrosymmetric is thus favoured. Therefore, the defect chemistry may play an important role in the different properties obtained.

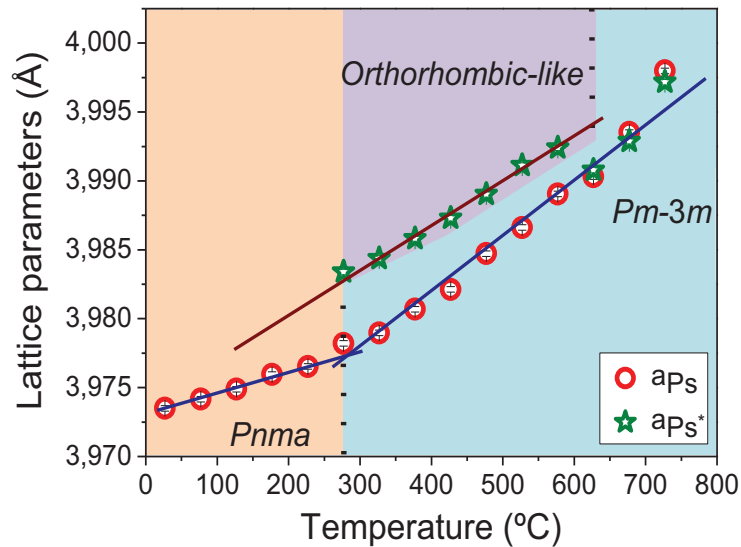


Figure 4.9: Temperature evolution of the lattice parameters of pseudocubic phases (a_{Ps}^* for the phase obtained by slow cooling, a_{Ps} for that obtained by quenching) obtained from Le Bail method.

Furthermore, the main role of Mn^{3+}/Mn^{4+} and thus oxygen non-stoichiometry has also been described for other multiferroic systems, such as $BiFe_{1-x}Mn_xO_{3+\delta}$ with $x \leq 0.3$, which indicates a strong effects of this hyperstoichiometry not only on the structure and magnetism, but also on their ferroelectricity.⁷³ They also found a dependence of the oxygen hyperstoichiometry (δ) for samples with different thermal histories, obtaining less δ in air-quenched samples that is, less Mn^{3+} than in air-cooled one with equal amount of Mn substitution. The air-cooled samples, with larger quantity of Mn^{4+} , display substantially smaller distortion than those quenched. The substantial decrease in displacement of Bi may reflect disorder introduced on the B -site with Mn, because Mn^{3+} is a high spin (HS) d^4 Jahn-Teller active cation opposed to the HS d^5 Fe^{3+} . This oxygen hyperstoichiometry also contributes to B -site disorder, as it is compensated by both vacancies and d^3 Mn^{4+} , resulting in four different occupants of the B -site: Fe^{3+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} and a vacancy.

Binary system $xBiMnO_3-(1-x)PbTiO_3$ has been reported to be ferroelectric in the $PbTiO_3$ -rich compositions (up to $x = 0.3$), though the presence of mixed Mn^{3+}/Mn^{4+} .⁷² So, the prevailing mechanism in these compositions must be cooperative displacements of Ti and Pb, giving rise to a ferroelectric tetragonal $P4mm$ phase isostructural with model $PbTiO_3$. Once the manganese quantity is high enough the presence of Mn^{4+}

seems to prevent the distortion that makes possible the ferroelectricity. Moreover, an average pseudocubic phase is obtained for BiMnO₃-rich compositions, finally demonstrated to be orthorhombic *Pnma*,⁷⁰ isostructural with the partially oxidized BiMnO_{3+δ} phases with $\delta \geq 0.14$.¹² The presence of only Mn³⁺ at the MPB of the binary system, would likely result in a phase coexistence of two polar polymorphs, the tetragonal *P4mm* and most probably a monoclinic one, attending to previous prediction for stoichiometric BiMnO₃ (*C2*).¹⁶⁰ So, the BiMnO₃-rich compositions might also exhibit this monoclinic-like structure. However, this would require a stringent control of the stoichiometry which is out of scope of the thesis and deserves a throughout and systematic future work

Therefore, the differences on the phases stabilized by different thermal treatments (*i.e.*, quenching or slow cooling), and hence, the properties obtained for each phase might have different or a combination of the following hypotheses.

- a) The role of Jahn-Teller effect of Mn³⁺: Note that, the slow cooling sample has a very low distortion; in fact, they exhibit an average cubic phase. Contrary, samples with quenching treatment exhibit a well-defined tetragonal distortion ($c/a \sim 1.04$). This could be related with a higher amount of Mn³⁺ in samples with quenching thus allowing a higher distortion. The oxidation of Mn³⁺ to Mn⁴⁺ may be thermodynamically favoured resulting in the different phases stabilized at room temperature, similar to those obtained in BiFe_{1-x}Mn_xO_{3+δ}.⁷³
- b) The role of charge ordering of Mn cations: A plausible explanation would be related that the high-temperature randomly occupancy of Mn³⁺ and Mn⁴⁺ cations in *B*-site is freezing with the quenching treatment, so this disordered state would favour the tetragonal ferroelectric phase. But, upon slow cooling Mn³⁺/Mn⁴⁺ cations would be ordered, yielding an increased lattice periodicity and favouring the tiny distortion to the orthorhombic *Pnma* space group. Therefore, differences between the two phases would be related with the order-disorder features of the mixed-valence Mn cations at *B*-site. Moreover, this order-disorder transition could be the origin of the slightly change in the slope of the total conductivity about 200 °C, as shown in Figure 4.6. The appearance of charge ordering is in itself quite ubiquitous in transition metal oxides, and often observed in systems

with ions having a mixed valence. For instance, half-doped Mn-containing perovskites like $\text{La}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ or $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ have one extra electron (or hole) per two Mn, resulting in charge ordering of formally Mn^{3+} (d^4) and Mn^{4+} (d^3).¹⁵⁷

Nevertheless, a deepen study of these mechanisms need to be address in a future work.

A similar overall behavior was found for composition $\text{Bi}_{0.47}\text{Pb}_{0.53}\text{Fe}_{0.17}\text{Mn}_{0.3}\text{Ti}_{0.53}\text{O}_3$ (sample I), that is, with some amount of Fe modifying compositions $0.4\text{BiMnO}_3\text{--}0.6\text{PbTiO}_3$. Figure 4.10 shows the temperature dependence of the real permittivity at several frequencies during a heating/cooling cycle for the sample with quenching treatment.

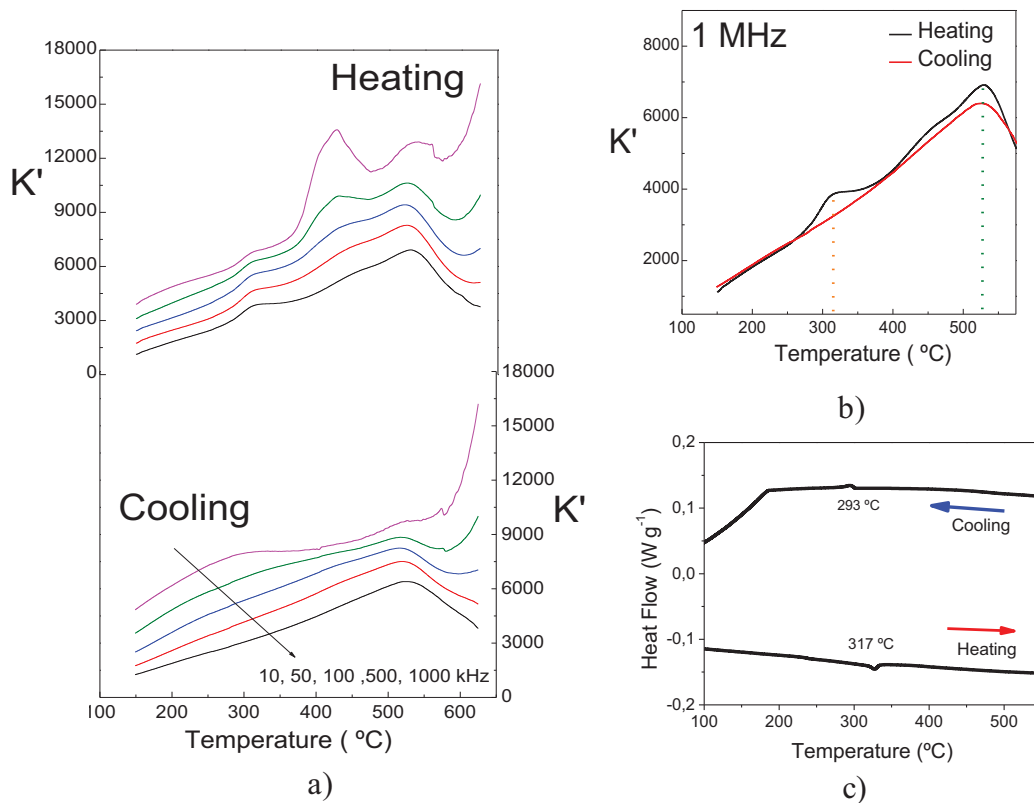


Figure 4.10: Temperature dependence of the real permittivity (K') on a heating/cooling cycle for sample I sintered by hot pressing at 900 $^{\circ}\text{C}$, thermally treated from 750 $^{\circ}\text{C}$ and quenched a) at several frequencies and b) at 1 MHz along with c) Differential Scanning Calorimetry measurement on the same sample. M-W represents the Maxwell-Wargner relaxation.

In this case, the transition corresponding to the evolution from the tetragonal towards the orthorhombic-like is clearly observed at ~ 310 °C on heating curves, which is also distinguished in the DSC measurement (see Figure 4.10a and Figure 4.10c). This means a shift towards higher temperature of this transition in about 80 °C. The other anomalies in the permittivity curves are analogous to those described for sample *K* on heating. The anomaly about 450 °C, which disappears on increasing frequency, seems to be a dielectric relaxation related with charge accumulation at interfaces (Maxwell-Wagner type polarization), whereas the anomaly at about 530 °C, which is not frequency dependent, must be related with the transition from the antiferroelectric orthorhombic phase towards the high-temperature cubic phase, thus indicating also its ferroic nature. In this case the anomaly is also found on cooling curves, indicating a marked reversibility. Note this occurs at high temperatures at which low frequency dispersion due to high conductivity is an issue. Nevertheless, the small decrease in conductivity by incorporation of Fe, though still high, makes possible the distinction of more phenomena in the dielectric measurements. Note that, for the RT phase after cooling is *Pnma*, so the transition into the tetragonal phase does not take place.

Figure 4.11 shows the low frequency Young's modulus as a function of temperature obtained by DMA for the sample *I* with quenching under two subsequent heating/cooling cycles. Again a different sequence of polymorph *i.e.* transitions is obtained on the first heating/cooling cycle (see Figure 4.11). The heating curve clearly shows an irreversible elastic anomaly at about 300 °C, with a distinctive minimum in Young's modulus, which corresponds to the ferroelectric tetragonal to antiferroelectric orthorhombic transition. This is consistent with the XRD results, in which the temperature range of existence of the tetragonal phase increases with the incorporation of Fe. In addition, a second stiffening at about 550 °C was also obtained, which must therefore correspond to the transition from the antiferroelectric orthorhombic-like phase towards the paraelectric cubic one, similarly to that observed in sample *K*. Note that, again, softening during cooling is more gradual and the minimum in the Young's modulus (broader and more symmetric) below 200 °C might indicate the complete transition into the RT ferroelastic *Pnma* phase. Besides, the tight reversibility of the DMA curves in the second heating/cooling cycle confirms the same sequence of polymorphic transitions for samples with slow cooling.

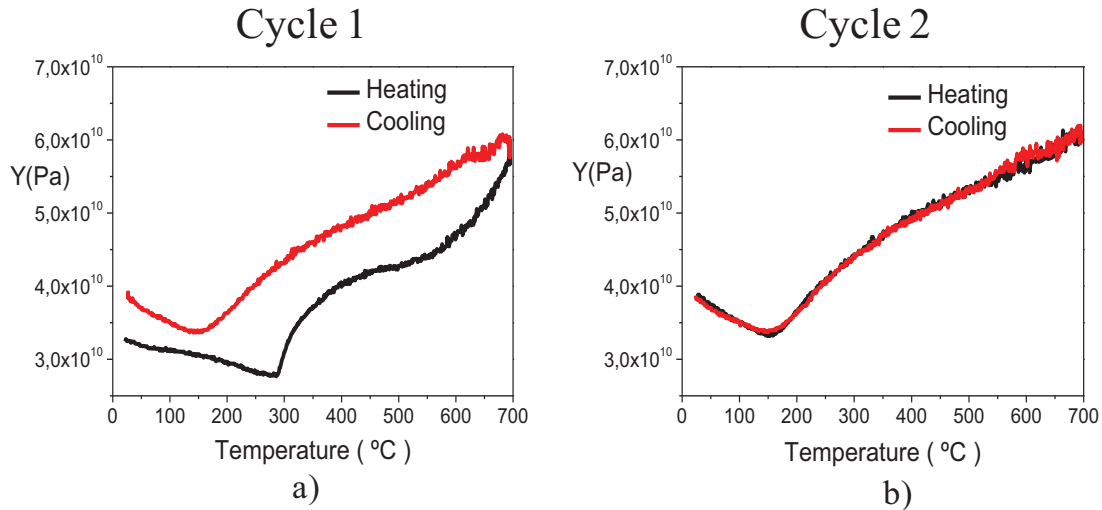


Figure 4.11: Dynamical mechanical analysis at 40 Hz for the ceramic with composition $\text{Bi}_{0.47}\text{Pb}_{0.53}\text{Fe}_{0.17}\text{Mn}_{0.3}\text{Ti}_{0.53}\text{O}_3$ (sample I) sintered by hot pressing at 900 °C, thermally treated from 750°C and quenched a) first heating/cooling cycle and b) second heating/cooling cycle. Y and $\tan \delta$ are the Young's modulus and the mechanical loss factor, respectively.

A complementary study of the irreversibility of the tetragonal to orthorhombic in several cycles was performed. Figure 4.12 shows a sequence of heating/cooling curves with increasing the upper temperature. The first cycle until 350 °C clearly shows the above-mentioned tetragonal transition at ~ 300 °C. However, a very small thermal hysteresis was obtained in the first cooling, typically of a ferroelectric transition, thus likely indicating a partial (or complete) recovering of the tetragonal phase at room temperature after cooling. The structure seems thus to have a memory effect, so heating up to a temperature at which the system is antiferroelectric orthorhombic is not enough to stabilize this polymorph in the subsequent cooling, and the system evolves back again towards the tetragonal phase. When a second cycle is performed up to a higher temperature (above 500 °C) a different evolution is obtained on the cooling curve, which is more similar to that obtained in latter on Figure 4.11 on cooling. These experimental sequences suggest a memory effect that depends on the reached temperature on heating, so the material evolves back to the tetragonal phase or to the orthorhombic depending most probably on the degree of order/disorder achieved on heating. Note again that DMA must indicate when a transition is finished, so a defect-driven gradual evolution features plays a key role on the phase stabilized at room temperature.

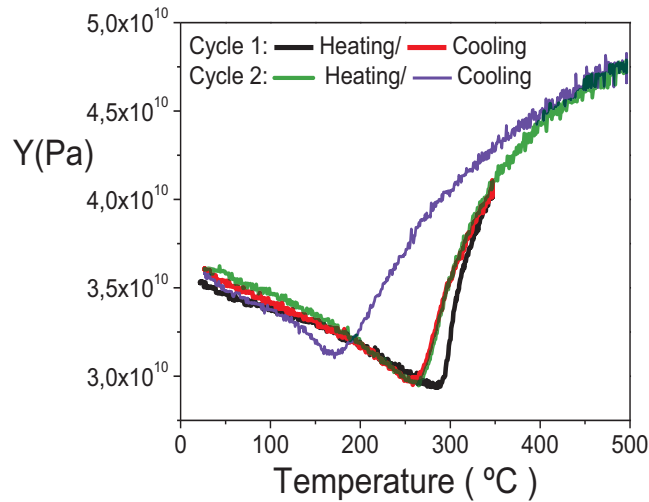


Figure 4.12: Sequence of different heating/cooling cycles of dynamical mechanical analysis at 40 Hz for the ceramic with composition I (sintered by hot pressing at 900 °C, thermally treated from 750°C and quenched) up to different temperatures.

4.2.2. Intermediate compositions in the line of MPBs

A similar behavior to these two materials was found in the case of the composition $\text{Bi}_{0.55}\text{Pb}_{0.45}\text{Fe}_{0.35}\text{Mn}_{0.2}\text{Ti}_{0.45}\text{O}_3$ (sample G), which is located right in the middle of the line of MPBs; see Table 3.1 and Figure 3.1. Figure 4.13 shows the temperature dependence of the real permittivity for this material with quenching treatment, also at several frequencies on a heating/cooling cycle. Again, two different anomalies are observed on the heating curve, one at ~ 400 °C indicating a transition involving a very high polarizability (up to 9100 at 1 MHz) and the other one at about 500 °C, along with the dielectric relaxation below 200 °C. The first transition must correspond to the ferroelectric tetragonal to antiferroelectric orthorhombic-like one, whereas, the second one may corresponds to that from an orthorhombic-like to the paraelectric high-temperature cubic one. The evolution of the tetragonal phase towards an orthorhombic-like phase as well as the subsequent evolution towards the high-temperature cubic phase was also suggested by the temperature evolution of the lattice parameters showed in Figure 3.14. On the other hand, two anomalies are also obtained on the cooling curve. The anomaly at ~ 500 °C presumably corresponds to the evolution back towards the orthorhombic-like phase, whereas a second anomaly at about 250 °C, which may be associated with the transition of the orthorhombic-like phase to the *Pnma*

obtained at room temperature, though it is difficult to establish if it corresponds to a phase transition. Note the absence of the anomaly related with the transition towards the tetragonal phase on cooling, for the final phase at room temperature is orthorhombic *Pnma*.

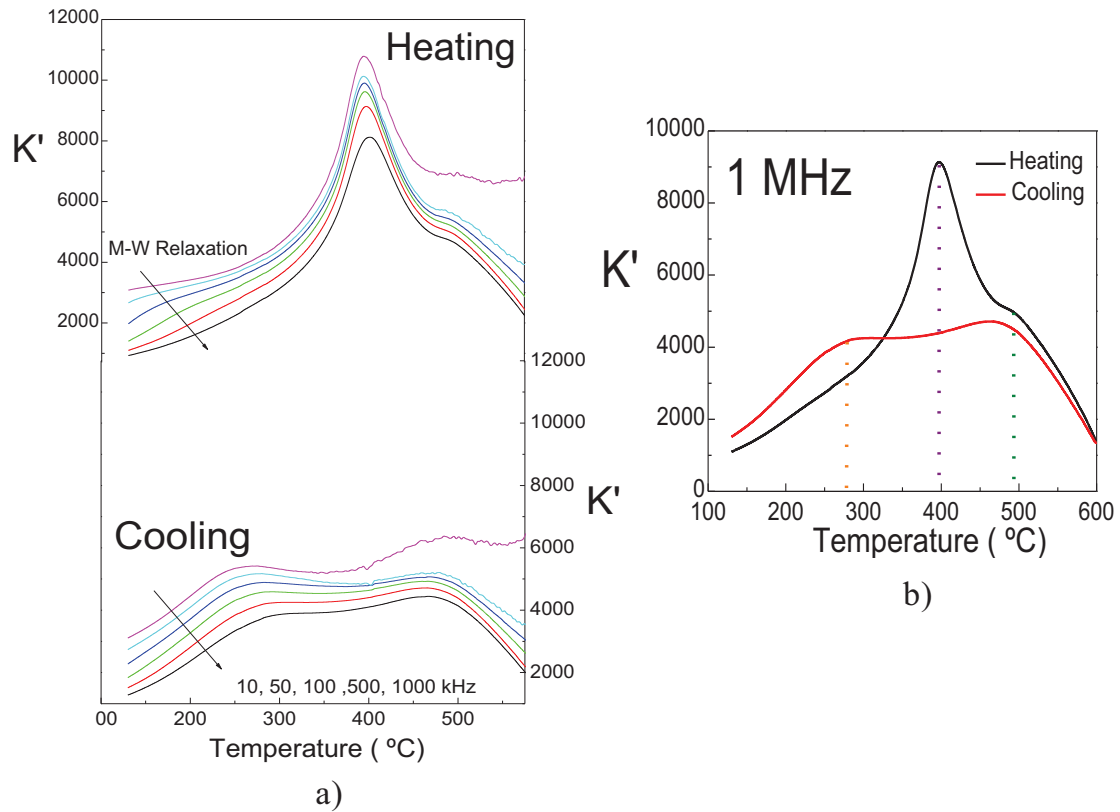


Figure 4.13: Temperature dependence of the real permittivity (K') on a heating/cooling cycle for sample *G* sintered by hot pressing at 900 $^{\circ}\text{C}$, thermally treated from 750 $^{\circ}\text{C}$ and quenched a) at several frequencies and b) at 1 MHz. M-W represents the Maxwell-Wagner relaxation.

The dependence of the Young's modulus with temperature for this sample *G* is shown in Figure 4.14. The same behavior as samples *I* and *K* was obtained. During the first heating/cooling cycle two anomalies can be clearly associated with the transition of the tetragonal phase into the orthorhombic-like one around 400 $^{\circ}\text{C}$ and a stiffening at about 550 $^{\circ}\text{C}$, corresponding to the transition into the cubic phase, whereas only one anomaly is observed as a minimum in modulus at about 250 $^{\circ}\text{C}$. Again, DMA curves in a second heating/cooling cycle (see Figure 4.14b) are highly reversible, indicating the same sequence of polymorphic transitions. Surprisingly, the anomaly obtained below 300 $^{\circ}\text{C}$ was also found in the dielectric properties on cooling. The question is whether this corresponds to a dielectric relaxation as stated before, or it

could be related with a transition. Indeed, the temperature evolution of the pseudocubic parameter calculated for a composition very close to this one, *i.e.*, compositions $\text{Bi}_{0.62}\text{Pb}_{0.38}\text{Fe}_{0.47}\text{Mn}_{0.15}\text{Ti}_{0.38}\text{O}_3$ (sample *UR7*) shown in Figure 3.20d, indicates a change of slope below 400 °C and within the orthorhombic-like phase, whose origin still not clear. This seems to be accompanied by a dielectric and mechano-elastic anomaly. A plausible explanation could be subsequent transitions, first into the orthorhombic-like and then into the *Pnma* phase, also in agreement with previous results. For this compound, conductivity was reduced by incorporation of Fe allowing a better visualization of the phase transitions in the dielectric measurements.

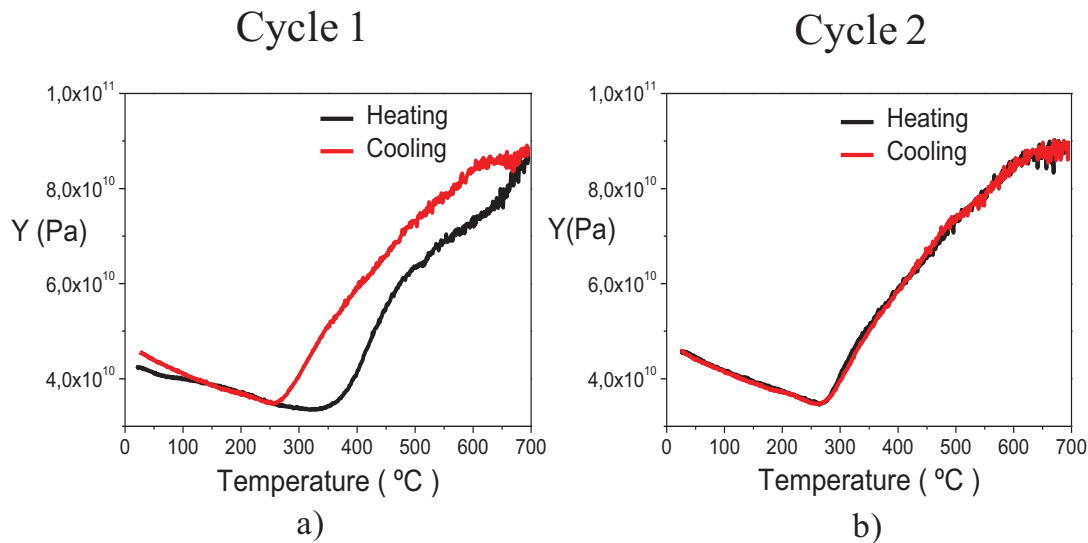


Figure 4.14: Dynamical mechanical analysis at 40 Hz for the ceramic with composition $\text{Bi}_{0.55}\text{Pb}_{0.45}\text{Fe}_{0.35}\text{Mn}_{0.2}\text{Ti}_{0.45}\text{O}_3$ (sample *G*) sintered by hot pressing at 900 °C, thermally treated from 750 °C and quenched a) first heating/cooling cycle and b) second heating/cooling cycle. *Y* and *tan δ* are the Young's modulus and the mechanical loss factor, respectively.

Summarizing, for all BiMnO_3 -rich compositions a behavior analogous to that for 0.4BiMnO_3 - 0.6PbTiO_3 (sample *K*) was obtained. Samples with quenching treatment shows a large irreversibility of phase transitions sequence, arising from the different polymorphs stabilized at room-temperature, depending of the thermal treatment. The ferroelectric tetragonal *P4mm* phase has a T_C around 250 °C which increases with the incorporation of Fe. Above this, an orthorhombic-like phase seems to be established, for which both dielectric and DMA measurements, suggests it to be antiferroelectric, and whose T_C decreases from 600 °C for 0.4BiMnO_3 - 0.6PbTiO_3 to 500 °C for intermediate compositions. On cooling, a different behavior is obtained, and the systems evolve from

the cubic phase towards the orthorhombic-like phase at temperatures much lower and in a more gradually way. A correlation of the transitions with the temperature evolution of the lattice parameters was carried out. However, it is difficult to distinguish with the orthorhombic-like phase at high temperatures is indeed *Pnma* or similar, and more studies are necessary for an adequate correlation between ferroelectric/antiferroelectric, properties due to the very tiny distortion of orthorhombic phases.

4.2.3. *BiFeO₃-rich Compositions*

For the BiFeO_3 -rich compositions the structural characterization (presented in Chapter 3, Section 3.2.2) has also clearly indicated the coexistence of two perovskite polymorphs, and thus also indicates a MPB to exist. However, contrary to BiMnO_3 -rich region, this MPB would be between two ferroelectric phases: a tetragonal *P4mm* and a monoclinic *Cc* one, so it would be a ferroelectric MPB.

It is currently acknowledged that the high piezoelectric response in most appealing ferroelectric MPB materials is associated with the presence of a monoclinic phase at the MPB, which acts as intermediate bridging polymorph.¹³⁵ In the case of the BiFeO_3 - PbTiO_3 binary system, the monoclinic *Cc* would bridge the rhombohedral *R3c* and tetragonal *P4mm* phases, which are those isostructural with the edge ferroelectric oxides of the binary system.⁶⁹ Similar MPBs have been recently reported for analogous binary systems, indeed the presence of a monoclinic *Cm* has been experimentally found between the rhombohedral and tetragonal phases of the BiFeO_3 - BiCoO_3 system, allowing polarization rotation with temperature and composition within this phase.¹⁶³ This phenomenology is analogous to that described at ferroelectric MPBs in high-sensitivity piezoelectric like PZT, which is responsible of their enhanced properties.¹³⁷ The occurrence of lattice transverse softening at multiferroic analogs, like the ternary system under study, raises the possibility of also obtaining an enhanced magnetoelectric response by continuous polarization rotation.

Figure 4.15 shows the temperature dependence of the real dielectric permittivity and losses factor ($\tan \delta$) of the 0.7BiFeO_3 - 0.3PbTiO_3 (sample *A*) at several frequencies during a complete heating/cooling cycle. This is the composition placed at the core of

the MPB of the binary system, in which a significant fraction of tetragonal phase coexists with the monoclinic one at room temperature in powdered samples (see Figure 3.15). The anomaly associated with the ferroelectric transition is clearly observed in both heating and cooling curves. Remarkably, the significant thermal hysteresis at the transition during a thermal cycle, with a difference in T_C between heating (645 °C) and cooling (610 °C) runs ($\Delta T_C = 35$ °C). Note also in the inset at 1 MHz, a small elbow in the heating curve at the same temperature than the anomaly on the cooling curve. Besides, it is remarkable the significant increase of polarizability at the transition on cooling curves. These features most probably indicates a different sequence of polymorphic transitions on heating and cooling runs, due to the large difference in strains between the two polymorphs involved, which is obviously affected by the evolving ceramic stresses. The sequence seems to be likely from the tetragonal phase to the high temperature cubic one on heating, whereas the cubic phase evolves directly to the monoclinic one on cooling, attending to the temperatures at which this transitions takes place, as shown in the temperature evolution of the XRD patterns (Figure 3.15d).

A step-like increase in permittivity was also found at moderate temperatures, between 200–400 °C, whose height decreases and the position shifts to higher temperature with frequency (see inset in the cooling curve of Figure 4.15). This is typically a Maxwell–Wagner type relaxation, also found in compositions at the BiMnO₃–rich region, and associated with the existence of inhomogeneous electrical conduction in the material. Nevertheless, below this relaxation dispersion in permittivity is negligible, so it can be considered as the onset of electron hopping conductivity.

The most remarkable result is the existence of a clear enhancement of polarizability for this composition located at the MPB, as widely observed in other perovskite binary systems. This must be compared with a crystal permittivity of 350 for MPB PZT ceramics, which is raised up to 1200 by domain wall contributions.¹⁶⁴ Even higher figures above 5000 are found for relaxor-based systems like PMNPT,¹⁶⁵ though this very high polarizability is a consequence of the distinctive hierarchical domain configuration presented by these materials at different scales.¹⁶⁶ Polarizability of 0.7BiFeO₃–0.3PbTiO₃, thus, must be better compared with that of PZT, and indeed figures are quite close to those associated with the intrinsic permittivity. This might suggest a strongly reduced, if any contribution of domain walls.

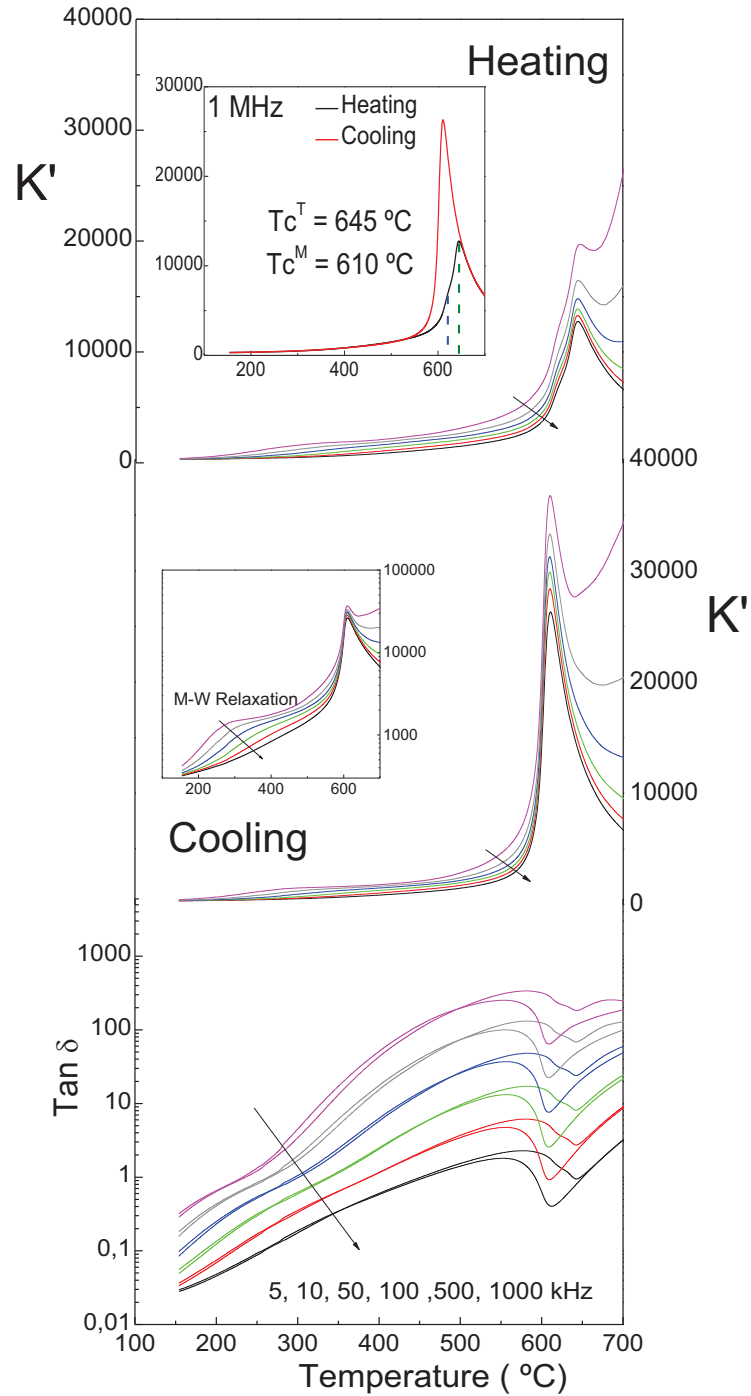


Figure 4.15: Temperature dependence of the real permittivity (K') and dielectric loss factor ($\tan \delta$) at several frequencies on a heating/cooling cycle of the sample *A* sintered by hot pressing at 950 °C. The inset in the heating curve shows a heating/cooling cycle at 1 MHz, and the inset in the cooling curve present the K' -axis in logarithmic scale to better shows the Maxwell-Wagner (*M-W*) relaxation. Arrows indicate increasing frequency.

The low frequency Young's modulus and mechanical losses were also measured as a function of temperature for the ceramic with composition $0.7\text{BiFeO}_3\text{-}0.3\text{PbTiO}_3$ (sample *A*), as shown in Figure 4.16. Two reversible elastic anomalies are found. The

minima in Young's modulus are also accompanied by a clear maxima in mechanical losses around 600 °C, in both heating and cooling curves, that must be then associated the different sequence of ferroelectric phase transitions previously discussed (see also the significant thermal hysteresis). The huge stiffening and vanishing of losses above the transition are linked to the disappearance of the ferroelectric/ferroelastic domains. Note also the presence of a low temperature reversible mechanical effect, involving a stiffening on cooling that present also a maximum in mechanical losses around 150 °C. A similar low-temperature stiffening and mechanical relaxation has been previously reported for BiFeO₃,¹⁶⁷ but also takes place in the BiMnO₃–PbTiO₃, as well as in BiScO₃–PbTiO₃ binary systems¹⁶⁸ for which several explanations have been given. In the case of the binary systems, the stiffening was suggested to be associated with a phase transition, yet most probably governed by an order parameter other than polarization (or magnetization) to which anyhow it is coupled. Besides, research on BiFeO₃–PbTiO₃ system has also indicated an intricate interplay between the magnetic and electric order parameters mediated through spin phonon coupling below room-temperature.¹⁶⁹ In our case, this does not seem to be related with a polymorphic phase transition as confirmed by the XRD data on Chapter 3, Section 3.2.2. However, it must be pointed out that a spin reorientation transition occurs around 120 °C in our system (see Chapter 5, Section 2.2), so a possible coupling between the elastic and magnetic orders would need to be considered. The phase is believed to be short-ranged so it is liable to interact with preexisting ferroelastic domains causing the mechanical relaxation. However, the origin of this stiffening at low-temperatures is beyond the scope of this thesis and a deepen study of these stiffening is needed to be address in a future work.

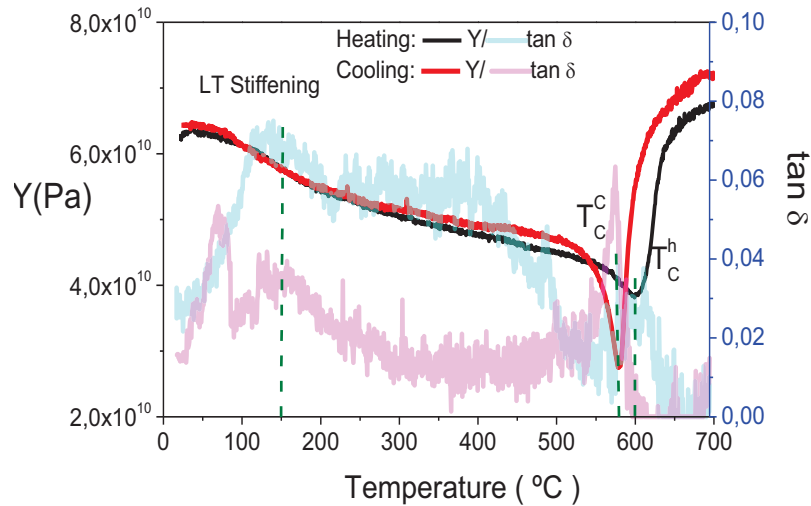


Figure 4.16: Dynamical mechanical analysis at 40 Hz for the ceramic with composition $0.7\text{BiMnO}_3\text{-}0.3\text{PbTiO}_3$ (sample *A*) sintered by hot pressing at 950 °C for a heating/cooling cycle. *Y*- and $\tan \delta$ are the Young's modulus and the mechanical loss factor, respectively.

The dielectric properties were then compared for compositions in the line of MPBs, with increasing Mn content, as shown in (Figure 4.17). The plot includes compositions up to sample *F* labeled as $z(0.4\text{BiMnO}_3\text{-}0.6\text{PbTiO}_3)\text{-}(1\text{-}z)(0.7\text{BiFeO}_3\text{-}0.3\text{PbTiO}_3)$ (see Table 3.2). Measurements at 1 MHz are given to minimize the extrinsic conduction contributions. Contrary to that observed for sample *A*, the temperature dependence of permittivity indicates anomalies typically of ferroelectric transitions for compositions of the ternary system, at temperatures that decrease with increasing Mn content. Note that a different behavior is obtained for the ternary system and the abovementioned features indicating a different sequence of polymorphic transitions in $0.7\text{BiFeO}_3\text{-}0.3\text{PbTiO}_3$ (sample *A*) does not occurs in these cases. So, the thermal hysteresis obtained for samples *C-F* ($0.15 \leq z \leq 0.425$) is more typically of first-order ferroelectric transition described in classical due to thermodynamics of the process.³⁰

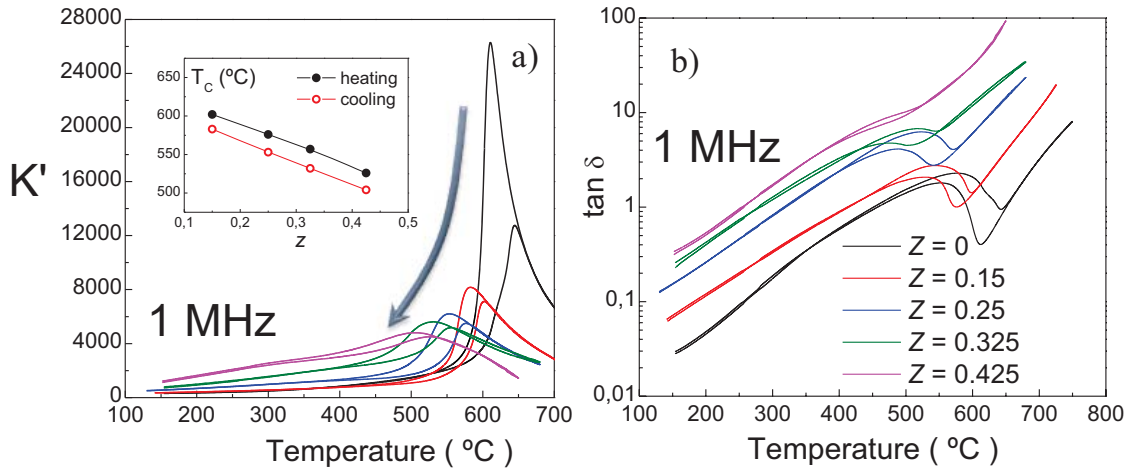


Figure 4.17: a) Temperature dependence of the a) real permittivity (K') and b) Loss factor ($\tan \delta$) on a heating/cooling cycle at 1 MHz, for ceramics with formula $z(0.4\text{BiMnO}_3-0.6\text{PbTiO}_3) - (1-z)(0.7\text{BiFeO}_3-0.3\text{PbTiO}_3)$, sintered by hot pressing at 950 $^{\circ}\text{C}$.

The linear dependence of the T_C with composition in both heating and cooling runs is shown in the inset of Figure 4.17b. The substitution of Mn by Fe in B -sites reduces lattice distortion in both monoclinic and tetragonal phases (see evolution of the c/a ratio in Figure 3.8), which results in the decrease of T_C . It is remarkable the significant decrease of the maximum in permittivity with composition, which indicates a significant reduction of the polarizability with increasing Mn content. Nevertheless, the actual permittivity, free of conduction artifacts, can only be assessed below the onset of conductivity, which decreased and promptly shifted below room temperature with increasing Mn content,. This is also indicated in $\tan \delta$ curves, shown in Figure 4.17b.

Figure 4.18 shows the temperature dependence of the DC conductivity for samples along the line of MPBs. The trend is markedly different for the BiFeO_3 -rich compositions than that for the BiMnO_3 -rich ones, already discussed in the previous Section 4.2.1. The RT conductivity decreased up to three orders of magnitude for The BiFeO_3 -rich compositions, that is, from $10^{-6}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ in the BiMnO_3 -rich region to below $10^{-9}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ for those close to BiFeO_3 - PbTiO_3 binary system. The latter values are more typically of ferroelectric materials, in which the dielectric and ferroelectric properties, including switching of polarization, can be properly characterized. Notably, the overall behavior of the sample D ($z = 0.25$, a composition close to the BiFeO_3 - PbTiO_3 binary system in the schematic diagram of Figure 3.1) is very similar to those of BiMnO_3 -rich samples, though σ^{DC} decreased in one order of magnitude. But, the

conduction mechanism seems to be the same (electron hopping due to the presence of mixed-valence cations $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ and/or $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$), attending to the activation energy values of ~ 0.40 . This must be related with the decrease in the amount of Mn, and thus in the number of charge carriers by $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$, in materials in which conductivity seems to be largely dominated by the Mn-mixed valence state.

However, the picture changes drastically for samples with very low amount of Fe, such as sample *B* ($z = 0.0625$) whose behavior is closer to that of $0.7\text{BiFeO}_3-0.3\text{PbTiO}_3$ ($z = 0$, sample *A*). For the latter, the temperature dependence of σ^{DC} shows a distinctive change of slope at about $500\text{ }^\circ\text{C}$, above and below which the activation energy is ~ 0.6 and 0.9 eV , respectively (see Figure 4.18b). The former value is also typical of electronic conduction, which might be associated in this case with hopping between Fe^{2+} and Fe^{3+} at *B*-sites. Note that XPS has indicated traces of Fe^{2+} in the spectrum of the binary system, which is not unexpected and might be the origin of the dielectric relaxation shown in permittivity curves. However, charge carriers could be also electrons linked to the oxygen vacancies, which are usually generated during sintering due to partial Schottky reactions.¹⁷⁰ The change of slope about $500\text{ }^\circ\text{C}$ might be related with the ferroelectric transition, at which ferroelectric domains develop. The increase of activation energy below this temperature down to room temperature might be associated with domain walls being an obstacle for the electron transfer between defects generating space charges at domain walls.

In the case of the sample *B*, a change of slope is also observed but indicating in this case a large decrease of activation energy at low temperatures down to $\sim 0.4\text{ eV}$. This seems to be de same mechanism of conductivity than in samples with large Mn content, *i.e.*, electron hopping by mixed valence of both Mn and Fe cations, in spite of the reduced RT conductivity. Note in this case, the high-temperature regime is characterized by an activation energy of 1.1 eV , which is rather typical for the electromigration of mobile doubly ionized oxygen vacancies $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$,¹⁷¹ so one can assume ionic conductivity to dominate the electrical response above T_C . A distinctive decrease of conductivity takes place in the regime after Mn substitution. This effect has been widely described in ferroelectrics and associated with the formation of dipolar complexes that decreases both the electronic and ionic conductivities.^{172,173} We will

come back on this issue, when discussing the effect of substitution on the hardening and drawback for polarization switching of these materials.

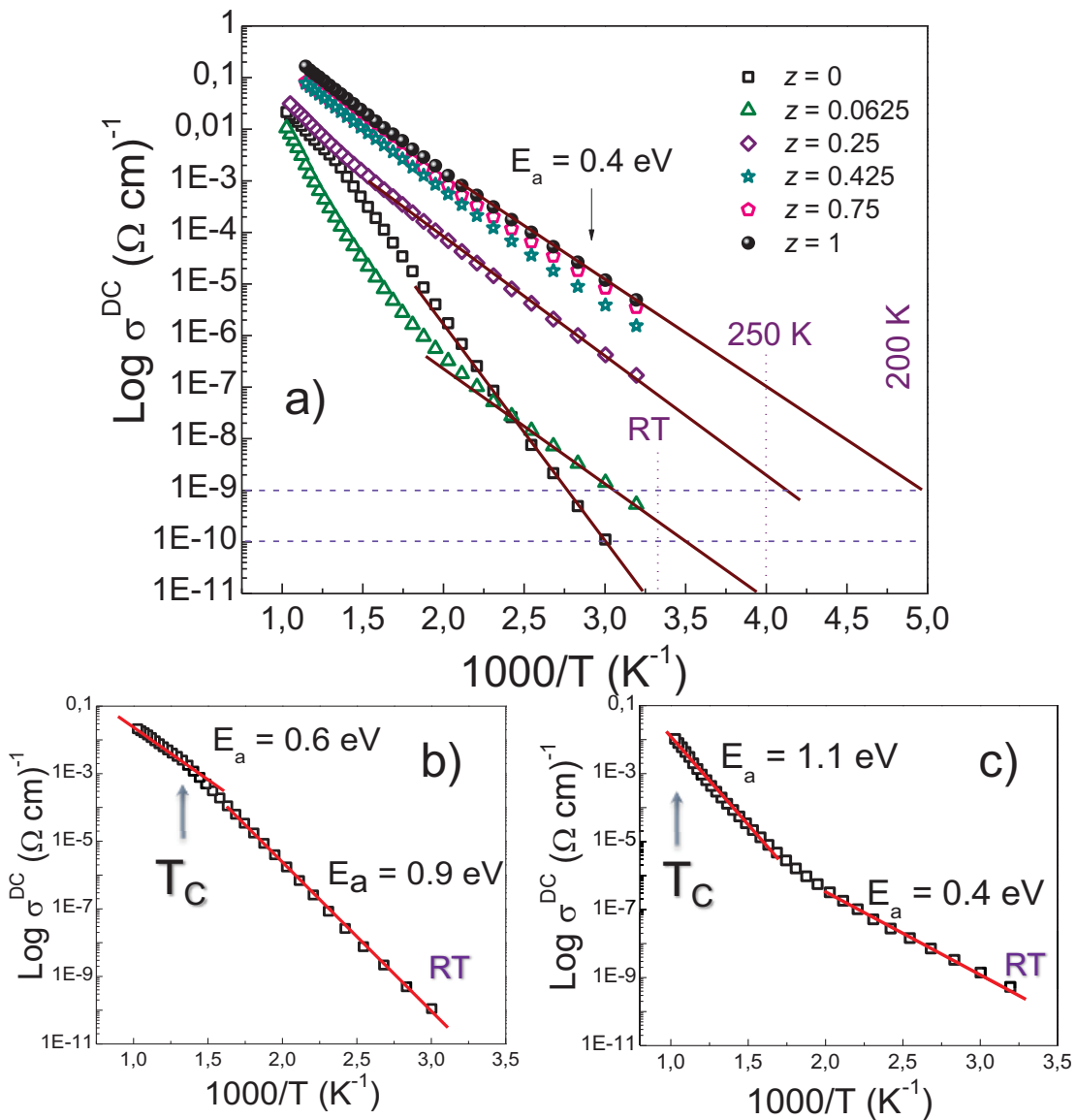


Figure 4.18: Arrhenius plots for the total conductivity (σ^{DC}) of different compositions in the line of MPB labeled as $z(0.4\text{BiMnO}_3-0.6\text{PbTiO}_3) - (1-z)(0.7\text{BiFeO}_3-0.3\text{PbTiO}_3)$. Curves for composition A and B are given in b) and c), respectively for a better view.

The DC conductivity of the ceramics at room temperature was then plotted against compositions to establish the regions in which one can state that either Mn or Fe dominates conductivity, as shown in Figure 4.19a. This nicely illustrates two distinctive regions: for $z > 0.25$, the manganese seems to dominate the conductivity with numbers above $10^{-7}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. Whereas for z below 0.1, Fe seems to dominate the conductivity, which is small enough to allow operate with high electric fields at room temperature.

The onset of conductivity can be also presented as function of the compositions, by assuming the temperature at which conductivity is below $10^{-9}(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$, as shown in Figure 4.19b. As expected, it decreases with the addition of Mn and shifts below room temperature for compositions above sample *D* (with $z = 0.25$), above which it does not change significantly with composition, as for conductivity.

Considering this Figure 4.19 compositions close to the $0.7\text{BiFeO}_3-0.3\text{PbTiO}_3$, in particular, the sample *B* (with $z = 0.0625$), seem to be the most promising for experiments of polarization switching with high electric fields at room temperature.

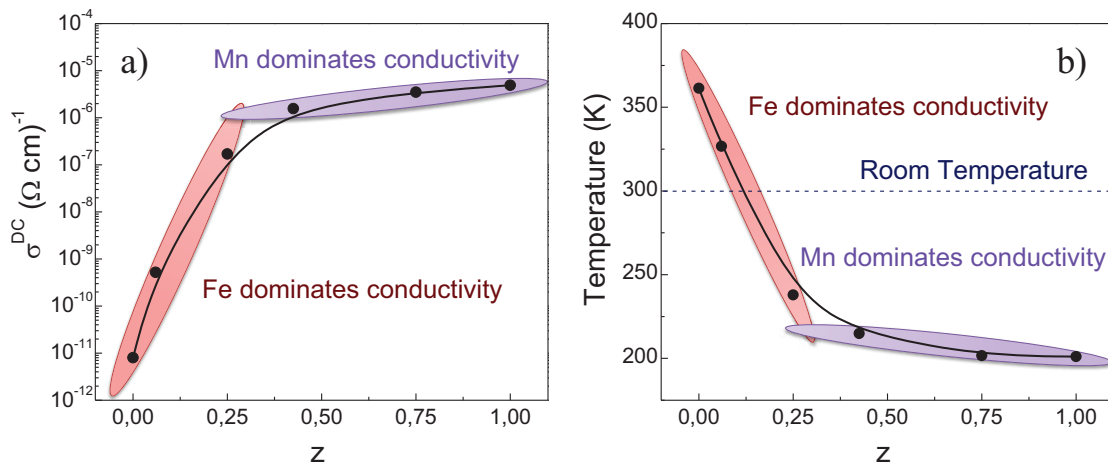


Figure 4.19: a) Representation of the total conductivity (σ^{DC}) at room temperature and b) the temperature of the onset of conductivity against compositions in the line of MPBs for samples labeled as $z(0.4\text{BiMnO}_3-0.6\text{PbTiO}_3) - (1-z)(0.7\text{BiFeO}_3-0.3\text{PbTiO}_3)$.

4.2.3.1. Effect of the Quenching in the Dielectric Properties

Taking into account the effect of the thermal treatments in the phases stabilized at room temperature, the dielectric properties of samples with either quenching or slow cooling treatments were then analyzed. Figure 4.20 shows the temperature dependence of the real permittivity for sample of composition *C* ($z = 0.15$), with slow cooling and quenching treatments. In the first case, the curves nicely show the typical hysteresis on heating/cooling cycle for a first-order ferroelectric transition. However, in the sample with quenching treatment, the ferroelectric transition on heating takes place at a lower temperature than that with slow cooling, whereas cooling curves are very similar in both cases. For the quenched ceramic, the curves seem to indicate again a different sequence

of polymorphic transitions on heating and cooling runs. This is most probably an effect of the stabilization of the tetragonal phase which is favored by the quenching treatment, (as previously shown in Chapter 3, Section 3.1.2), so the heating curve depicts the transition from the tetragonal to the high-temperature cubic phase, and then to the monoclinic one on cooling. This result suggests that the transition of the tetragonal phase towards the cubic one takes place beneath that of the monoclinic polymorph for this composition, contrary to that observed for the $0.7\text{BiFeO}_3\text{-}0.3\text{PbTiO}_3$.

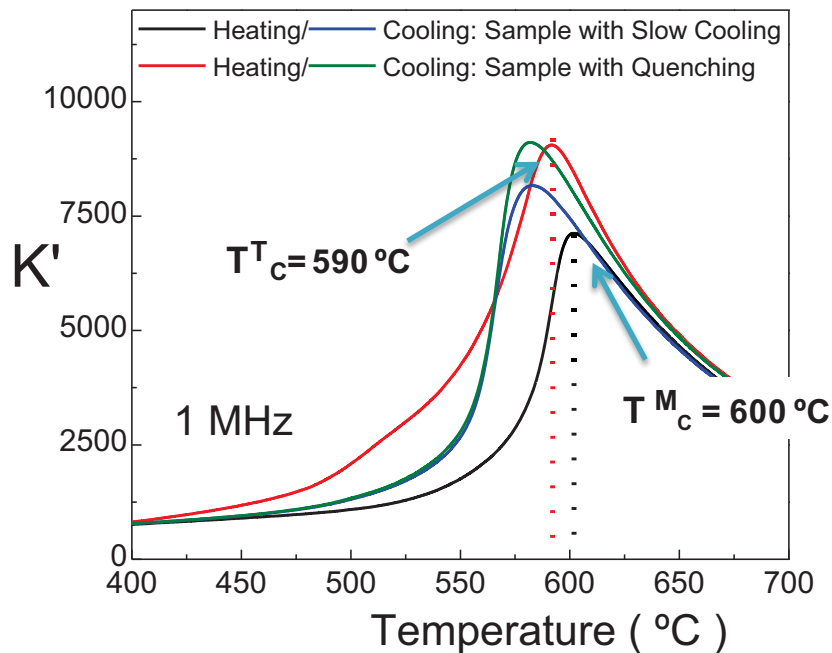


Figure 4.20: Temperature dependence of the real permittivity (K') at 1 MHz on a heating/cooling cycle for sample C sintered by hot pressing at 950 °C and with slow cooling and quenching treatments.

The strong dependence of the ferroelectric to paraelectric phase transition on the quenching treatments is better illustrated in sample D ($z = 0.25$). Figure 4.21 show the temperature dependence of real permittivity during heating, for the ceramic sintered at 950 °C and thermally treated with slow cooling or quenching at increasing temperatures. Two different phase transitions are obtained depending of the temperature of the quenching. Note that for this composition up to three polymorphs may coexist in the powdered sample, as previously showed in Chapter 3, Section 3.2.1, so it is not surprising to observe the three anomalies that appears in the permittivity curve for the sample with quenching from 800 °C. Without quenching treatment, the material exhibits only one anomaly at ~ 580 °C that must be related with the monoclinic polymorph,

which is the one prevailing in the ceramic. After the quenching treatments at increasing temperature, a second anomaly at ~ 520 °C appears which largely dominates the dielectric response for the sample quenched from 900 °C. This must correspond to the tetragonal phase transition which is the one favored with quenching treatments. Again, the T_C for the tetragonal polymorph is below that of the monoclinic one (in about 60 °C), indicating a faster decrease of the T_C with the incorporation of Mn for the tetragonal phase, which might be closely related with the extent of lattice distortion.

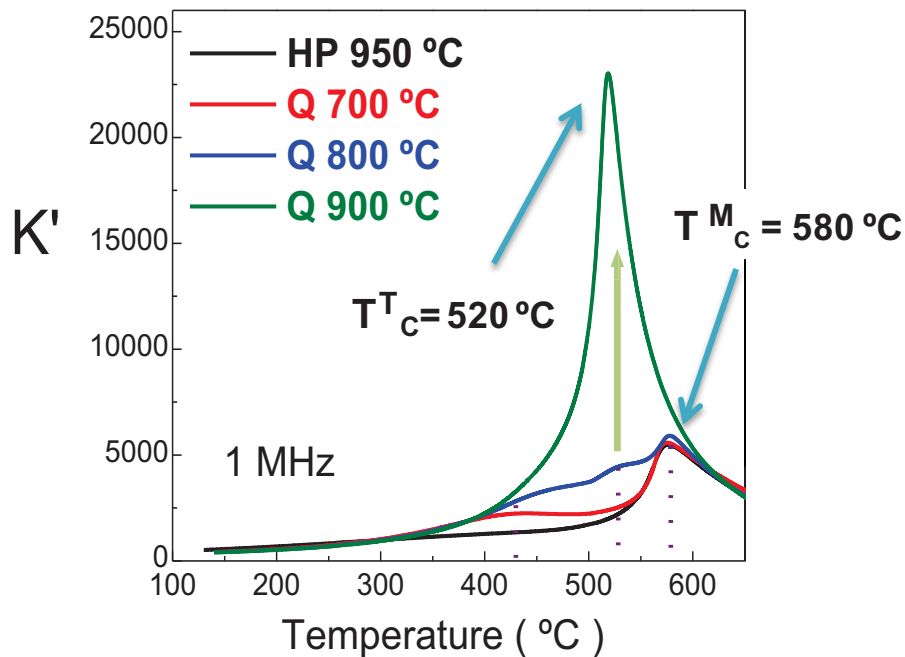


Figure 4.21: Temperature dependence of the real permittivity (K') at 1 MHz during heating for sample D sintered by hot pressing at 950 °C thermally treated with slow cooling, as well as quenching at increasing temperatures.

4.2.3.2. Grain Size Effects on the Dielectric Properties

An analogous effect to that observed with the quenching treatments on the dielectric properties is obtained by reducing the ceramic grain size. The temperature dependence of the complex permittivity was also measured for ceramics of compositions D sintered by hot pressing at different temperatures (*i.e.*, 800, 850, 900, 950 and 1000 °C), as shown in Figure 4.22. Note the strong dependence of the ferroelectric to paraelectric phase transition on the sintering temperature, which is certainly related with the polymorph stabilized, that in turn depend on the average grain size in each sample, *i.e.*,

a grain size effect. The curves again indicate a different sequence of polymorphic transitions for the ceramics sintered above 900 °C to that sintered at 800 °C. Ceramics sintered above 900 °C exhibit average grain sizes at the submicron scale, and the transition in permittivity seems to be related with the monoclinic polymorph, according to the XRD patterns for this material (see Figure 4.4). However, an average grain size below 100 nm resulted for the ceramic sintered at 800 °C, so this material is nanostructured. In this case, the transition seems to rather correspond to the tetragonal phase, according to the data previously discussed for this composition with different quenching (Figure 4.21). See also how clearly both transitions can be observed for the material sintered at 850 °C, whose average grain size is approaching the nanoscale. The low permittivity at the transition for the nanostructured ceramic (~ 6500) as compared to that for the coarse grained material (quenched at 900 °C) in Fig. 4.21 (about 23000), assuming in both cases the tetragonal polymorph as the one prevailing, is certainly a grain size effect on the dielectric properties, which has been widely described in ferroelectric perovskites like model BaTiO₃,¹⁷⁴ and also in MPB materials such as BiScO₃–PbTiO₃ and PZT.^{175 176,177} This is related with the evolution of the ferroelectric domain configuration with decreasing grain size, basically with the density of 90° walls and their dynamics, which affects the scale of the ferroelectric distortion that determines the average crystal structure.

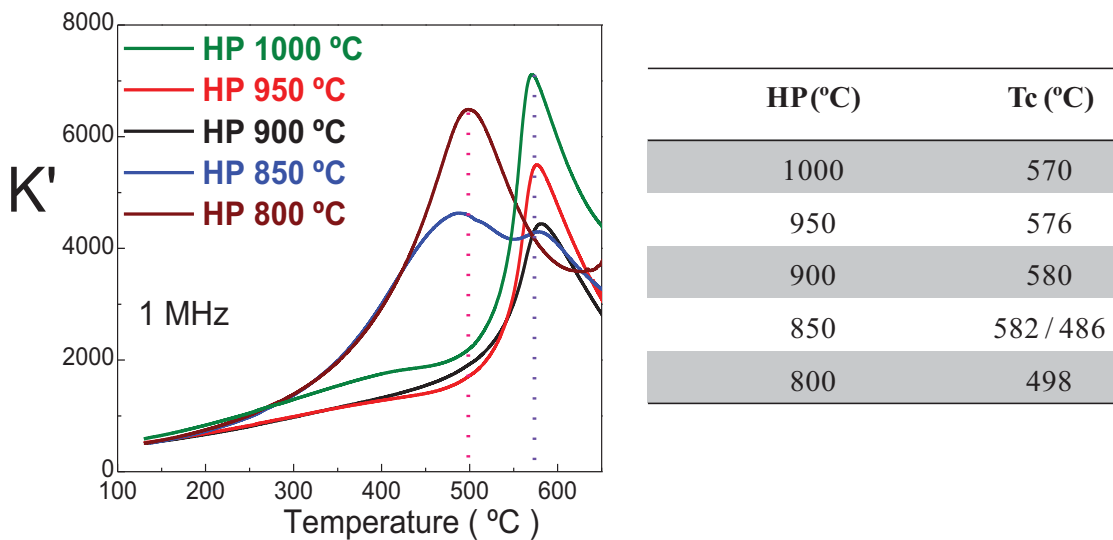


Figure 4.22: Temperature dependence of the real permittivity (K') during heating at 1 MHz for sample D sintered by hot pressing at different temperatures, and table with the corresponding hot pressing (HP) temperatures and T_c .

The reduction of the maximum of permittivity with decreasing of the sintering temperature grain size (from ~ 7500 for the ceramic sintered at $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ to ~ 4500 for that sintered at $900\text{ }^{\circ}\text{C}$), is also a grain size effect, in this case, within the monoclinic distortion. The broad maximum is also an effect of the wide distribution of particle size in the nanostructure material.¹⁷⁸

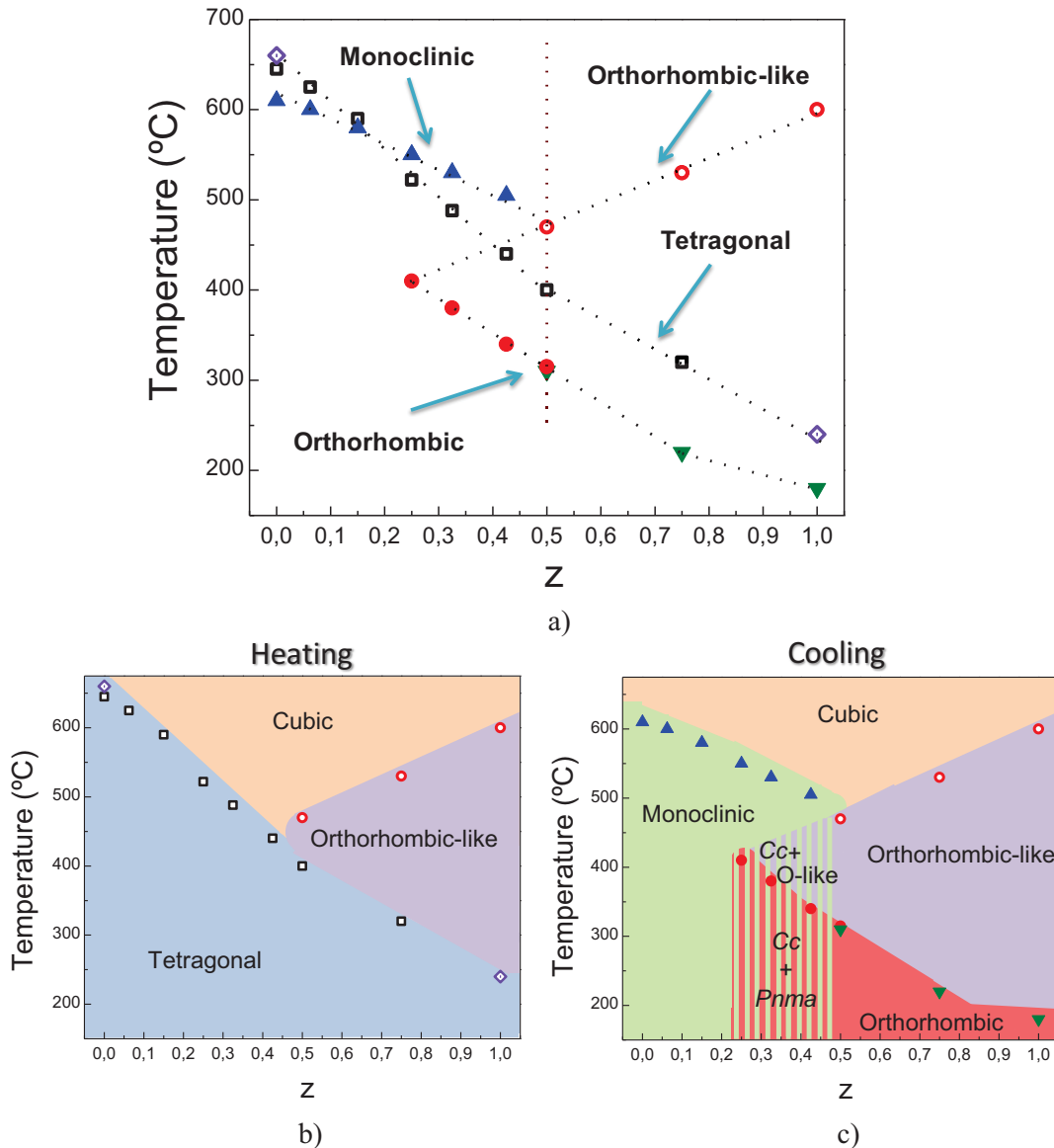


Figure 4.23: Schematic diagrams of the critical temperatures and structures along the whole line of MPB for $z(0.4\text{BiMnO}_3-0.6\text{PbTiO}_3) - (1-z)(0.7\text{BiFeO}_3-0.3\text{PbTiO}_3)$ samples. Open symbols (\square , \circ) are the critical temperatures taken from heating curves of samples with quenching. Close symbols (\blacktriangle , \bullet , \blacktriangledown) are temperatures from cooling curves. Red circles (\bullet , \circ), black squares (\square) and blue triangles (\blacktriangle) are temperatures obtained by dielectric measurements. Green triangles (\blacktriangledown) are temperatures obtained by DMA measurements, and purple rhombus (\blacklozenge) stands for temperatures obtained by XRD. a) Schematic representation of all transition temperatures obtained by different techniques. The transition sequences on heating and cooling are also represented also by separately in b) and c) for simplicity.

Summarizing, Figure 4.23 shows schematically the critical temperatures corresponding to the phase transitions along the whole line of MPBs, named as $z(0.4\text{BiMnO}_3-0.6\text{PbTiO}_3)-(1-z)(0.7\text{BiFeO}_3-0.3\text{PbTiO}_3)$ (see also Table 3.2), obtained from the different techniques used (*i.e.*, XRD, DMA and dielectric measurements). The transition sequences on heating and cooling are also represented also by separately in Figure 4.23b and Figure 4.23c for simplicity. The plot includes the evolution of the Curie temperatures for the tetragonal ($P4mm$) and monoclinic (Cc) polymorphs, as well as the transitions from the antiferroelectric orthorhombic-like to the cubic ($Pm-3m$) phase on heating and then into the orthorhombic ($Pnma$) on cooling. Figure 4.23a shows the continuous decrease of Curie temperatures for the tetragonal and monoclinic phases, and the transition into the $Pnma$ one, with increasing the amount of Mn, whereas the T_C of the antiferroelectric orthorhombic-like phase increases. Furthermore, see the full evolution of the T_C for the tetragonal phase (favored by a quenching), from the $0.7\text{BiFeO}_3-0.3\text{PbTiO}_3$ to $0.4\text{BiMnO}_3-0.6\text{PbTiO}_3$ compositions.

Figure 4.23b indicates that the transition of the tetragonal phase ($P4mm$) is directly into the high-temperature cubic one ($Pm-3m$) for compositions with $z < 0.5$, whereas for those with $z \geq 0.5$ it goes through an orthorhombic-like intermediate phase. A different phase is stabilized in all cases on cooling (or with a slow cooling). Compositions with $z < 0.25$ exhibit monoclinic phase (Cc) which directly evolves towards the high-temperature cubic one, whereas compositions $z \geq 0.5$ exhibits single orthorhombic phase ($Pnma$) at room temperature and it evolves through an orthorhombic-like phase to the high temperature cubic phase. For intermediate compositions (with $0.25 \leq z < 0.5$) a coexistence of monoclinic and orthorhombic polymorphs is obtained at room temperature, whereas the $Pnma$ phase evolves towards the high-temperature cubic one through an orthorhombic-like polymorph, and the monoclinic phase seems to evolve directly towards the high temperature cubic one.

These diagrams are intended only to provide an overall guidance on the likely phase evolutions along the whole line of MBPs, which is certainly influenced by the defect chemistry and synthesis/processing methods used. Therefore, a more thorough study is greatly required to establish the different sequences of phase transitions in this complex ternary system.

4.2.3.3. Polarization Switching and Poling of Ceramics

As previously pointed out, the onset of conductivity decreases by the addition of Mn and shifts below room temperature for compositions above composition *D* (see Figure 4.18). So, the study of the ferroelectric properties was then focused on the compositions at the BiFeO₃-rich region, for which conductivity is not an issue and polarization–electric field (P–E) hysteresis loops could be measured.

First of all, composition 0.7BiFeO₃–0.3PbTiO₃ (sample *A*) was studied, in which the onset of conductivity is located above room temperature, so measurements were carried out at room temperature (Figure 4.19b). A key feature of this material is that as-sintered ceramics showed hardly ferroelectric switching up to high electric fields reaching the electrical breakdown, as also reported for other BiFeO₃-based compounds⁶⁸ and also for BiFeO₃.¹³⁸ This is the result of strong domain-wall clamping by oriented defects, proposed to be Fe'_{Fe}-V''_O dipolar complexes, which hinders polarization reversal. Loops for these ceramics could only be obtained after quenching from temperatures above the ferroelectric transition, as an effective means of releasing the ferroelectric domain walls clamped by these dipolar defects, thus enabling switching.¹³⁸ This is clearly illustrated in Figure 4.24, where the ferroelectric hysteresis loops for the as-sintered and quenched samples from different temperatures given for comparison after loops compensation (see experimental details in Chapter 2, Section 4.4.3.). The material with quenching from 750 °C, shows a loops close to saturation of the polarization with remnant polarization (P_r) of 43 μC·cm⁻² and a comparatively low coercive field (E_c) of 4.8 kV·mm⁻¹, as compared with other BiFeO₃-based compounds.^{68,136,138} Note also in Figure 4.24b that saturation of polarization is only being approached for the ceramic quenched from 750 °C. The effectiveness of a quenching treatment for enabling ferroelectric switching is therefore demonstrated, and the procedure was then applied to all samples of the ternary system for a proper comparison between the different compositions.

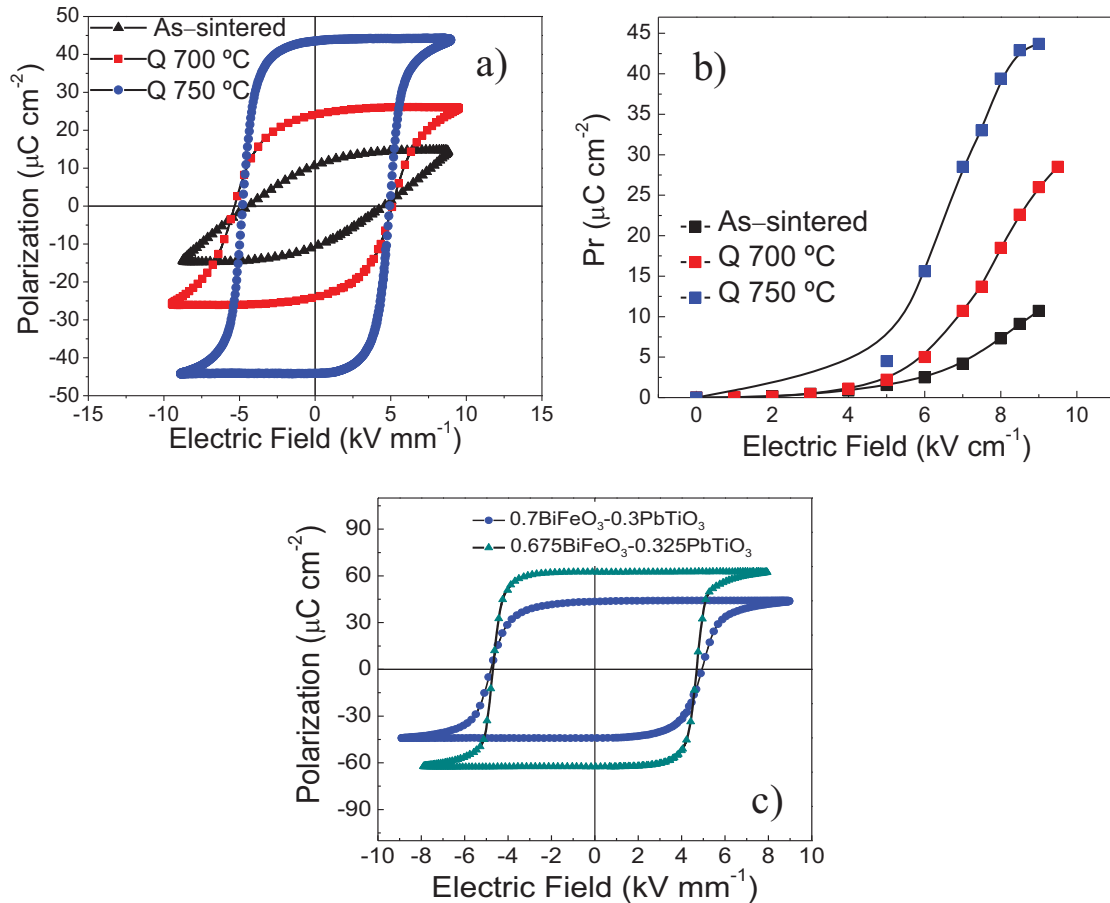


Figure 4.24: a) Ferroelectric hysteresis loops for $0.7\text{BiFeO}_3-0.3\text{PbTiO}_3$ ceramics as-sintered and after quenching from different temperatures (only compensated loops are given). b) Remnant polarization as a function of maximum driving field as determined from compensated ferroelectric hysteresis loops. c) Comparison of ferroelectric hysteresis loops for $0.7\text{BiFeO}_3-0.3\text{PbTiO}_3$ and $0.675\text{BiFeO}_3-0.325\text{PbTiO}_3$ ceramics,¹³⁶ both sintered by hot pressing at $950\text{ }^\circ\text{C}$, thermally treated from 750°C and quenched.

Nevertheless, it should be mentioned that this composition $0.7\text{BiFeO}_3-0.3\text{PbTiO}_3$, despite being at the core of the MPB regarding the similar fraction of tetragonal and monoclinic polymorphs at room temperature (see Figure 3.15), is not the one presenting the largest remnant polarization for the binary system.^{68,136} This was attained for a nearby composition $0.675\text{BiFeO}_3-0.325\text{PbTiO}_3$, for which P_r raises up to a value of $63\ \mu\text{C cm}^{-2}$ while E_C stays at $4.5\ \text{kV mm}^{-1}$ (see Figure 4.25c). This extremely large P_r value has been associated with the occurrence of phase-change between monoclinic and tetragonal polymorphs under cycling at high electric fields.¹³⁶ Indeed, strong magnetoelectric responses have been then anticipated, associated with the monoclinic to tetragonal phase transition under the electric field.

Note that this polarization figures are reported for polycrystalline ceramic, so the spontaneous polarization must be significantly higher. Its calculation from the remnant polarization would requires knowledge of the actual switching mechanism, usually of whether nucleation and growth of non-180° ferroelectric domains contribute to the process, though the occurrence of phase-change phenomena in this case complicates the problem. As a reference, and by simple geometry arguments, the spontaneous polarization is two time the saturation polarization if only 180 ° domain reversals contribute to ferroelectric switching. This would mean a polarization of $\sim 80 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, for composition *A*, and even larger (up to $\sim 120 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$) for the $0.675\text{BiFeO}_3-0.325\text{PbTiO}_3$, with a relative low coercive field as compared with BiFeO_3 .¹³⁸ This makes this material extremely interesting for non-volatile ferroelectric random access memories.

In addition, it was possible to measure the piezoelectric coefficient of this material for which a rather low d_{33} of $40 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$ was found. According to the Landau-Devonshire phenomenological theory, the piezoelectric coefficient is proportional to the dielectric permittivity (times the polarization). Like in permittivity and ferroelectric hysteresis loops results, this indicates a strongly hindered domain wall mobility, and specifically the very low, if any, wall contribution, either 180° or non-180°, to the material linear coefficients as a distinctive feature of the $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ system.

Ferroelectric hysteresis loops (P-E) were then measured for either samples of the ternary system in the line of MPB, in particular, for compositions $\text{Bi}_{0.66}\text{Pb}_{0.34}\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.06}\text{Ti}_{0.34}\text{O}_3$ (sample *C*) and $\text{Bi}_{0.62}\text{Pb}_{0.38}\text{Fe}_{0.52}\text{Mn}_{0.1}\text{Ti}_{0.38}\text{O}_3$ (sample *D*). Note that for these compositions, the onset of conductivity was shifted below room temperature (Figure 4.19b), so measurements were conducted at temperatures below the corresponding onset of conductivity, according to Figure 4.18 and Figure 4.19. An apparent vanishing of the ferroelectric switching was obtained in both cases, despite the fact that both compositions showed ferroelectric features according to XRD data and dielectric properties. For composition *C* at 190 K, hardly ferroelectric switching was obtained up to the electrical breakdown fields (about $10 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$). Although, the compensated loop for maximum applied field, along with the corresponding current density curve, certainly indicates an incipient but real polarization switching appearing. However, for composition *D* at 175 K, the loops are seemingly those of a lossy linear

dielectric, and any sign of polarization switching was not found. In both cases, leakage currents appear for higher electric fields or with increasing temperature.

This might have different or a combination of the following hypotheses: a) a loss of ferroelectricity by the presence of the orthorhombic phase for these compositions, which was observed to be present at least for the composition *D*, in coexistence with monoclinic and tetragonal phases or b) the material presents a huge coercivity that makes necessary the application of much higher electric fields, but hindered by the large leakage currents. The incorporation of Mn may play a crucial role in this phenomenon, for it could act as an acceptor dopant, creating oxygen vacancies in the materials. These defects could align in the direction of polarization vector and stabilizing the domain structure as increasing the coercive field of the material.

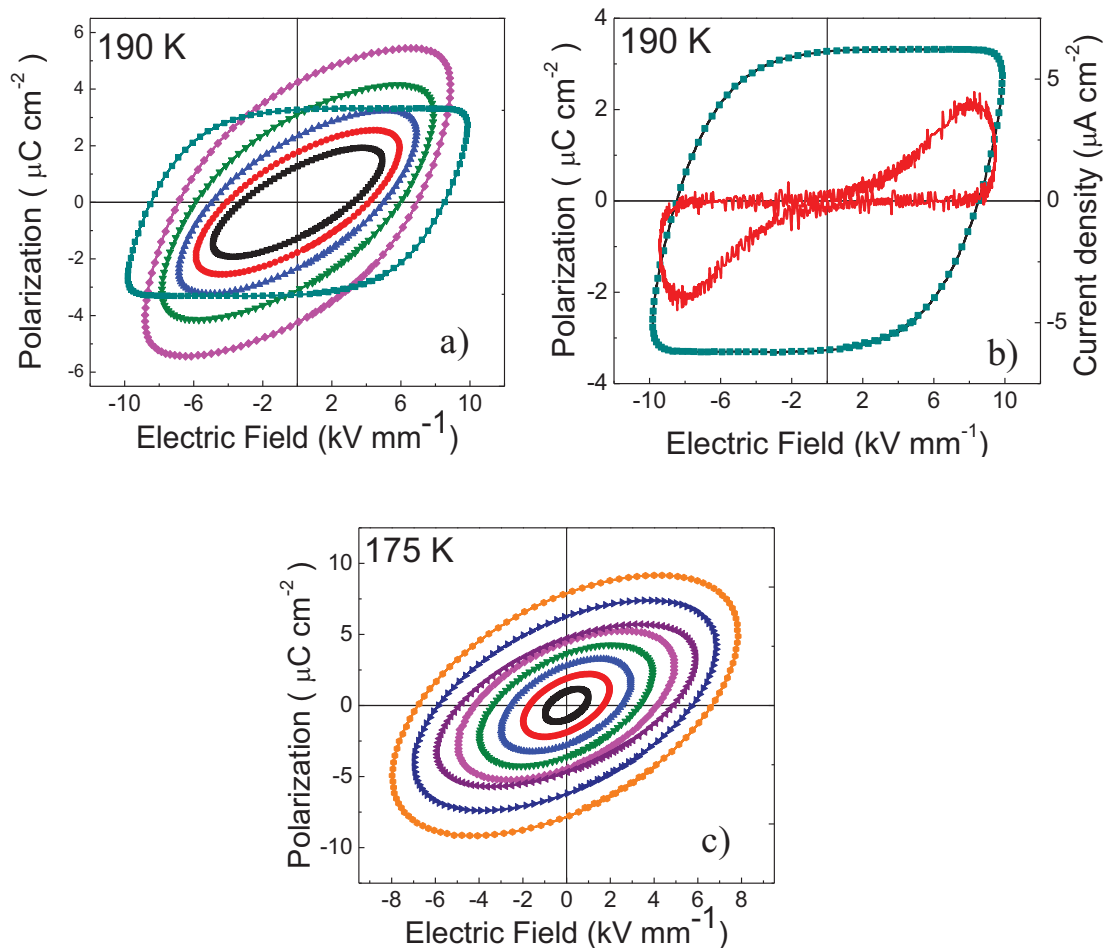


Figure 4.25: Ferroelectric hysteresis loops at increasing applied electrical fields a) for sample C at 190 K, c) for sample D at 175 K. Compensated loops are only given for the maximum field. b) Compensate loop for sample C and current density curve. Both samples sintered by hot pressing at 950 °C, thermally treated from 750°C and quenched.

In order to deepen on this issue, the hysteresis loops were measured for compositions out from the line of MPBs, which exhibits only the monoclinic polymorph, for comparison with these results, as shown in Figure 4.26. Two compositions were chosen: sample *UR2* ($\text{Bi}_{0.705}\text{Pb}_{0.295}\text{Fe}_{0.68}\text{Mn}_{0.025}\text{Ti}_{0.295}\text{O}_3$) and sample *UR3* ($\text{Bi}_{0.705}\text{Pb}_{0.295}\text{Fe}_{0.654}\text{Mn}_{0.051}\text{Ti}_{0.295}\text{O}_3$), see Figure 3.1; with similar Fe content than $0.7\text{BiFeO}_3-0.3\text{PbTiO}_3$ (sample *A*). Note the increase in both P_r (up to $51\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$), and E_C (up to $7.8\text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$) for sample *UR2* as compared with those for $0.7\text{BiFeO}_3-0.3\text{PbTiO}_3$. Most remarkable is the large increase in coercivity from 4.8 to $8\text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$, that is, more than $2\text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ for a very small change in composition. Besides, composition *UR3* confirms the huge coercive field with increasing Mn content, for which only incipient loops were obtained, and again indicates that higher electric fields are required for achieving polarization switching. It should be noted that this composition presents a ferroelectric monoclinic distortion, which indeed decreases with the incorporation of Mn (as implied from the compositional evolution of T_C), so a high coercive field is not expected. Therefore, the most likely explanation would be the *hardening* of the material as an effect of the incorporation of Mn into the perovskite.

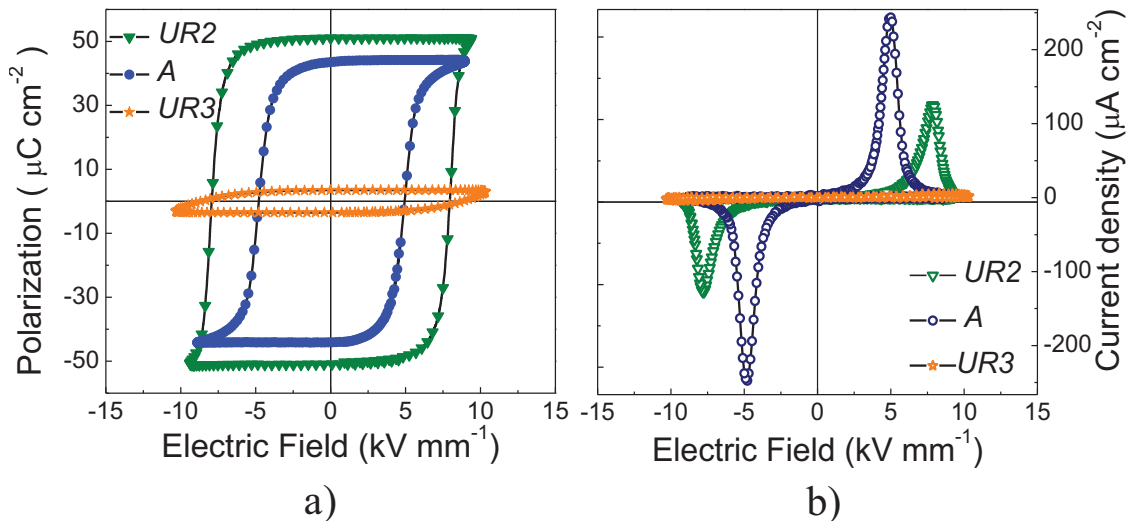


Figure 4.26: Compensated ferroelectric hysteresis loops corresponding to a) P - E curves and b) J - E curves, for samples *A*, *UR2* and *UR3* sintered by hot pressing at $950\text{ }^\circ\text{C}$, thermally treated from $750\text{ }^\circ\text{C}$ and quenched. Samples *UR2* and *UR3* were measured at 250 K whereas sample *A* was measured at room temperature.

Roughly speaking, hard ferroelectric materials are characterized by reduced domain wall activity, and thus reduced switchable polarization due to domain wall pinning.¹⁷⁹ In BiFeO_3 -based materials, this is enabled by introducing charged point defects without

incorporating new chemical species, i.e., just by the presence of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ at *B*-sites. As explained before, oxygen vacancies are created for charge compensation, which associate with the acceptor species (Fe^{2+} in this case) forming a dipolar defect that electrostatically interact with the spontaneous polarization, effectively clamping the domain walls.¹⁷⁹

In our case, manganese presumably incorporates into the perovskite structure as Mn^{3+} substituting for Fe^{3+} ($\text{Mn}_{\text{Fe}}^{\times}$ in the Kröger–Vink notation).¹⁸⁰ Here, different or a combination of the following hypothesis can be considered: i) Mn^{2+} is formed after trapping of the conduction electrons excited from existing oxygen vacancies, and then this Mn^{2+} is associated with oxygen vacancies, forming ($\text{Mn}_{\text{Fe}}' - \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) dipolar defects or ii) the amount of Fe^{2+} is increased by the formation of Mn^{4+} which are partially compensated between them, so the number of dipolar defects increases, in this case like $\text{Fe}_{\text{Fe}}' - \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$, as schematically illustrated in Figure 4.27. Ferroelectric hysteresis loops for Mn substituted $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ reflect a distinctive decrease of the ferroelectric domain wall activity, indicated by large coercivity, consistently with the presence of the former dipolar defects. This effect has been also reported for many other manganese substitution in ferroelectric materials, such as $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$ ¹⁷² and $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$.¹⁷³

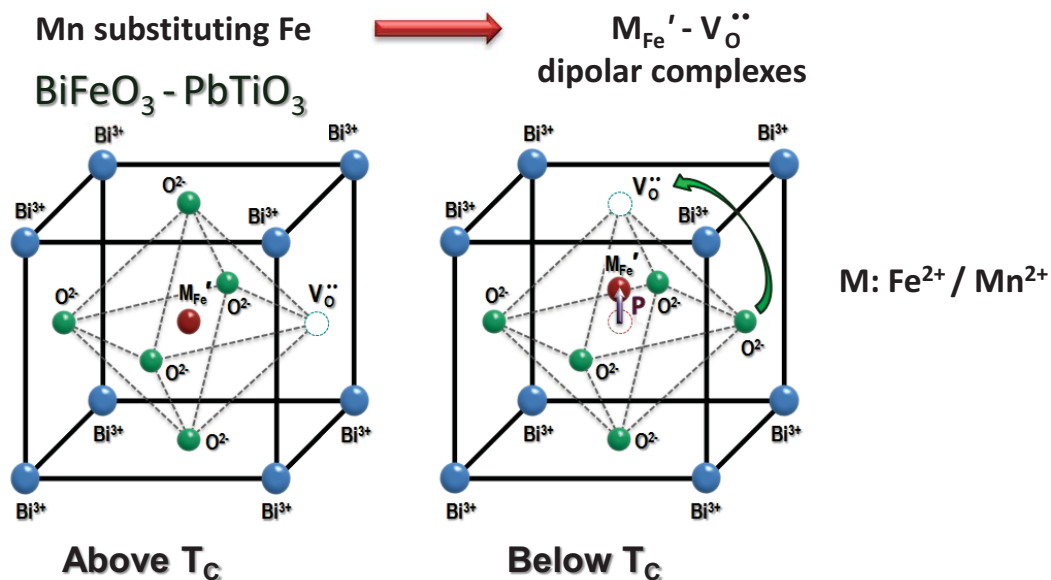


Figure 4.27: Schematic illustration about the association of $\text{Mn}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ with oxygen vacancies forming ($\text{M}_{\text{Fe}}' - \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) dipolar defects.

4.2.4. Novel Perovskite with Phase-Change Responses.

Taking into account all these results, the most promising materials are those compositions at the BiFeO₃-rich region near the BiFeO₃–PbTiO₃ binary system. Research was then focused on composition Bi_{0.68}Pb_{0.32}Fe_{0.655}Mn_{0.025}Ti_{0.32}O₃ (sample *B*), which seems to be the most appropriate for studying the phase-change phenomena within the ternary system.

The temperature dependence of the dielectric permittivity at 1 MHz, measured during a heating/cooling cycle, is shown in Figure 4.28a. The permittivity maximum associated with the ferroelectric to paraelectric transition is clearly observed, which showed a significant thermal hysteresis during the measuring cycle, with T_C of 630 °C and 608 °C on heating and cooling, respectively. These values are close to those obtained for 0.7BiFeO₃–0.3PbTiO in Figure 4.15, and about 70 °C lower than those for BiFeO₃.¹³⁶ The large hysteresis is also consistent with results obtained for the binary system, for which an anomalous large ΔT_C was found, and again associated with a different sequence of polymorphic transitions on heating and cooling runs, likely from the tetragonal phase on heating and to the monoclinic one on cooling, also in agreement with results from XRD data (Figure 3.19a). The temperature and frequency dependences of permittivity also display the Maxwell-Wagner type relaxation located above room temperature. More remarkable, dispersion in permittivity below the relaxation is negligible, so the onset of electronic conductivity has been settled just above room temperature for this composition. Figure 4.28b shows relatively low losses below 0.1 at room temperature.

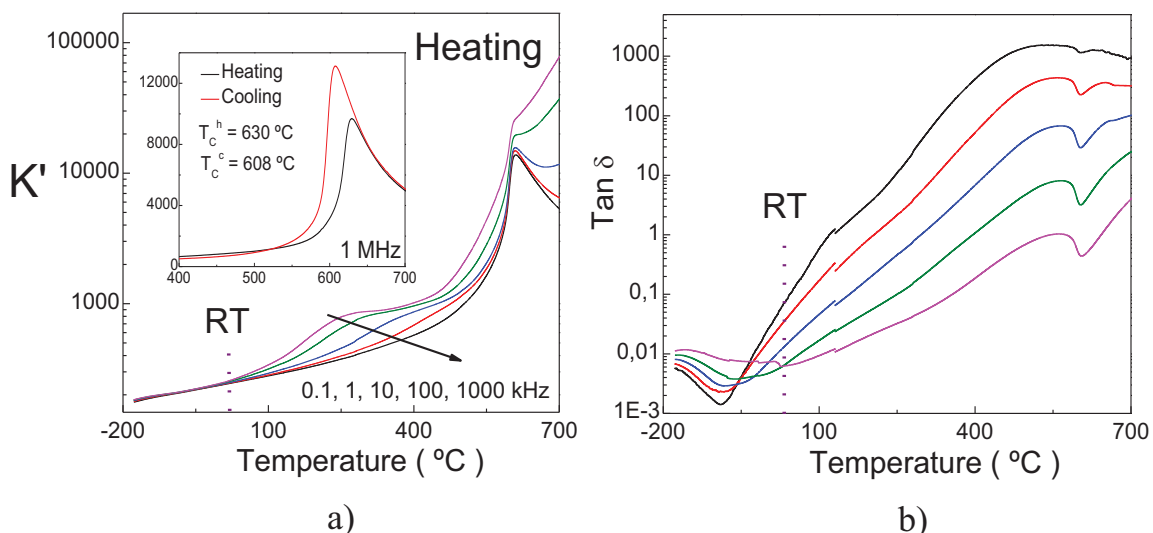


Figure 4.28: a) Temperature dependence of the real permittivity (K') during heating at several frequencies for sample B sintered by hot pressing at 950 °C. The inset shows the heating/cooling cycle of real permittivity at 1 MHz. b) Temperature dependence of the dielectric loss factor ($\tan \delta$).

P–E hysteresis loops could only be obtained at 250 K, for dielectric breakdown occurred at room temperature under electric driving above $5\text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$. A typical fully saturated ferroelectric hysteresis loop is shown in Figure 4.29 for this material. Note again that saturated loops for these materials could only be obtained after quenching the material from temperatures above T_c . That is, into the paraelectric phase where the defects are relaxed (disordered) due to the absence of the spontaneous polarization. Then, a fast cooling provides the “freezing” of the disordered defect state and the releasing of the ferroelectric domain walls, initially clamped by oriented $M'_{\text{Fe}}\text{-V}^{\bullet\bullet}_{\text{O}}$ ($M = \text{Fe}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$) dipolar defects.¹⁸¹ Note the high squareness of the loop that is more typical of a single crystal than of a ceramic material. It is highly remarkable the huge remnant polarization achieved, $P_r \approx 78\text{ }\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, the largest value ever reported for a ferroelectric ceramic to date, and the comparatively low coercive field E_c of $5.4\text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ (note E_c above $8\text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ has been reported for rhombohedral compositions in the $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ binary system).¹³⁶ These values favorably compare with those for the binary system at its MPB either the $0.7\text{BiFeO}_3\text{-}0.3\text{PbTiO}_3$ ($P_r = 43\text{ }\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, $E_c = 4.8\text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$) or the $0.675\text{BiFeO}_3\text{-}0.325\text{PbTiO}_3$ ($P_r = 63\text{ }\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, $E_c = 4.5\text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$), for which phase-change phenomena was indicated.

As mentioned for the $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$, the polarization in the figure is for a polycrystalline ceramic, and so, the crystal spontaneous polarization must be significantly higher. It has been demonstrated that 90° domains of ultrahigh tetragonal distortion $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ are immobile.¹⁸² Its calculation would require knowledge of the actual switching mechanism, usually of whether nucleation and growth of non- 180° ferroelectric domains contribute along with 180° ones to the process, which agrees with the high squareness of the loops. Some polarization relaxation always takes place when non- 180° contributions exist due to mechanical stresses built during the process, which is not observed here. In this case, and accepting that only 180° domain reversals contribute to ferroelectric switching, simple geometry/crystallographic arguments state that the spontaneous polarization would be two times the saturation polarization. This means a polarization of about $150 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, which is even larger than that of BiFeO_3 ¹⁸³ and also that calculated above for MPB $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ compositions.

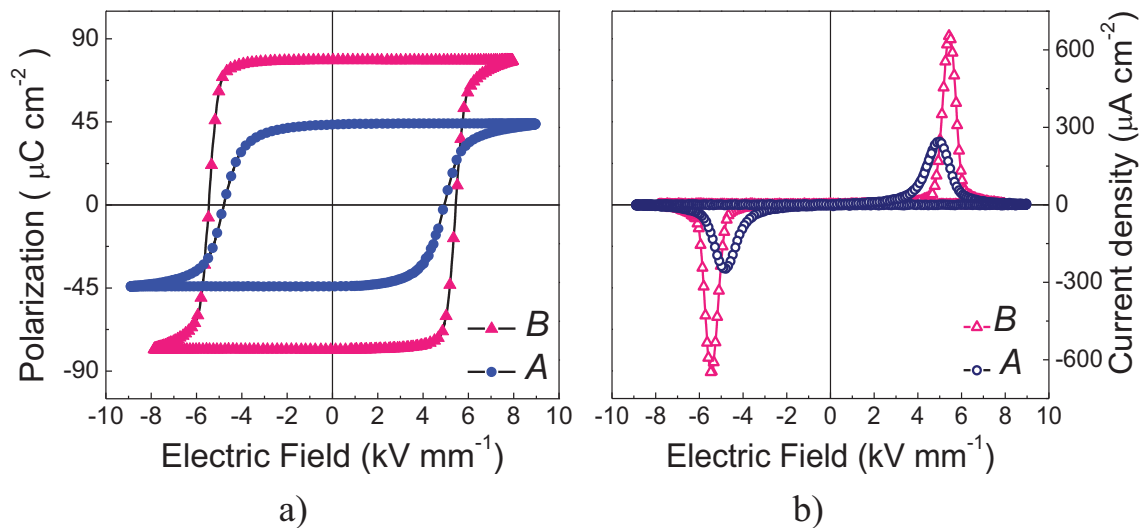


Figure 4.29: Compensated ferroelectric loops corresponding to a) P - E curves and b) J - E curves, for $0.7\text{BiFeO}_3\text{-}0.3\text{PbTiO}_3$ (sample A) and sample B sintered by hot pressing at 950°C , thermally treated from 750°C and quenched. Sample B was measured at 250 K and sample A at room temperature.

Although theoretical calculations have predicted giant spontaneous polarization of up to such numbers for epitaxially strained, tetragonal-like BiFeO_3 thin films,¹⁸⁴ and experimental evidence of $\sim 130 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ was reported,¹⁸⁵ this was for materials with a huge c/a ratio of 1.27 (*i.e.*, much higher than tetragonality of our sample, $c/a \sim 1.18$). Therefore, an additional mechanism to domain wall nucleation and movement is active in the system, and this must be phase changes between the two coexisting polymorphs

under the electric field. The characteristics of the monoclinic phase that enables polarization rotation might play a crucial role to facilitate the (reversible) phase changes, which would take place by nucleation and movement of anti-phase boundaries.

In addition, a longitudinal d_{33} of $62 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$ was measured at room temperature for sample *B*. Though, the material was poled after hysteresis loops at 250 K. This was accomplished by applying a very-low frequency (0.01 Hz) sine wave and by removing the field just before completing the ferroelectric hysteresis loop. This value is again lower than expected, for such a high remnant polarization and again indicates a strongly hindered domain wall mobility, that is, a very low, if any, wall contribution, either 180° or non- 180° , to the material linear coefficients. The electromechanical response, free of domain wall contributions, and so a field induced strain with hardly hysteresis,¹³⁶ is significantly better than that of Aurivillius phases currently used for electromechanical transduction above 400°C .¹⁸⁶

The involvement of a phase change phenomena in the polarization switching can be also established by comparing the ferroelectric hysteresis loops of compositions $\text{Bi}_{0.68}\text{Pb}_{0.32}\text{Fe}_{0.655}\text{Mn}_{0.025}\text{Ti}_{0.32}\text{O}_3$ (sample *B*) and $\text{Bi}_{0.705}\text{Pb}_{0.295}\text{Fe}_{0.68}\text{Mn}_{0.025}\text{Ti}_{0.295}\text{O}_3$ (sample *UR2*), since the latter present a similar amount of Mn than sample *B*, but it is out from the line of MPBs (see Figure 3.1). The remnant polarization obtained for sample *UR2* is significantly lower than that for sample *B*, as shown in Figure 4.30. This has two features, first, the sample *UR2* is basically monoclinic (so tetragonal phase is not involved), and second, the effects of the Mn incorporation on the *hardening* behavior can be ruled out (same amount of Mn in both samples). But also, note the huge difference in coercivity between these two samples, that is, of about 3 kV mm^{-1} which cannot be related to the small change in composition. This might only be explained by considering a phase-change mechanism activated for the composition located at the MPB (*i.e.*, sample *B*). It is worth to recall that a distinctive phase-change electromechanical response was anticipated by a first-principle study of the analogous $\text{BiFeO}_3\text{-BiCoO}_3$.¹⁶³ Therefore, it can be assumed that the extremely large remnant polarization and significantly lower E_C for composition *B* are MPB phenomena, most probably associated with a reversible monoclinic to tetragonal phase transition under cycling at high fields. For sample *UR2* phase change effects does not account and the

hardening of this sample is associated with the dipolar complexes introduced with Mn substitution.

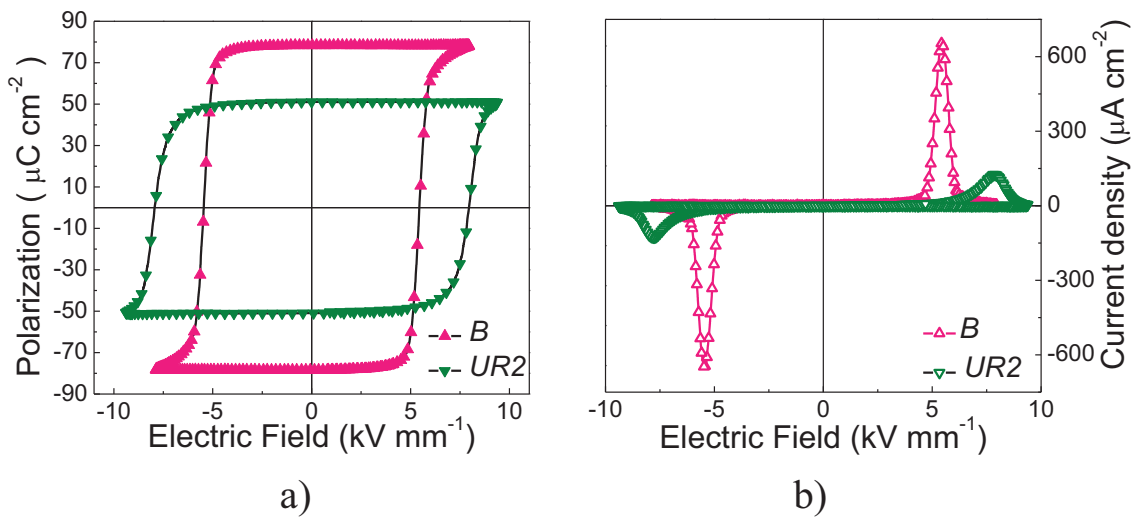


Figure 4.30: Compensated Ferroelectric hysteresis loops corresponding to a) P–E curves and b) J–E curves, for samples UR2 and B sintered by hot pressing at 950 °C, thermally treated from 750°C and quenched. Both samples were measured at 250 K.

The grain size effects described in the dielectric permittivity can be also observed in the ferroelectric hysteresis loops. P–E and J–E curves were also acquired for a ceramic of composition B sintered by hot pressing at 900 °C, for comparison to that obtained at 950 °C. Figure 4.31 shows the reduced remnant polarization of 56 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ and the higher coercive field of 7.3 $\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ obtained by decreasing grain size from the micron-scale down to 0.25 μm (see Figure 4.31c and Figure 4.31d). This size effect might be also related with the involvement of a phase-change phenomena for this composition (sample B), which vanish (or diminish) with reducing grain size. As for permittivity, this is certainly related with the evolution of the ferroelectric domain configuration with decreasing grain size. These size effects in ferroelectric materials are consequence of a size-driven instability in the polar phase followed by the suppression of ferroelectricity a critical size.¹⁸⁷

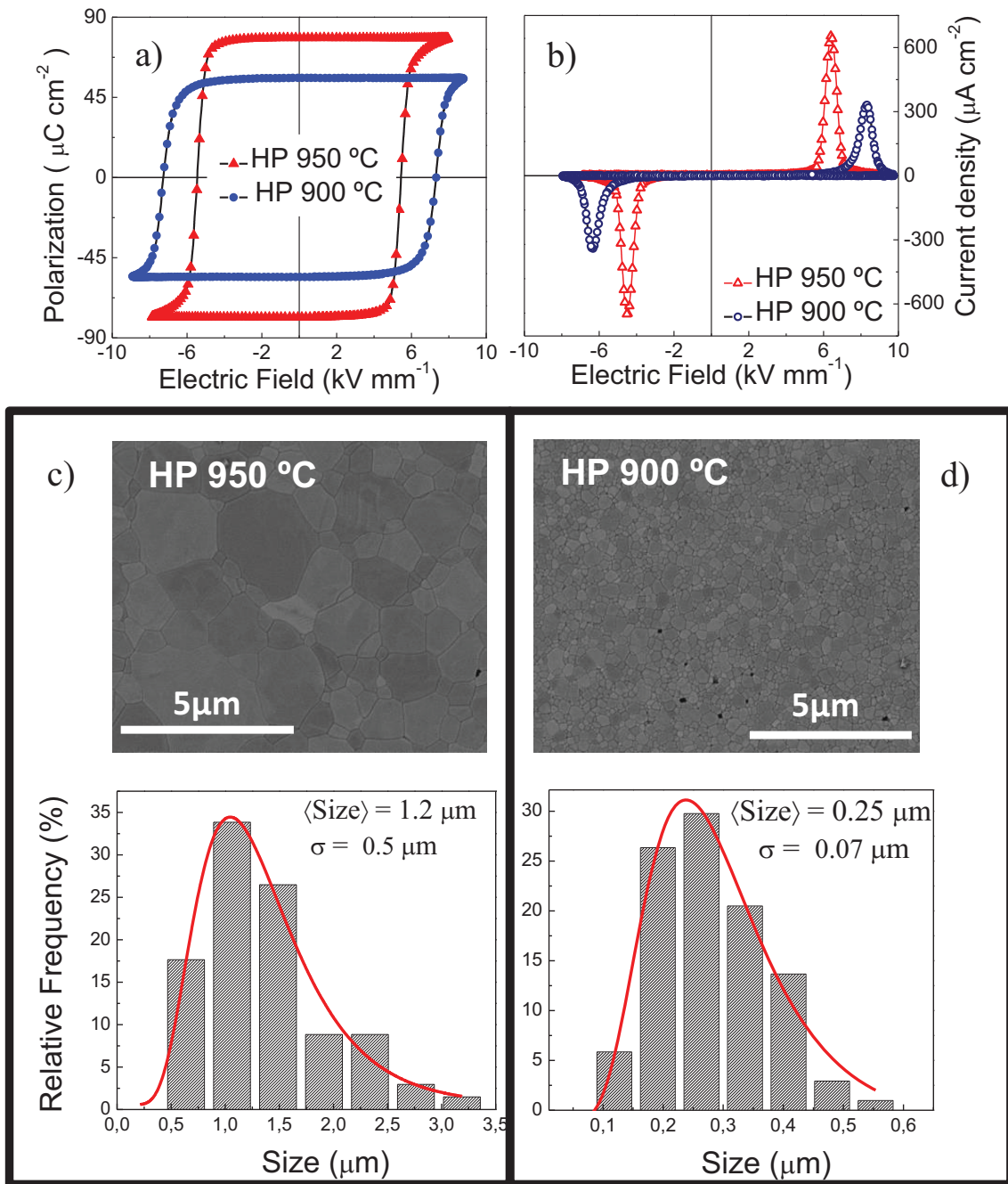


Figure 4.31: Compensated ferroelectric hysteresis loops corresponding to a) $P-E$ curves and b) $J-E$ curves, for sample *B* sintered by hot pressing at 950 °C and 900 °C, thermally treated from 750 °C and quenched. Both samples were measured at 250 K. c) SEM image and size distribution for sample sintered at 950 °C and at 900 °C.

A last experiment was carried out to evaluate the occurrence of phase-change phenomena. The ferroelectric hysteresis loops were obtained for sample *B* sintered at 900 °C by applying an electric field of $8.5 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$, that is, about the coercive field of this sample, and collecting the loops over time, as shown in Figure 4.32. Surprisingly, the loops evolve slowly from an initial remnant polarization of $14 \mu\text{C cm}^{-2}$ up to a large

value of $47 \mu\text{C cm}^{-2}$ after continuously cycling at 0.1 Hz under the same applied field for 13 min, as shown in the inset of Figure 4.32b. Although ferroelectric ceramics usually show some evolution of the loop after a few cycles, in this case, the effect lasts too long and the evolution is indeed significant. This result is more similar to the pinning effects and aging behavior in hard PZT¹⁸⁸ and BaTiO₃,¹⁸⁹ when these materials are doped with Fe or Mn,^{190,191} or even in BiFeO₃ ceramics.¹³⁸ In this cases, the acceptor-V_o^{••} defect complexes arrange through the diffusion of oxygen vacancies into an ordered configuration by aligning along the spontaneous polarization, so in this ordered state, the complexes clamp the domain walls, giving rise to *pinched* P-E hysteresis loops.¹⁹²

However, *pinched* loops were not obtained in our case, so this does not seem to be the case here and a different origin may exist. In fact, the phase-change phenomena discussed above, makes sense here. Once achieved certain electric field amplitude, the material evolves from the monoclinic polymorph to the tetragonal one by nucleation and movement of anti-phase boundaries, increasingly raising the contribution of only -180° domain reversals within the tetragonal polymorph.

All these results support the hypothesis of phase-change phenomena taking place at these MPB compositions.

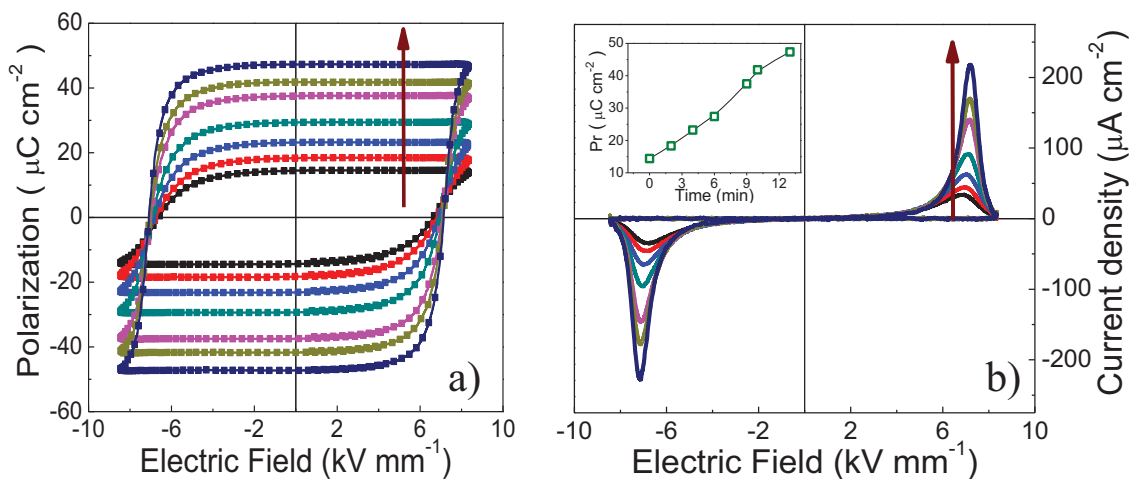


Figure 4.32: Evolution of a) hysteresis loops (only Compensated loops are given) and b) current density, over time for a fixed electrical field, for sample B sintered by hot pressing at 900 °C , thermally treated from 750°C and quenched.. Inset shows the evolution of the remnant polarization over time. Measures were carried out at 250 K. Arrows indicate the increase over time.

4.3. Conclusions of the Chapter

Fully dense, single-phase materials with tailored microstructures and minimized defect concentration were successfully prepared in the whole range of compositions by hot pressing at moderate temperatures (800 – 1000 °C), from the nanocrystalline powder obtained by mechanosynthesis. Ceramics with average grain sizes in the submicron-range and approaching the nanoscale for the lower sintering temperatures resulted, whose main microstructural features do not change with composition. Success in the preparation of these high-quality materials rests most likely in the phase coexistence of the tetragonal and either monoclinic or orthorhombic polymorphs in the ceramics.

The electrical, dielectric, ferroelectric and mechano-elastic properties of these ceramics have been thoroughly described and correlated with the perovskite structural characteristics. All properties are described by separately in two different regions to correlate the results with the phases that are stabilized with both slow cooling and quenching treatments: the BiMnO₃-rich region and the BiFeO₃-rich one. The overall behavior differs widely from one region to another.

On the one hand, BiMnO₃-rich compositions exhibit an overall behavior similar to that for the 0.4BiMnO₃-0.6PbTiO₃ edge composition. These materials are characterized by a very large conductivity (above 10⁻⁶ (Ω·cm)⁻¹ at room temperature) arising from electron hopping mechanisms linked to the presence of cations with mixed-valence states (*e.g.*, Fe³⁺/Fe²⁺ and/or Mn³⁺/Mn⁴⁺), for which the onset of electronic conductivity is below room temperature, and makes difficult a proper dielectric characterization. Conductivity decreases, yet slightly, with the incorporation of Fe in the ternary system, and seems to be dominated in this region by the Mn-mixed valence. The dielectric properties were demonstrated highly dependent on the phases stabilized by the thermal treatments. For instance, different sequences of transitions are obtained on heating and cooling runs for samples with quenching treatment, in which the prevailing phase is the tetragonal (*P4mm*) one. Thus, on heating, the transition sequence is from ferroelectric tetragonal to antiferroelectric orthorhombic-like and then to the high-temperature cubic phase, whereas on cooling (or samples with slow cooling treatment), the systems evolve from cubic to the RT ferroelastic orthorhombic (*Pnma*) one, in a more gradually way.

The origin of such irreversibility in the structural transitions must be related with the role of defects in the order-disorder and/or displacive features of this complex system. The complicated synthesis/processing methods may result in complex defect chemistry (Bi/Pb-deficiency, Fe/Mn mixed-valence states) with strong impact on the properties, i.e., the role of Jahn-Teller effect of Mn^{3+} or charge-ordering of Mn^{3+}/Mn^{4+} cations. Results also indicate a memory effect on the phase stabilized at room temperature that depends on the reached temperature on heating, so the material evolves back to the tetragonal phase or to the orthorhombic one depending most probably on the degree of order/disorder achieved on the heating run. The evolution of the Curie temperatures was as follow: T_C of the tetragonal polymorph increases, along with the transition into the *Pnma* one on cooling, with increasing the Fe content in the ternary system, whereas the T_C of the antiferroelectric orthorhombic-like phase decreases.

On the other hand, in the $BiFeO_3$ -rich region, the overall behavior is rather similar to that of the $0.7BiFeO_3-0.3PbTiO_3$ edge composition, albeit with few peculiarities. First, conductivity decreased up to three orders of magnitude for compositions closer to the edge system, that is, below $10^{-9} (\Omega \cdot cm)^{-1}$, which allowed the dielectric and ferroelectric properties to be properly characterized. Although, this figure increases fast and the onset of electronic conductivity promptly shifted below room temperature with Mn content. Dielectric properties were demonstrated to be dependent on the phases stabilized with the thermal treatments, but also with the reduction of the ceramic grain size from the micron- to the nano-scale. A significant thermal hysteresis of the ferroelectric transition was observed for $0.7BiFeO_3-0.3PbTiO_3$ sample, which was associated with a different sequence of polymorphic transitions on heating and cooling runs, likely from the tetragonal phase on heating and to the monoclinic one on cooling. Remarkable is the existence of a clear enhancement of polarizability for compositions located at the MPB, as widely observed in other perovskite binary systems.

However, with the incorporation of Mn in the ternary system, typically first-order ferroelectric transitions were obtained at temperatures that decrease with increasing Mn content. In this case, the sequences of transitions differs on heating and cooling runs for samples with quenching treatment, in which the prevailing phase is the tetragonal (*P4mm*) one. Thus, on heating, the transition sequence is from tetragonal directly into the high-temperature cubic phase, whereas on cooling (or samples with slow cooling

treatment), the systems evolve from the cubic to the monoclinic (*Cc*) one. The evolution of Curie temperature was as follow: T_C of both tetragonal and monoclinic polymorphs decreases with Mn content, yet faster in the former (closely related with the extent of lattice distortion), whereas anomalies related with the orthorhombic transitions appear for intermediate compositions of the ternary system.

Ferroelectric hysteresis loops were measured for compositions at the BiFeO_3 -rich region with relatively low dielectric losses, for which conductivity is not an issue. A key feature of all materials is the strong domain-wall clamping by the formation of complex dipolar defects that hinders polarization reversal, so quenching treatments were also necessary to release the ferroelectric domain walls thus enabling switching. Very high remnant polarization of $62 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ and comparatively low coercivity of $4.5 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ were found for the MPB $0.675\text{BiFeO}_3-0.325\text{PbTiO}_3$ composition. This extremely large P_r was then associated with the occurrence of phase-change between monoclinic and tetragonal polymorphs under cycling at high electric fields. An apparent vanishing of ferroelectric switching was obtained with increasing Mn content in the ternary system, which was demonstrated to be a result of the enhancement of the *hardening* features of the material, by the incorporation of Mn with mixed valence state into the perovskite. Like in permittivity, the very low piezoelectric coefficients d_{33} of $40 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$ indicates a strongly hindered domain wall mobility, and very low, if any, wall contributions to the material linear coefficients as a distinctive feature of the BiFeO_3 - PbTiO_3 system.

Finally, research was focused on a novel perovskite with phase-change responses, and nominal composition $\text{Bi}_{0.68}\text{Pb}_{0.32}\text{Fe}_{0.655}\text{Mn}_{0.025}\text{Ti}_{0.32}\text{O}_3$. This material exhibits huge remnant polarization of $78 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, the largest value ever reported for ceramics to date, and coercive field of $5.4 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$. This would mean a spontaneous polarization of $\sim 150 \mu\text{C cm}^{-2}$ (assuming only 180° domain reversals contributing to ferroelectric switching). The electric-field induced phase-change phenomena between monoclinic and tetragonal polymorphs seem to take place by nucleation and movement of anti-phase boundaries. Although further research is necessary to fully validate this hypothesis, we believe that results here presented demonstrate that a large phase-change magnetoelectric response can be obtained at multiferroic phase boundaries.

Chapter 5.

Magnetic and Magnetoelectric Characterization

5.1. Magnetic behavior of BiMnO₃-rich Compositions

5.2. Magnetic behavior of BiFeO₃-rich Compositions

5.3. Magnetic behavior of Intermediate Compositions

*5.4. A novel Perovskite Chemically Designed to show Multiferroic MPB
and room-temperature Magnetoelectricity*

5.5. Conclusions of the Chapter

Chapter 5. Magnetic and Magnetoelectric Characterization

5.1. Magnetic behavior of BiMnO₃-rich Compositions

The complex relationship between the properties and the crystal structure is also evidenced with the magnetic characterization. The overall magnetic behavior differs also widely from the BiFeO₃-rich to the BiMnO₃-rich compositional regions, similarly to the case of the mechano/electrical properties discussed in Chapter 4. Therefore, this chapter is also divided in order to explain the magnetic properties of each region by separately. All magnetic measurements were carried out in the Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR), France, under supervision of Prof. Octavio Peña during two stays for a total of three months.

5.1.1. DC Measurements

The strength of the magnetic interactions was then investigated by classical Zero Field Cooling (ZFC) and Field Cooling (FC) cycles that is, by measuring the temperature dependence of the molar magnetic susceptibility (M/H ratio) for the powder samples mechanosynthesized and subsequently thermally treated with either slow cooling or quenching. The powders evidenced magnetic interactions in all cases, yet large differences were observed at very low-temperature with increasing Mn content.

Figure 5.1a shows the ZFC/FC curves for the mechanosynthesized perovskites of the BiMnO₃-rich compositions¹⁰⁴ upon increasing the amount of Fe in the mechanosynthesized powders, in which several features can be distinguished. First, the irreversibility of the ZFC/FC curves vanishes above a temperature as low as ~15 K in all cases, indicating a clear paramagnetic behavior and the absence of any, even weak, magnetic order at higher temperatures. Secondly, the susceptibility, and therefore the strength of magnetic interactions at 2 K, decreases significantly with the substitution of Mn for Fe in *B*-sites. And finally, the ZFC curves exhibit a cusp-like feature, along with a divergence of the ZFC and FC curves below 10 K, which is nearly independent on composition, whereas FC ones steadily increases on cooling. These features may be

reminiscent of systems undergoing spin glass-like transitions or may well suggest the presence of magnetic frustration in interacting nanocrystalline particles, and the anomaly in the ZFC curves corresponds to the blocking/freezing temperature.³⁴ The isothermal hysteresis loop (M-H) recorded at 2 K, and shown in the inset of Figure 5.1a for composition $\text{Bi}_{0.47}\text{Pb}_{0.53}\text{Fe}_{0.17}\text{Mn}_{0.3}\text{Ti}_{0.53}\text{O}_3$ (sample I), indicates a weak ferromagnetic contribution with coercivity of ~ 1 kOe, a feature that is rather consistent with a spin-glass-like behavior.

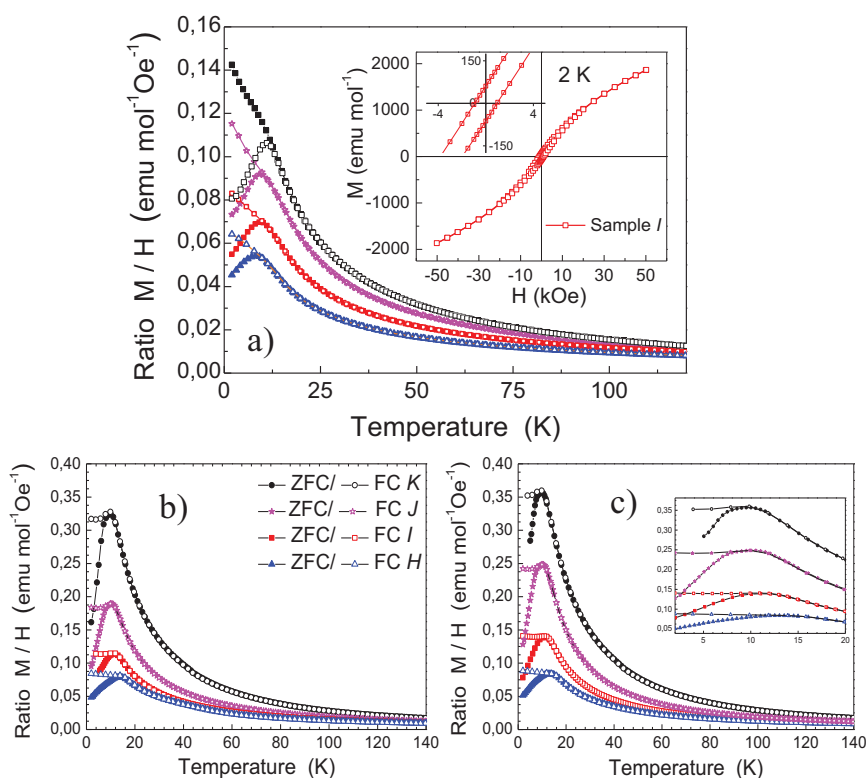


Figure 5.1: Temperature dependence of ZFC/FC magnetization curves for compositions, $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Fe}_{0.23}\text{Mn}_{0.27}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ (sample H), $\text{Bi}_{0.47}\text{Pb}_{0.53}\text{Fe}_{0.17}\text{Mn}_{0.3}\text{Ti}_{0.53}\text{O}_3$ (sample I), $\text{Bi}_{0.44}\text{Pb}_{0.56}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{0.34}\text{Ti}_{0.56}\text{O}_3$ (sample J), $\text{Bi}_{0.4}\text{Pb}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ (sample K) a) Mechanosynthesized (inset of the isothermal magnetization loop for composition I recorded at 2K), and thermally treated b) with quenching (tetragonal phase) and c) with slow cooling (orthorhombic phase), for a DC magnetic field.

The overall magnetic behavior does not change significantly with thermal treatments for these BiMnO_3 -rich compositions, in spite of the different crystal structure obtained by using the mentioned cooling protocols. That is, these compositions both tetragonal and orthorhombic phases exhibit very similar ZFC/FC curves, differing only in the value of M/H ratio. This is clearly observed by comparing Figure 5.1b with Figure 5.1c and must be associated with a similar disposition and interactions of magnetic ions in

both structures. The ZFC/FC curves indicate the absence of proper long-range order, marked by an overall paramagnetic behavior down to very low temperatures. The magnetization curves for $0.4\text{BiMnO}_3\text{--}0.6\text{PbTiO}_3$ (sample *K*) given in the inset of Figure 5.1c, show a cusp-like feature in ZFC and an almost constant magnetization below 10 K, which is typical of systems undergoing spin/cluster glass-like transitions, and may well suggest the presence of magnetic frustration with competing short-range ferromagnetic or antiferromagnetic interactions. BiMnO_3 is an orbitally ordered ferromagnetic insulator that is chosen in the ternary system due to its tendency to form ferromagnetic couplings below *ca.* 105 K.¹⁹³ However, in this case, superexchange pathways involving nonmagnetic cations of the type $\text{Mn}^{3+}\text{--O}^{2-}\text{--Ti}^{4+}\text{--O}^{2-}\text{--Mn}^{3+}$, avoid the development of a full long-range magnetic order. It is known that a random orientation of frozen spins can occur when the concentration of magnetic ions is diluted or the magnetic exchange interactions are frustrated.^{194,195}

No significant differences were observed at lower content of Mn, in the case of $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Fe}_{0.23}\text{Mn}_{0.27}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ (sample *H*), $\text{Bi}_{0.47}\text{Pb}_{0.53}\text{Fe}_{0.17}\text{Mn}_{0.3}\text{Ti}_{0.53}\text{O}_3$ (sample *I*), $\text{Bi}_{0.44}\text{Pb}_{0.56}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{0.34}\text{Ti}_{0.56}\text{O}_3$ (sample *J*) with the exception of a decrease of the susceptibility at 2 K due to the further dilution of the Mn^{3+} ions. The anomaly at about 10 K, seems to be related with the blocking/freezing temperature, thus suggesting a glassy state. In general, ZFC/FC curves are quite similar for spin-glass and superparamagnetic systems, do it is often difficult to differentiate between them. However, in the case of superparamagnetic systems, the FC curve monotonically increases with decreasing temperature. On the other hand, in spin/cluster-glass systems, the FC curve displays a Brillouin-like temperature dependence of the magnetic behavior or to decrease with decreasing temperature, as occurs in our materials.¹⁹⁶ Indeed, regarding ZFC/FC curves of samples just mechanosynthesized (showed in Figure 5.1a) apparently displays a superparamagnetic behavior which usually occurs in small ferromagnetic or ferrimagnetic nanoparticles.¹⁹⁷ Superparamagnetic materials displays a sigmoid curve under application of a magnetic field but none hysteresis loop even though, there is few examples in the literature in which a small remnant magnetization and coercive field is found in superparamagnetic particles, such a core-shell particles,¹⁹⁸ for large concentrations of nanoparticles¹⁹⁹ or inhomogeneities in the particle-size,²⁰⁰ that could lead to this kind of frustrated ferromagnetism as in the mechanosynthesized samples of our system. This phenomenon should be studied in more detail, though; we

have focus on thermally treated samples as electrical measurements we done in that case.

At high temperatures (150–300 K, well above the magnetic ordering), the linear increase of the inverse susceptibility with increasing temperature is related to the Curie-Weiss paramagnetic behavior:

$$\chi = \frac{C}{(T-\theta)} \quad \text{Equation 5.1}$$

where C is Curie constant and θ is Weiss constant, from which the overall effective moment can be extracted ($\mu_{\text{eff}} = (8C)^{1/2}$).³⁰ An effective moment per nominal Mn content $\mu_{\text{eff}}/\text{Mn}$ of $4.67\mu_{\text{B}}$ (μ_{B} = Bohr magneton) was obtained for the $0.4\text{BiMnO}_3\text{--}0.6\text{PbTiO}_3$ composition. This value is less than that expected for a full Mn^{3+} contribution [$\mu(\text{Mn}^{3+}) = 4.90\mu_{\text{B}}$], and suggests the presence of a mixed valence $3+/4+$ for Mn atoms at the magnetic sublattice [$\mu(\text{Mn}^{4+}) = 3.87\mu_{\text{B}}$]. Upon adding Fe, an effective moment $\mu_{\text{eff}}/(\text{Mn}+\text{Fe})$ of $4.75\mu_{\text{B}}$, normalized to the Mn+Fe content, was calculated for the composition *I*. This value largely differs to that expected by considering the corresponding amount of Fe^{3+} [$\mu(\text{Fe}^{3+}) = 5.92\mu_{\text{B}}$], for which $\mu_{\text{eff}}/(\text{Mn}+\text{Fe}) = 5.25\mu_{\text{B}}$ would be anticipated by considering only Mn^{3+} and Fe^{3+} , and suggests mixed-valence states for both $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ and $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ cations at *B*-site. This was already anticipated in the electrical characterization (see Chapter 4, Section 4.2.1), in which electron hopping-type conductivity was described for these compounds linked to mixed valence, a big disadvantage that prevents making use of the ferroelectric properties.

Aiming a deepening on the presence of such mixed valence states in both Fe and Mn, XPS analysis was carried out to confirm the oxidation states of both elements. Figure 5.2a shows the narrow scan XPS spectra of the Mn 2p line for the composition *I* and that for sample *K* for comparison. This orbital contains doublet component which can be assigned to Mn 2p_{3/2} and Mn 2p_{1/2} lines at ~ 642 eV and ~ 653 eV, respectively, which could be de-convoluted into two peaks each.^{201,202} In this case, the fits also take into account the peak for Pb 4p_{3/2} at ~ 645eV. Both the binding energy values and energy difference between the two peaks for each orbital indicate the presence of Mn^{4+} and Mn^{3+} oxidation states in the samples. The $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ ratio was found to be **0.26** for

the binary system, *e.g.*, in a good agreement with previous reports in BiMnO_3 ,⁵⁶ which might be the reason behind the shift in the onset of conductivity to very low temperatures, reported in the electrical characterization (see Chapter 4, Section 4.2.3). The ratio increases slightly up to **0.31** for the sample *I*.

On the other hand, similar analysis was performed using the narrow scan XPS spectra of the Fe 2p line for composition *I* and that for $0.7\text{BiFeO}_3-0.3\text{PbTiO}_3$ (sample *A*), for comparison, as shown in Figure 5.2b. The Fe 2p orbital is divided into Fe $2p_{3/2}$ at ~ 710 eV and Fe $2p_{1/2}$ at ~ 723.5 eV, and a satellite of Fe $2p_{3/2}$ is also observed in-between.³⁸ The sub peaks can be also de-convoluted into two peaks in both samples, which are associated to the presence of Fe^{3+} and Fe^{2+} attending to the binding energies. The peaks splitting are hardly observed for the $0.7\text{BiFeO}_3-0.3\text{PbTiO}_3$ material, for which peaks corresponding to Fe^{3+} dominate the spectrum, yet small peaks associated to the presence of Fe^{2+} are necessary for successful fitting ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ratio of **0.14**). The presence of some Fe^{2+} in the binary system is not unexpected, and indeed might also be the origin of the relaxations reported in the dielectric properties (see Chapter 4, Section 4.2.1).¹³⁶ Results are in a good agreement with previous reports in thin-film and nanoparticles.²⁰³ A clear XPS signal associated with Fe^{2+} is observed for the sample *I*, for which the presence of a mixture of Fe^{3+} and Fe^{2+} oxidation states is confirmed. A large $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ratio of **0.57** was thus obtained from the relative area under the peaks obtained from the fitting. Results demonstrate the presence of mixed-valence states for both Fe and Mn cations, which increases and compensates each other in the ternary system.

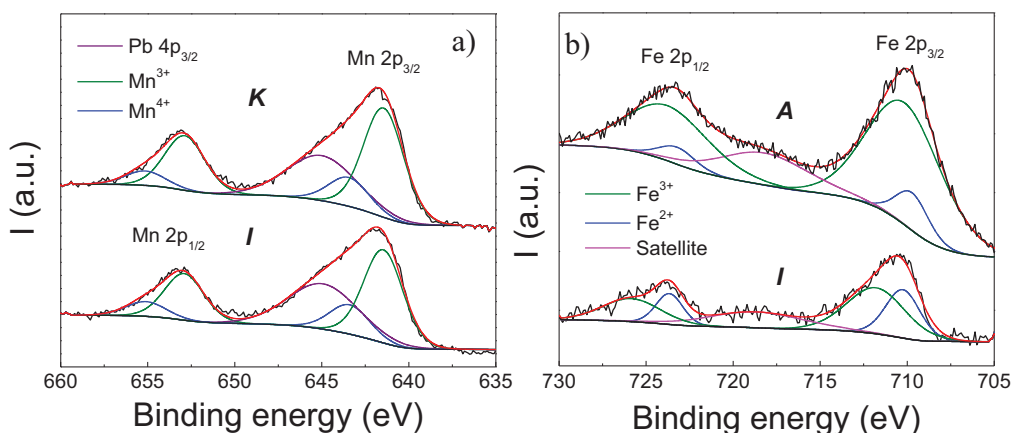


Figure 5.2: Narrow scan XPS spectra corresponding to a) Mn 2p, b) Fe 2p and for the edge of binary systems with compositions $0.7\text{BiFeO}_3-0.3\text{PbTiO}_3$ (sample *A*), $0.4\text{BiMnO}_3-0.6\text{PbTiO}_3$ (sample *K*) along with that for and composition *I* of the ternary system.

5.1.2. Dynamic Properties

In order to study the spin dynamics in these samples, the temperature dependence of the in-phase and out-of-phase components of the AC susceptibility were measured at different frequencies ($f = 1, 10, 100, 1000$ Hz). Figure 5.3 shows the results for the sample *K*, which is analogous to the other composition *I* and *J*.

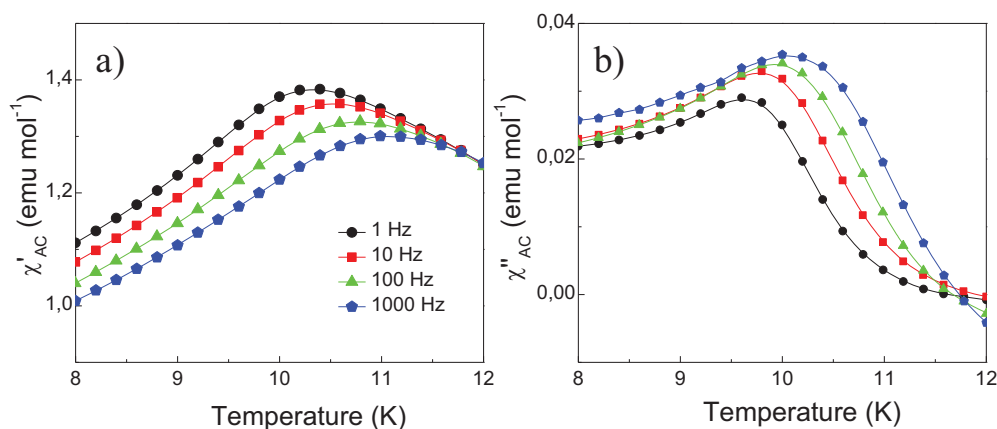


Figure 5.3: a) In-phase (χ') and b) out-of-phase (χ''), components of the AC susceptibility for $0.4\text{BiMnO}_3\text{-}0.6\text{PbTiO}_3$ (sample *K*) measured at 1, 10, 100, 1000 Hz.

For all these compositions the maxima in both, real and imaginary susceptibilities, is frequency-dependent, so it shifts towards higher temperatures on increasing frequency, as shown in the real and imaginary susceptibilities (Figure 5.3a and Figure 5.3b). Around the maximum, the in-phase component decreases and the out-of-phase component increases with frequency. This is a common feature of both spin-glasses and superparamagnetic systems, and indeed this finally rules out the possibility of any long-range magnetic ordering. The maximum of the real susceptibility (T_P) is often interpreted as the critical temperature of the freezing/blocking process.^{204,205} However, some authors argue that T_P is not identical to the critical temperature, because of the particle size distribution.^{206,207}

From these data, useful information on the relaxation dynamics can be obtained, by further analyzing the dependence of the maximum of susceptibility on the characteristic time, τ , ($\tau = 1/2\pi f$), of the process. It is clear from Figure 5.3 that the temperature of the maximum of susceptibility increases with decreasing τ .

Therefore, to determine whether the behavior obtained for these samples corresponds to a superparamagnetic or a spin-glass system, we have further analyzed the AC susceptibility data with various models.

A useful criterion to distinguish between the blocking/freezing processes is by using the empirical parameter (Φ), which represents the relative shift of the temperature T_P per decade of frequency:²⁰⁸

$$\Phi = \frac{\Delta T_P}{[T_P \Delta \log(f)]} \quad \text{Equation 5.2}$$

where T_P represents the mean value of blocking/freezing temperatures corresponding to measuring frequencies, and ΔT_P is the difference between T_P measured at frequencies separated by $\Delta \log(f)$ frequency.²⁰⁹ The values of Φ obtained for compositions K , I and J are 0.0255, 0.0202 and 0.0165 respectively. These values are close to typically reported for spin/cluster-glass systems rather than that for non-interacting superparamagnetic behavior whose values are usually an order of magnitude higher (about 0.1–0.13).^{34,210,211}

Another proof of the spin/cluster glass behavior of these materials can be obtained by fitting the data by using a Neel-Arrhenius law, given by the following equation:²¹²

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{K_B(T_P)}\right) \quad \text{Equation 5.3}$$

where E_a is the activation energy, K_B is Boltzmann constant and τ_0 is the pre-exponential timescale.²¹³ However, unrealistic values were obtained for both τ_0 and E_a ($\tau_0=10^{-45}$, 10^{-55} , 10^{-70} s and barrier height (E_a/K_B) of 1043, 1333 and 1913 K for compositions K , J and I respectively), also ruling out the possibility of a superparamagnetism. Therefore, the observed magnetic behavior at low temperatures seems to be associated with interacting magnetic clusters leading a typical spin-glass behavior. A possible explanation of this spin/cluster-glass behavior is by assuming the existence of ferromagnetic homogeneous/non-homogeneous clusters within an antiferromagnetic matrix with non-equilibrium freezing.²¹⁴

The dynamic freezing of the interacting spin/clusters can be further analyzed by using the empirical Vogel-Fulcher law²¹⁵ to fit the frequency dependence of T_P , that

describes the slowing down of a system composed of magnetically interacting particles/clusters as the temperature is reduced, which is also applied to relaxor-ferroelectrics.²¹⁶

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{K_B(T_P - T_0)}\right) \quad \text{Equation 5.4}$$

in which a term representing the interactions between clusters is added. This term is called a phenomenological parameter T_0 , which represents an effective temperature to describes the energy scale of interclusters interactions, having values between 0 K and T_P . The nonlinear fitting of this equation is shown in Figure 5.4 and the values of τ_0 , E_a and T_0 and given in Table 5.1 for compositions K and I respectively. The values obtained for τ_0 in both cases are in the range of those reported for weakly interacting particles and spin-glass systems ($\tau_0 \sim 10^{-9} - 10^{-13}$).³⁴ In addition, the ratio between the activation energy (E_a/K_B) and T_0 gives also a measure of the strength of the interactions between the dynamic spins/clusters freezing at T_f , and the level of magnetic clustering, where the size of the clusters can be assumed to be directly related to the coupling between them.²¹⁷ In this case, the values of ratio $E_a/K_B T_0$ were about 7 and 2, for compositions K and I respectively. Note that only the value obtained for the sample K is in the range of those reported for canonical spin glass systems ($E_a/K_B T_0 = 2-3$).²¹⁸

The dynamics of a magnetic system that exhibits critical slowing down can also be studied by comparing the AC susceptibility data with the predictions of the dynamic scaling theory,²¹⁹ which states that close to the spin-glass transition the characteristic relaxation time τ of the individual magnetic moments can be modeled by a conventional power law expression:²²⁰

$$\tau = \tau_0 \left(\frac{T_P - T_{SG}}{T_{SG}}\right)^{-zv} \quad \text{Equation 5.5}$$

in which z is the dynamical scaling exponent, v is the exponent of the correlation length, and T_{SG} is the apparent spin-glass transition temperature, which is equivalent to the freezing temperature in the limit of $f = 0$. The nonlinear fitting of the data values with this equation is shown in Figure 5.4 and the parameters obtained are given in Table 5.1. The critical exponent zv falls within the usual range for glassy systems ($zv \sim 4 - 12$) in both cases,^{34,219} but the resulting characteristic relaxation time is order of magnitude

smaller than the values reported for cluster-glass ($10^{-9} - 10^{-6}$ s), and is rather consistent with those for spin-glass ($10^{-11} - 10^{-13}$).^{196,221}

Table 5.1: Physical parameters of Samples K and I obtained from Vogel-Fulcher law and Critical slowing down.

Model	Parameter	Sample K	Sample I
Vogel-Fulcher	τ_0 (s)	10^{-13}	10^{-10}
	E_a/K_B (K)	56	20
	T_0 (K)	8.2	11
Critical Slowing Down	τ_0 (s)	10^{-13}	10^{-13}
	$z\nu$	11.3	8.1
	T_{SG} (K)	9.4	11.7

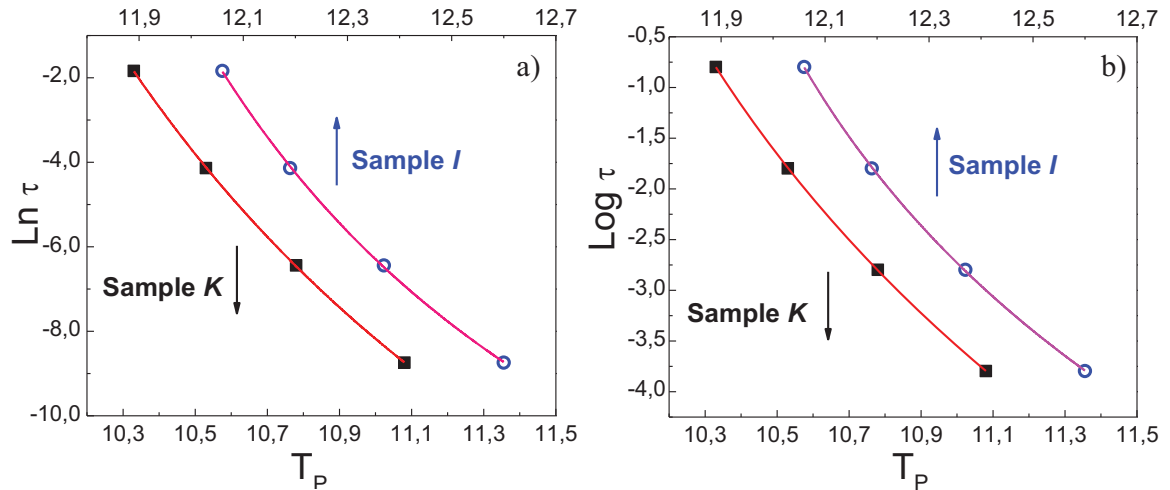


Figure 5.4: a) Plot of $\ln(\tau)$ versus T_P , solid line shows best fit using Vogel-Fulcher law for $0.4\text{BiMnO}_3\text{-}0.6\text{PbTiO}_3$ (sample K) and sample I. b) Plot of $\log(\tau)$ versus T_P , solid line shows best fit demonstrating the agreement with conventional power law for sample K and sample I.

All these results, clearly point to classical a spin-glass behavior all compositions in the BiMnO_3 -rich region. For $0.4\text{BiMnO}_3\text{-}0.6\text{PbTiO}_3$ (composition K) in which there is not Fe cations, the only magnetically active cations are $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. The magnetic frustration is, therefore, related with superexchange interactions between Mn ions with frozen spins.

A random orientation of frozen spins can occur when the concentration of magnetic ions is diluted or the magnetic exchange interactions are frustrated.^{194,195} In this case,

superexchange pathways involving nonmagnetic cations as $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Ti}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$ avoid the developing of a long-range magnetic order.

However in the literature, several cases in manganites and doped manganites can be found with a mixed valence state for Mn, for which a spin-glass behavior has been reported.^{222,223} This has been described to an electronic phase separation at low temperature, in which large ferromagnetic domains are present within antiferromagnetic matrix. In this kind of systems, there is strong competition between superexchange of positive ferromagnetic ($\text{Mn}^{4+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$) and negative antiferromagnetic ($\text{Mn}^{4+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$ and $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$) interactions. This leads to freezing of the local magnetic moment and in spin-clustering with random orientations, which finally results in a spin glass. A similar effect could also be present in compositions *I* and *J* for which Fe is introduced by replacing Mn. In this type of substitution the sites occupied by Fe^{3+} can no longer effectively participate in the ferromagnetic interactions, becoming the predominant those interactions which are antiferromagnetic between Fe^{3+} and its nearest Mn^{3+} , Mn^{4+} or Fe^{3+} , while the ferromagnetic interactions only occur between $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$. The random substitutions of Mn by Fe lead to a distribution of the coupling constants, and the formation of antiferromagnetic and ferromagnetic clusters, as reported for some perovskites containing Fe, Mn with mixed valences states.^{224,225,226,,227}

5.2. Magnetic behavior of BiFeO₃-rich Compositions

The magnetic behavior differs widely for the BiFeO₃-rich compositions from that already described for the BiMnO₃-rich ones, for both the mechanothesized and the thermally treated powders. In the mechanothesized powders, the ZFC/FC curves display mainly an overall paramagnetic behavior with very low magnetization and without clear signals of superparamagnetism or spin-canting, as shown in Figure 5.5.¹⁰⁴ Although, a manifest irreversibility between the ZFC and FC curves is observed, which extends up to the maximum measuring temperature, and might also indicate the presence of magnetic ordering in a system of weakly interacting nanoparticles.

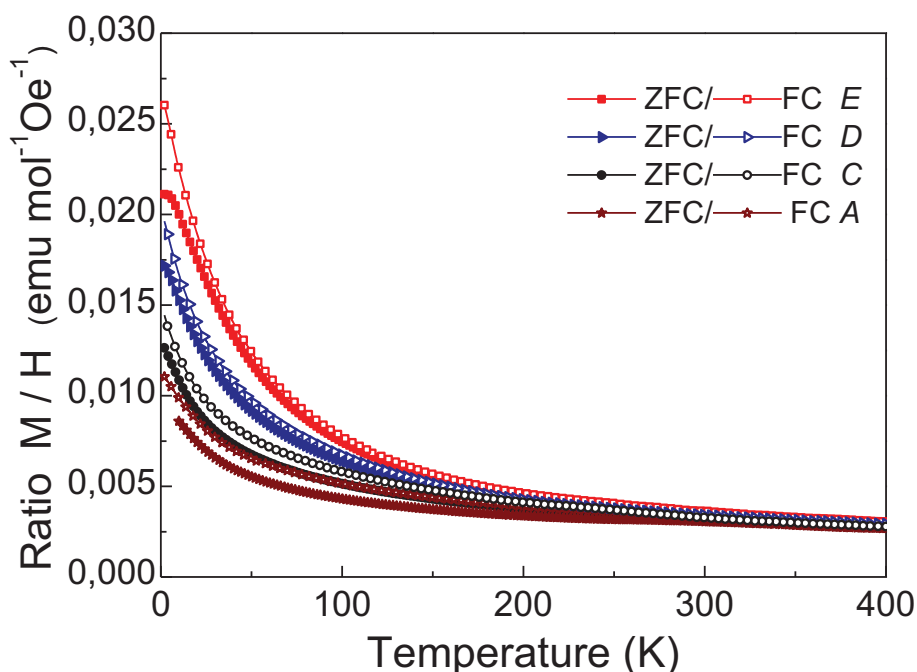


Figure 5.5: Temperature dependence of ZFC/FC magnetization curves for $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ (sample A), $\text{Bi}_{0.66}\text{Pb}_{0.34}\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.06}\text{Ti}_{0.34}\text{O}_3$ (sample C), $\text{Bi}_{0.62}\text{Pb}_{0.38}\text{Fe}_{0.52}\text{Mn}_{0.1}\text{Ti}_{0.38}\text{O}_3$ (sample D), $\text{Bi}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Fe}_{0.47}\text{Mn}_{0.13}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$ (sample E) mechanothesized.¹⁰⁴

Contrary to the BiMnO₃-region, the overall magnetic behavior for the BiFeO₃-rich compositions changes drastically when the powdered materials are crystallized with thermal treatments followed either by quenching or slow cooling. Let's first analyze the FC/ZFC curves for the edge member 0.7BiFeO₃-0.3PbTiO₃ (composition A), in which several features are worth noticing, as shown in Figure 5.6.

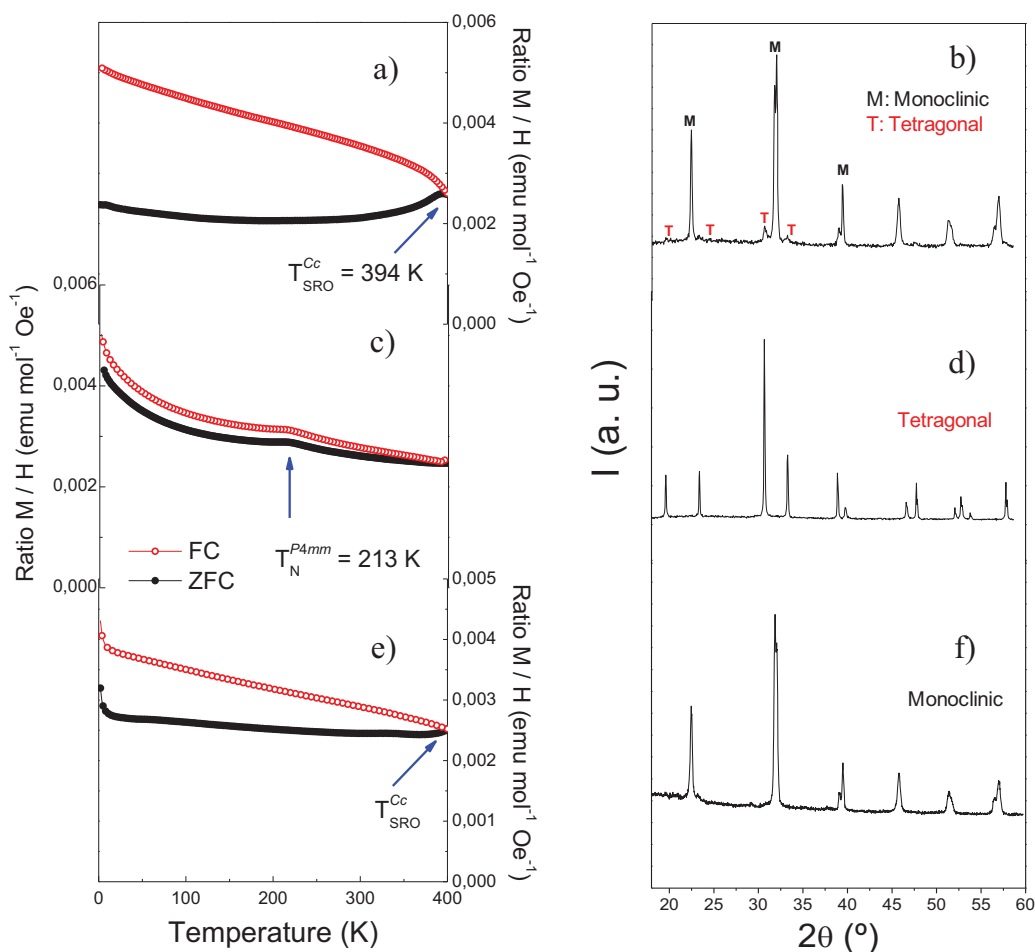


Figure 5.6: a), c) Temperature dependence of ZFC/FC magnetization curves, b) d) and f) XRD data all for $0.7\text{BiFeO}_3-0.3\text{PbTiO}_3$ (composition A); a) and b) sample A^M ; c) and d) for sample A^T ; e) and f) for sample A^{HP} .

The magnetization behavior of the powdered sample with slow cooling from $900\text{ }^\circ\text{C}$ is given in Figure 5.6a. This sample is labeled as A^M , for it exhibits phase coexistence with monoclinic and tetragonal symmetries, as it is shown in Figure 5.6b, in which the monoclinic is a largest extent prevailing. Note in first place the presence of a magnetic anomaly at about 394 K , below which large divergence between the ZFC and FC curves is observed on cooling. The Néel temperature for the rhombohedral/monoclinic phase around the MPB of the binary system ($\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$) has been reported about 473 K .^{228,229} Therefore, the observed anomaly at 394 K seems to be rather associated with a spin-reorientation (SRO) transition within the antiferromagnetic monoclinic phase, also recently discovered.²²⁹ This transition was suggested to take place between two non-collinear G-type antiferromagnetic states *i.e.*, the nearest-neighbor Fe^{3+} moments are aligned antiparallel to each other, wherein the spins change their magnetic

easy axis altogether from the xz plane to be confined along the y axis, whereas the ferromagnetic component undergoes a spin flop from the y direction to the xz plane on heating (*i.e.*, from G_{xz}, F_y to G_y, F_{xz} in Bertaut notation).²³⁰ The transition seems to be of purely magnetic origin (no structural changes are observed), must probably governed by the temperature variation of the magnetic anisotropy energy of the spin system.²³¹

Indeed, this SRO transition has been associated to the presence of the monoclinic Cc phase that bridges the $R3c$ and $P4mm$ phases of the binary system.⁶⁹ Notwithstanding the controversial regarding the presence of this Cc polymorph, due basically to the difficulty to discriminate between the $R3c$ and Cc symmetries, several works have indicated the occurrence of spin reorientation phenomenon in the binary system.¹³¹ It is remarkable the large divergence between the ZFC and FC magnetizations below the SRO temperature that indicates a larger net magnetic moment from the spin-canting. The origin of the ferromagnetic moment is most probably due to magnetoelectric coupling-induced spin-canting like that described for BiFeO_3 .²³² This ferromagnetic component, even though very small, is measurable and can be very useful in the search of materials with room temperature magnetoelectric effects.

On the other hand, the same composition A was obtained as purely tetragonal phase** (see XRD in Figure 5.6d), and the sample is labeled as A^T . This sample allowed to describe the magnetic behavior and to determine the Néel temperature of the tetragonal phase as is shown in Figure 5.6c. Indeed, the small anomaly found at about 213 K should be associated with the Néel temperature of the tetragonal phase, in agreement with reports that indicates this polymorph is also G-type antiferromagnetic but with ordering temperature below room temperature.^{62,233} Therefore, non-magnetic properties are anticipated at room temperature. Note also that irreversibility of the ZFC/FC curves persists above the anomaly which is most probably consequence that the small amount of monoclinic phase presents in the sample. The absence of any magnetic properties in the tetragonal phase at room temperature, contrary to that observed for the monoclinic one, was also demonstrated by neutron diffraction studies in the composition A (details given at the APPENDIX I, I.9 and I.10).

** Following a thermal treatment at 950 °C for 12 h and a quenching to room temperature of 7g of sample $0.7\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ (sample A).

Regarding the ceramic material with the same composition A , obtained by hot pressing at 950 °C (labeled as A^{HP}), Figure 5.6e shows the ceramic exhibits the same magnetization behavior of the mainly monoclinic phase, in good agreement with the XRD data that indicates the phase prevailing in the material is the monoclinic one (see Figure 5.6f). The ZFC/FC cycles reveal the SRO transition around 400 K, similar to the powdered sample. However, in this case a lower M/H ratio was obtained, which must be a consequence of the evolving ceramic stress that influences the distortion of the octahedral of the phase present in the material.

Upon adding small amounts of Mn in the ternary system, the T_{SRO} shifts towards lower temperatures, to 305 and 222 K for compositions $\text{Bi}_{0.66}\text{Pb}_{0.34}\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.06}\text{Ti}_{0.34}\text{O}_3$ (sample C) and $\text{Bi}_{0.62}\text{Pb}_{0.38}\text{Fe}_{0.52}\text{Mn}_{0.1}\text{Ti}_{0.38}\text{O}_3$ (sample D), respectively as shown in Figure 5.7a and Figure 5.7b. Above the anomaly, irreversibility of the ZFC/FC curves persists and indicates the system still present the antiferromagnetic ordering temperature above the measuring range (above 400 K).

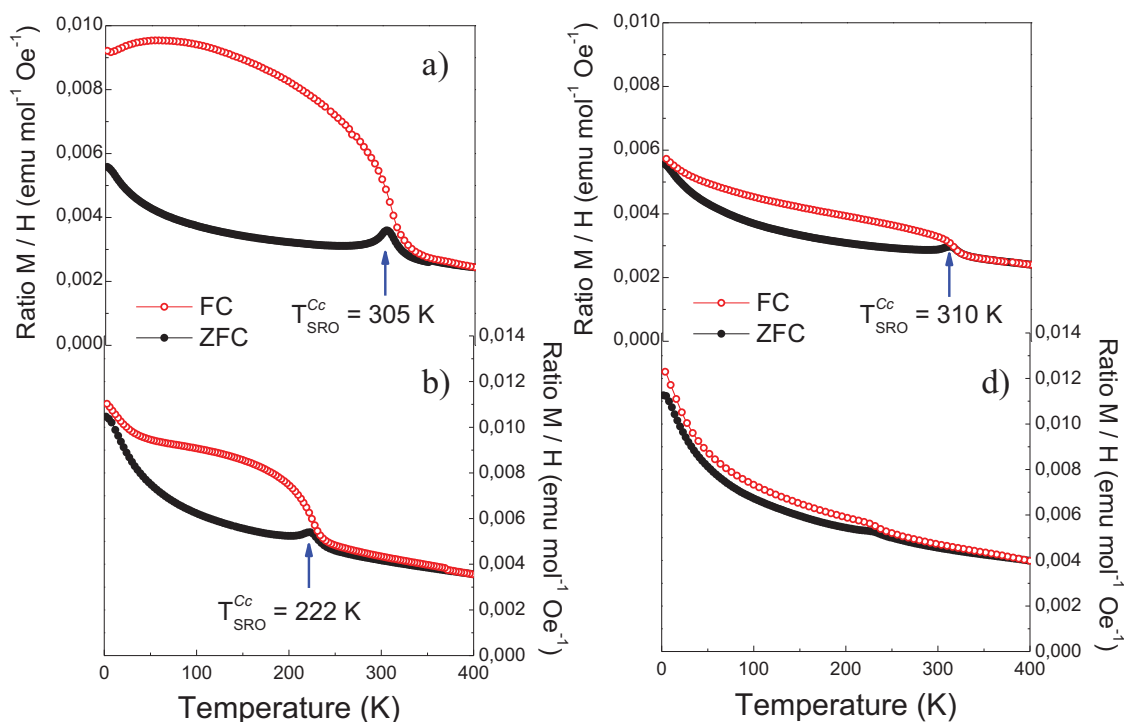


Figure 5.7: Temperature dependence of ZFC/FC magnetization curves for selected compositions. a) Sample C and b) sample D with quenching. c) Sample C and d) sample D with slow cooling.

In addition, the M/H ratio increases with the incorporation of Mn substituting Fe. For composition C (Figure 5.7a) the most remarkable is the large divergence between the

ZFC and FC curves below the SRO transition, which certainly indicates a significant increase of the net magnetic moment than that for composition *A*. On the other hand, for composition *D*, the T_{SRO} shifts below room temperature and the gap between ZFC and FC curves decreases, and therewith the spin-canted ferromagnetic component. Here, the magnetic phenomenon seems to coexist with the paramagnetic contribution of a new anomaly with that appears from below, with ordering temperature quite close to 2 K.

Both, the antiferromagnetic ordering and spin-reorientation phenomena observed in the BiFeO_3 -rich compositions are certainly related with a superexchange pathway that involves nonmagnetic cations of the type $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Ti}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$, wherein addition of Mn further increases the chemical disorder at the Fe^{3+} magnetic sublattice. This should lead to competing interactions that results in the lowering of the ordering temperatures, and therefore, the vanishing of the spin-canted ferromagnetic component at room temperature as occurred in sample *E* (see discussion in next section). Substitution of small amount of iron for manganese in the ternary system, was established to yield with a mixed valence state in both elements ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ and $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$) enhancing the ferromagnetic state,²⁰³ rising the chemical disorder in the iron magnetic sublattice.

Both, samples *C* and *D* exhibit phases coexistence and MPB with either quenching or slow cooling, but with different ratio between the phases (see Chapter 3, Section 3.1.2), so this would affects differently the magnetic behavior. Figure 5.7c,d show the magnetization behavior for the same compositions *C* and *D*, but after slow cooling. The ferromagnetic component below the spin-reorientation anomaly is much lower, in both cases, as compared to the values for samples with quenching. Besides, the presence of low temperature transition associated with Mn superexchange seems to be present in both samples with slow cooling and quenching. The role of each polymorph coexisting in these MPB compositions on their magnetic behavior can be then stated. Attending to the XRD profiles given in Figure 3.4 and Figure 3.5, the polymorph that seems to prevail in sample *C* with either quenching or slow cooling is the monoclinic one, which explains the similar overall behavior. Although, the orthorhombic symmetry starts to be also present for these compositions with slow cooling, as illustrated in Figure 3.9 and Figure 3.10, which might explain the lowering of the ferromagnetic component. On the other hand, the decrease in both ferromagnetic component and M/H ratio for the sample *D* (see Figure 5.7b) must be certainly related with the large amount of tetragonal phase

in this material coexisting with some amount of the monoclinic one. Whereas, the phase prevailing in this sample *D* with slow cooling is the orthorhombic one, which was stated to be basically paramagnetic down to very low temperatures.

Figure 5.8 shows the isothermal magnetization loops recorded at room temperature for BiFeO₃-rich compositions, in which the vanishing of the room temperature ferromagnetic component with increasing Mn content in the line of MPBs is evidenced. The addition of a small amounts of Mn into 0.7BiFeO₃-0.4PbTiO₃, in spite of resulting in larger net room temperature magnetization, also shifts the T_{SRO} below room temperature and hence the vanishing at room temperature. It would be a key to set T_{SRO} near and above room temperature in order to search multiferroic materials with room temperature magnetoelectric coupling.

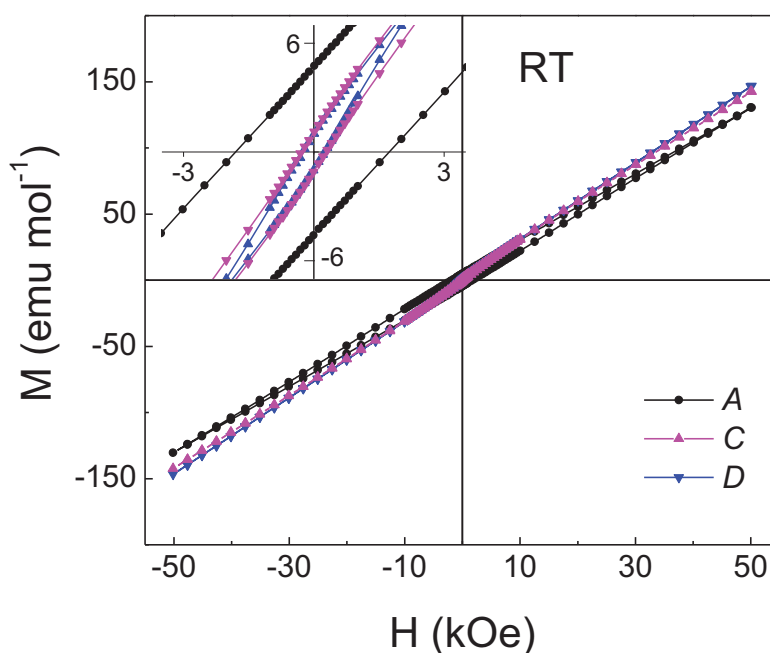


Figure 5.8: Isothermal magnetization loops recorded at room temperature for compositions *A*, *C* and *D* after thermal treatment with quenching.

Finally, the magnetization behavior of the BiFeO₃-rich composition belonging to the upper/down region of the line of MPBs, were also studied to confirm the role of the phases stabilized with different thermal treatments. Sample Bi_{0.705}Pb_{0.295}Fe_{0.605}Mn_{0.1}Ti_{0.295}O₃ (sample *UR4*), was taken by way of example, which to exhibits a monoclinic structure with quenching and an orthorhombic phase with slow cooling (see Figure 3.10).

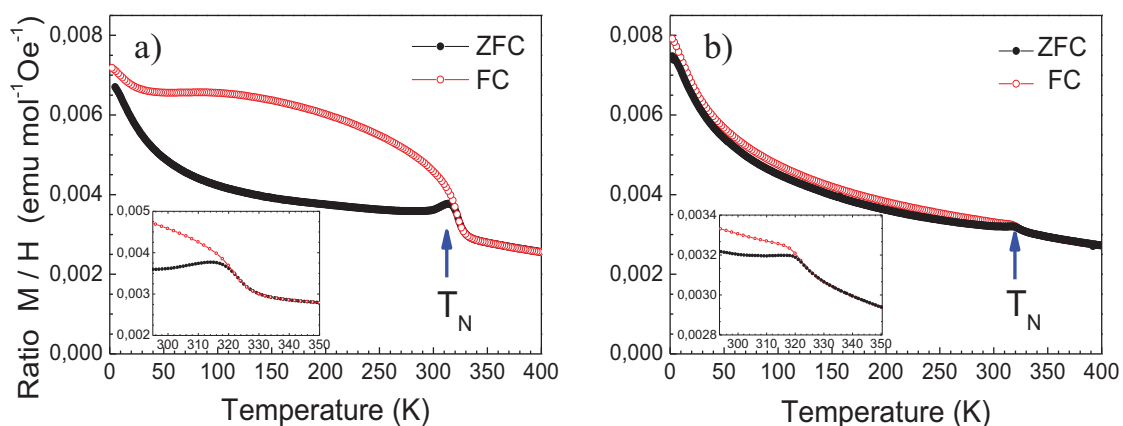


Figure 5.9: Temperature dependence of ZFC/FC magnetization curves for sample UR4 a) with quenching and b) with slow cooling.

Figure 5.9 shows the differences in the magnetic behavior which strongly depends on the phases stabilized with the thermal treatments. The overall behavior in both cases is associated to a canted-antiferromagnetism, having ferromagnetic component at room temperature. However, this ferromagnetic component in the case of the monoclinic phase is much larger for the sample with quenching than that with slow cooling. Again, the role of the polymorphs present can be clearly stated. So, the large ferromagnetic component corresponds to the monoclinic phase, whereas the overall near-paramagnetic behavior down to very-low temperature is associated with the orthorhombic one. Note that the anomaly is still detectable in the latter case due to a small amount of the monoclinic phase. In both cases, the high temperature magnetization seems to coexist with the paramagnetic contribution of the new low temperature anomaly with ordering temperature about 2 K (most probably associated with the superexchange of Mn). Surprisingly, the SRO transition former described for compositions around this one but in the line of MPBs, now has become the Néel temperature of the antiferromagnetic ordering. So, the anomaly at 315 K corresponds here to the transition towards the paramagnetic state, as better illustrates the insets of Figure 5.9a, b. Note that the ZFC and FC curves fully overlaps above 315 K. The reason behind this change in the magnetic behavior within the monoclinic phase of samples with very close compositions deserves further studies beyond this thesis.

5.3. Magnetic behavior of Intermediate Compositions

The ZFC/FC magnetization curves of the intermediate compositions (within the line of MPBs) seem to indicate an overall magnetic behavior in between those described for the BiMnO₃-rich and BiFeO₃-rich regions. For instance, this is the case of the composition Bi_{0.57}Pb_{0.43}Fe_{0.4}Mn_{0.17}Ti_{0.43}O₃ (sample *F*), for which two different anomalies are clearly observed, one at very low temperature (around 20 K) and the other one (at about 350 K), the later represent the Néel temperature to the paramagnetic state.

At first sight, these two anomalies seem to indicate coexistence of magnetic orderings, perhaps associated with separate magnetic interactions of the Mn and Fe sublattices. The low-temperature anomaly could be linked to the superexchange of the Mn sublattice, while that above room temperature is in line with those previously described as canted-antiferromagnetic state of the Fe sublattice.

This behavior was obtained for a sample having phase coexistence between monoclinic and tetragonal polymorphs. In order to clarify if the high temperature anomaly corresponds to the Néel temperature of the monoclinic phase and rule out the SRO phenomena, several isothermal magnetization loops were obtained at temperatures below and above the anomaly. Figure 5.10b shows the magnetization loops evidencing the complete vanishing of the remnant magnetization above the anomaly (*ca.* 400 K), whereas below the anomaly the material exhibits a small ferromagnetic component.

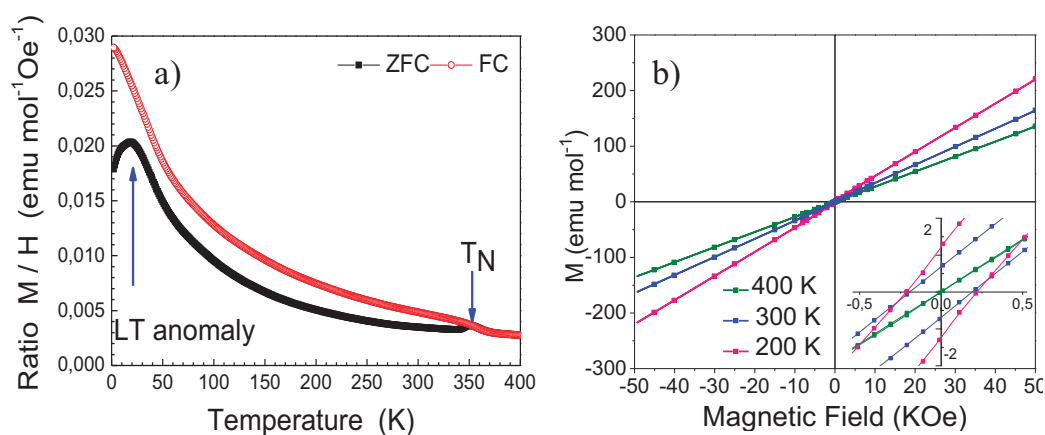


Figure 5.10: a) Temperature dependence of ZFC/FC magnetization curves for sample *F* after thermal treatment and quenching. b) Isothermal magnetization loops recorded at 400, 300 and 200 K for sample *F* with quenching.

For compositions above F in the line of MPBs, the overall magnetic behavior starts to resemble those of the BiMnO₃-rich region, that is, the ZFC/FC curves indicate the absence of proper long-range order marked by an overall paramagnetic behavior down to very low temperatures. This is the case of the composition Bi_{0.55}Pb_{0.45}Fe_{0.35}Mn_{0.2}Ti_{0.45}O₃ (sample G), which exhibits mainly tetragonal $P4mm$ phase with quenching treatment and the orthorhombic $Prma$ with slow cooling, like all compositions at the BiMnO₃-rich region. Figure 5.11a shows the ZFC/FC cycles using both treatments, where the behavior is basically the same and differences appears in the M/H ratio. Two anomalies can be differentiated in the curves for the tetragonal phase after quenching treatments (Figure 5.11a black points), which seem to indicate the coexistence of magnetic orderings, whereas only one anomaly was found for the sample with the orthorhombic phase (Figure 5.11a red points). This seems to be associated with separate superexchange of Mn³⁺ and Fe³⁺ interacting ions.

The spin dynamics was then studied in the sample to establish the origin of these two anomalies, by measuring the temperature dependence of the in-phase and out-of-phase components of the AC susceptibility at different frequencies (1, 10, 100, 1000Hz), as shown in Figure 5.11b. The low temperature anomaly is displayed as a diffuse step-like increase in the susceptibility, whose position seems to shift towards high temperatures on increasing frequency, whereas the peak at about 27 K is not frequency dependent, indicating that likely corresponds to a magnetic transition. Therefore, the anomaly at about 10 K could be related with the freezing temperature of the spin-glass state, associated with the superexchange interactions of Mn ions, whereas the anomaly at about 27 K, above which the ZFC/FC curves fully overlaps, seem to be the ordering temperature of the antiferromagnetic state. The magnetization loops at temperatures below this ordering temperature, show a ferromagnetic component (Figure 5.11c), whereas above both anomalies, a paramagnetic behavior were obtained. This also corroborates that the anomaly at 27 K corresponds to the Néel temperature of the antiferromagnetic ordering, most probably associated with the magnetic Fe sublattice.

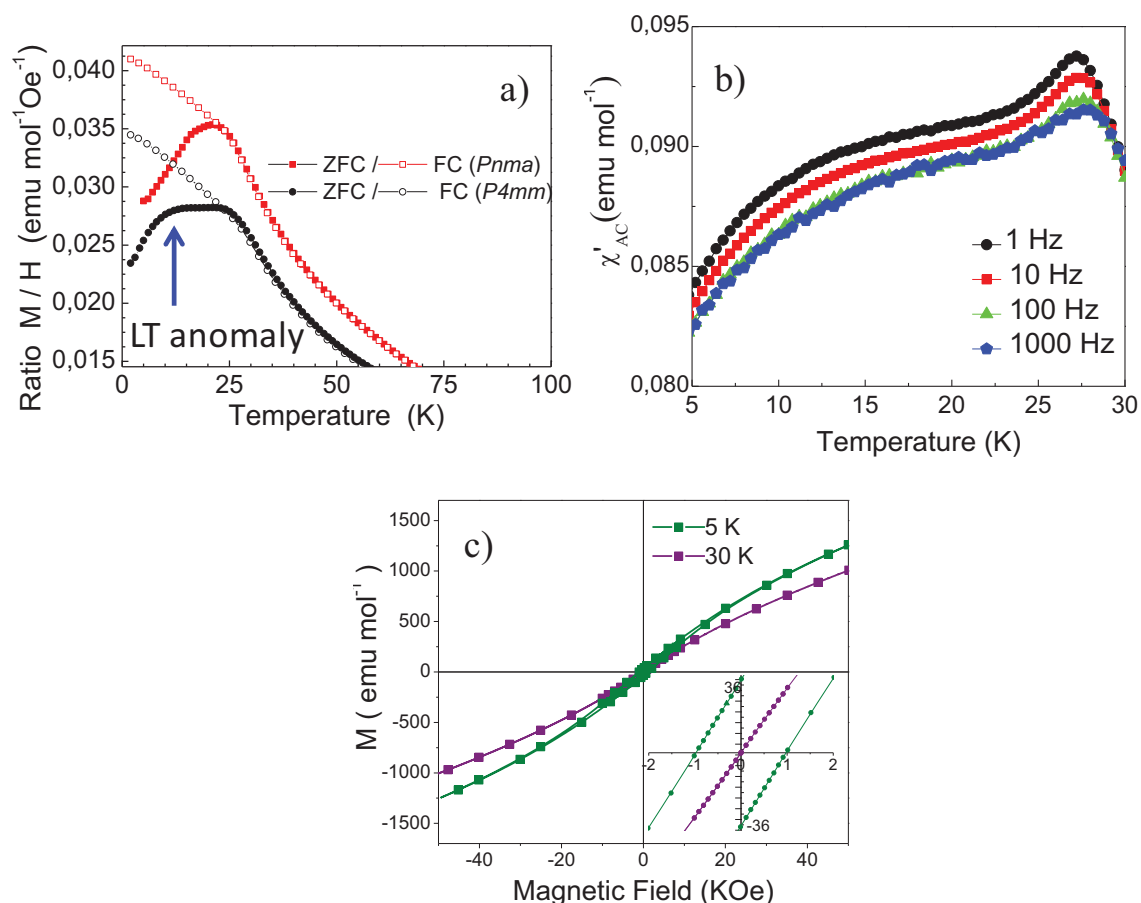


Figure 5.11: a) Temperature dependence of ZFC/FC magnetization curves for sample G, after slow cooling (red points) and quenching (black points). b) Temperature dependence of the in-phase components of the AC susceptibility measured at 1, 10, 100, 1000 Hz for sample G with quenching. b) Isothermal magnetization loops recorded at 5K and 30 K for sample G with quenching (insert of a selected amplified zone).

The study of the magnetic behavior has also included compositions from the ternary system in the upper and lower regions about the line of MPBs. In particular, results on the compositions $\text{Bi}_{0.62}\text{Pb}_{0.38}\text{Fe}_{0.47}\text{Mn}_{0.15}\text{Ti}_{0.38}\text{O}_3$ (sample *UR7*) and $\text{Bi}_{0.58}\text{Pb}_{0.42}\text{Fe}_{0.47}\text{Mn}_{0.11}\text{Ti}_{0.42}\text{O}_3$ (sample *DR4*) (see also Figure 3.1 and Table 3.1) are given in Figure 5.12. These two samples are representative of the three polymorphs obtained depending thermal treatments (see Figure 3.20 and Figure 3.9), that is, predominantly monoclinic for sample *UR7* with quenching, mostly orthorhombic for sample *UR7* with slow cooling, while tetragonal phase largely prevails for sample *DR4* with quenching. The sample with a major monoclinic phase (*UR7* with quenching, Figure 5.12a) exhibits similar behavior to those at the BiFeO_3 -rich region, that is, the anomaly associated to the SRO transition that shifted down to 165 K, whereas the antiferromagnetic ordering temperature is still above the measurement range, according

to the small irreversibility of the ZFC/FC curves. While, the sample with the orthorhombic structure (UR7 with slow cooling, Figure 5.12b) exhibits an overall near-paramagnetic behavior down to low temperature.

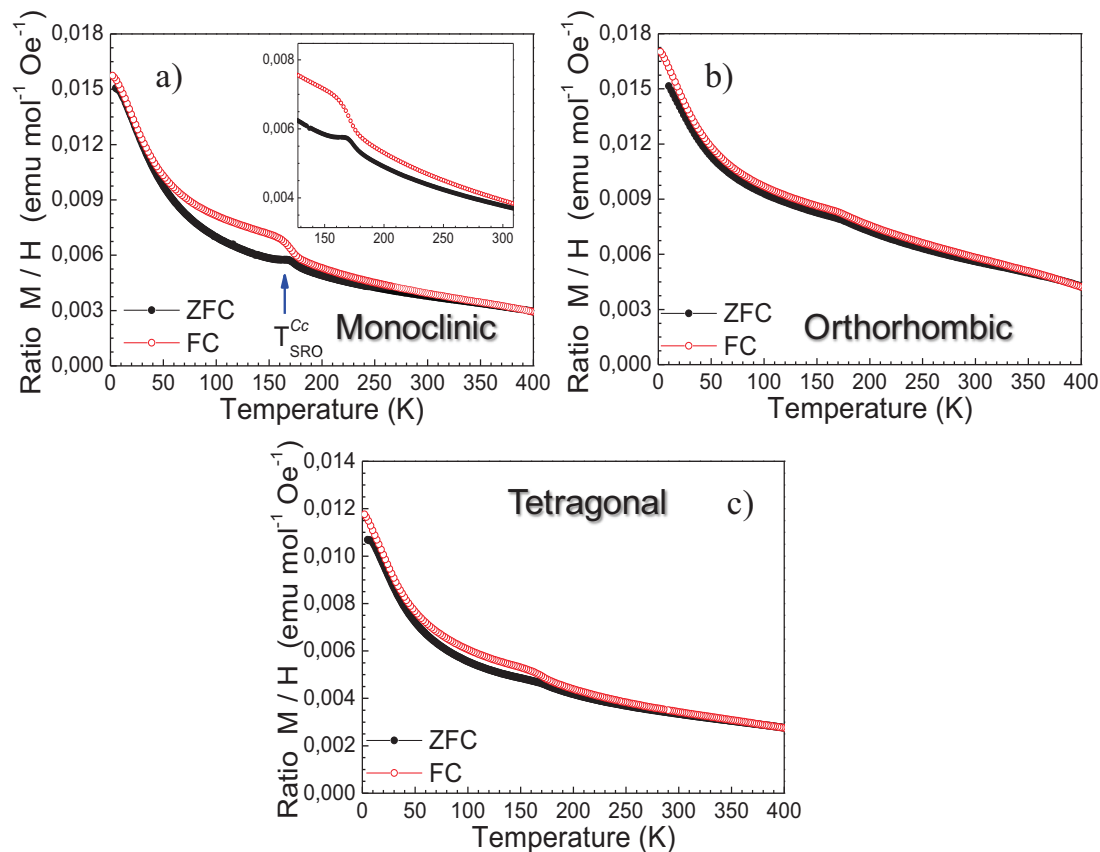


Figure 5.12: Temperature dependence of ZFC/FC magnetization curves for samples a) UR7 with quenching, b) UR7 with slow cooling, c) DR4 with quenching.

On the other hand, the sample with major tetragonal phase (DR4 with quenching, Figure 5.12c) also exhibits an overall near-paramagnetic behavior down to very-low temperatures, indicating that the antiferromagnetic ordering related with the Fe sublattice in the tetragonal polymorph vanishes for these compositions. It should be noted that the small anomaly appearing at about 165 K as well as the tiny irreversibility in the ZFC/FC curves seem to both be rather related with a small percentage of monoclinic phase also present in this sample with quenching. Therefore, all these results seem to confirm that only the monoclinic polymorph presents magnetic ordering at about room temperature for the intermediate compositions.

The magnetic behavior along the whole line of MPBs compositions can be described with the schematic diagram illustrated in Figure 5.13. The plot includes all compositions in the line of MPBs, named as $z(0.4\text{BiMnO}_3-0.6\text{PbTiO}_3)-(1-z)(0.7\text{BiFeO}_3-0.3\text{PbTiO}_3)$ (see also Table 3.2), and the evolution of the SRO transition as well as the Néel and freezing temperatures. Therefore, the most promising compositions are those with SRO transition and the largest magnetization at room temperature, which are represented in the scheme with a yellow star.

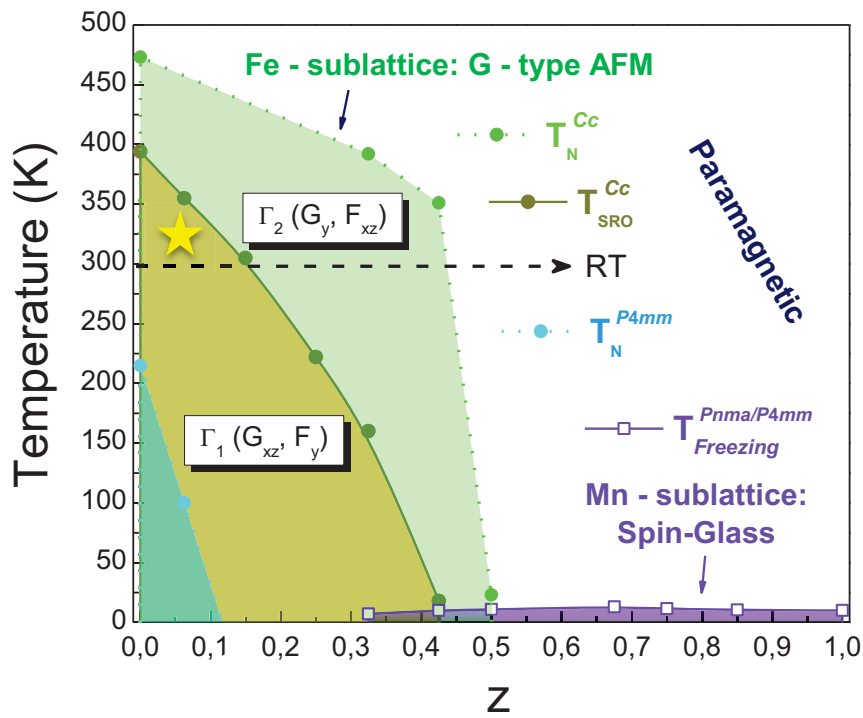


Figure 5.13: Schematic diagram of the magnetic behavior for $z(0.4\text{BiMnO}_3-0.6\text{PbTiO}_3) - (1-z)(0.7\text{BiFeO}_3-0.3\text{PbTiO}_3)$ samples.

5.4. A novel Perovskite Chemically Designed to show Multiferroic MPB and room-temperature Magnetoelectricity

The ultimate goal of research in multiferroics is to demonstrate magnetoelectric coupling between polarization and magnetization, which is indeed usually the most complicate task. Taking into account the previous results, compositions at the BiFeO₃-rich region seems promising in the search of novel multiferroic materials with magnetoelectricity at room temperature. They exhibit outstanding ferroelectric properties with high Curie temperature, and high polarization, along with magnetic behavior at room temperature.

Research was then focused on these BiFeO₃-rich compositions, among which a novel perovskite oxide belonging to the ternary system was chemically designed to present a multiferroic MPB and thus RT magnetoelectric responses. The material corresponds to the composition Bi_{0.68}Pb_{0.32}Fe_{0.655}Mn_{0.025}Ti_{0.32}O₃ (sample *B*), which lies within the described line of MPBs (see Figure 3.1 and Table 3.1), and shows a high field phase-change phenomena that results in a extremely high remnant polarization and a comparatively low coercive field, as discussed in Chapter 4, Section 4.2.3.

Figure 5.14 shows the temperature dependence of the M/H ratio for this compositions, same ceramic material whose ferroelectric properties were previously presented (*i.e.*, processed by hot pressing at 950 °C). Note that the ZFC and FC curves have not still joined at 400 K, as previously shown for 0.7BiFeO₃-0.3PbTiO₃ (composition *A*), and that the material maintains significant magnetization at this temperature. This indicates again the antiferromagnetic ordering temperature to be above our measuring range. Indeed, Néel temperature above 400 K was reported for compositions at the MPB of the BiFeO₃-PbTiO₃ binary system (*ca.* 480 K).²²⁸

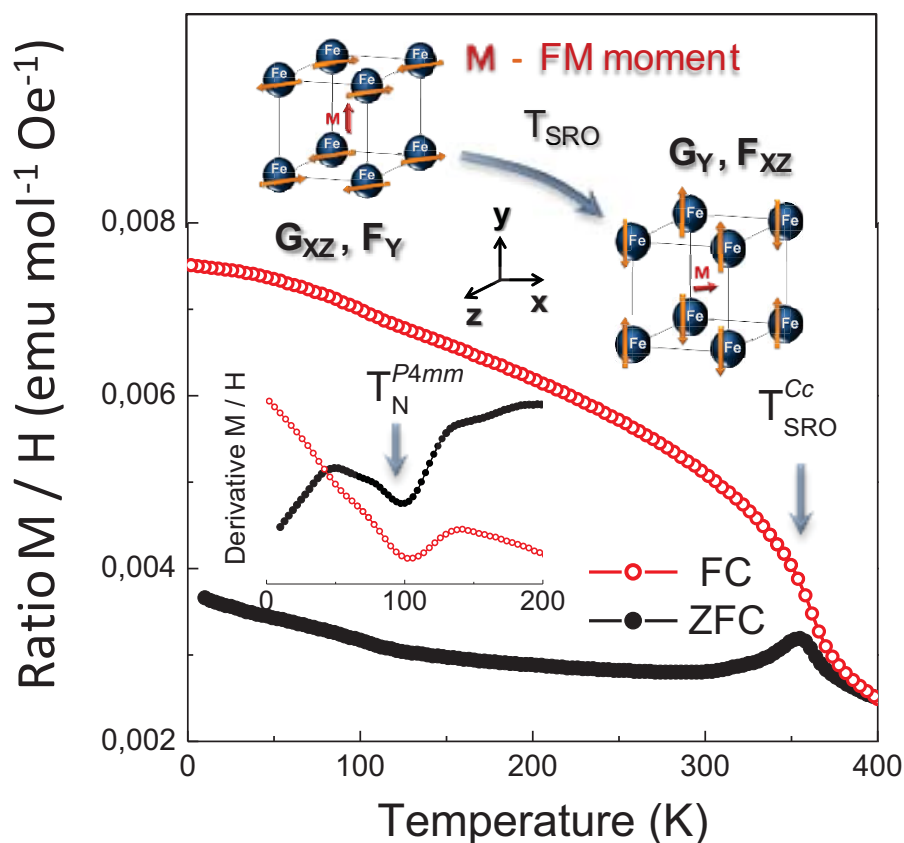


Figure 5.14: Temperature dependence of ZFC/FC magnetization curves for the ceramic sample B. Inset shows a schematic description of the magnetic structure across the SRO transition in terms of ferromagnetic F and antiferromagnetic G components. (Derivative curves indicating the Néel temperature of the tetragonal phase are also given.)

The key feature is the magnetic anomaly at ~ 360 K and associated with a SRO transition within the monoclinic Cc phase.⁶⁹ The transition is accompanied by the appearance of a large divergence between ZFC and FC curves on cooling. This indicates a significant increase of the net magnetic moment below the SRO transition, and so at room temperature. Indeed, magnetization loops recorded at 300 K show a remnant value of $4.4 \text{ emu}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\sim 0.02 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$), as shown in Figure 5.15. This weak ferromagnetic moment, although small when compared with that of other BiFeO_3 -based compositions like $\text{Bi}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{FeO}_3$,²³⁴ takes place within a monoclinic phase that may allow polarization rotation. Distinctive magnetoelectric effects can be then expected. The divergence between the ZFC and FC curves below the SRO transition increases with the addition of the small amount of Mn (see also Figure 5.7), at the same time that the SRO temperature decreases. This sample B is the composition along the line of MPBs that present the largest ferromagnetic component, while maintaining the SRO transition above room temperature.

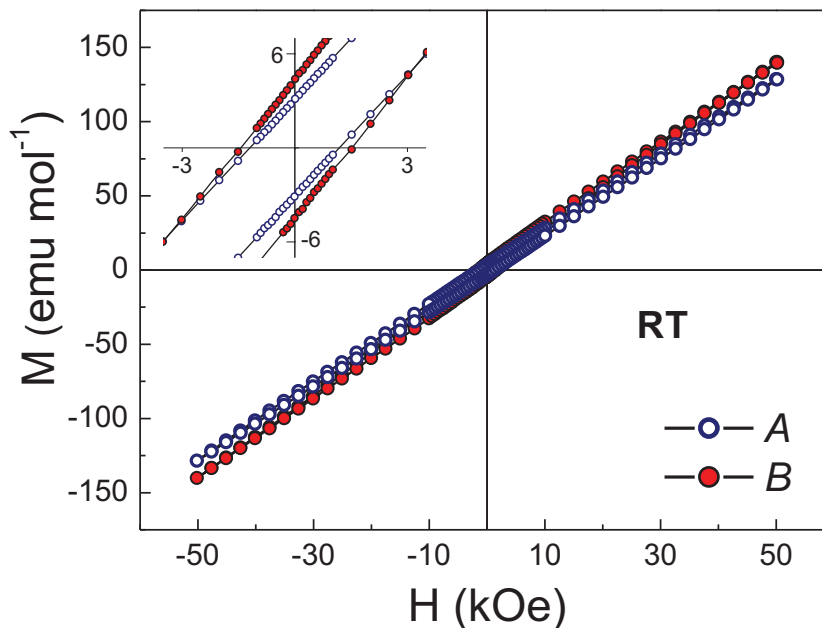


Figure 5.15: Isothermal magnetization loops recorded at room temperature for the ceramic with composition $\text{Bi}_{0.68}\text{Pb}_{0.32}\text{Fe}_{0.655}\text{Mn}_{0.025}\text{Ti}_{0.32}\text{O}_3$ (sample B) and that for $0.7\text{BiFeO}_3-0.3\text{PbTiO}_3$ (composition A) for comparison.

On the other hand, note the low temperature anomaly taking place at ~ 100 K, which is hard to distinguish in the ZFC/FC curves but easily noticeable in their derivatives (see inset of Figure 5.14). This is thought to be the Néel temperature of the tetragonal polymorph, which has been previously reported for the binary system at ~ 210 K (see Figure 5.7) and latter vanishes for compositions with higher amounts of Mn. Therefore, the coexistence of two polymorphs with very different RT magnetism, a monoclinic antiferromagnet with enhanced canted ferromagnetism and a tetragonal paramagnet are required for obtaining the targeted phase-change magnetoelectric response.

This material is thus a perovskite oxide placed at a discontinuous multiferroic phase boundary between a tetragonal $P4mm$ phase and a monoclinic Cc one with enhanced canted ferromagnetism, which also shows very high remnant polarization. It is therefore an ideal system to explore the occurrence of large magnetoelectric effects at this type of instabilities of the multiferroic state. The feasibility of having a phase-change response was then explored by comparing the magnetic response of unpoled and poled ceramics, for the percentages of coexisting polymorphs are known to change upon poling. This was accomplished by applying a very-low frequency (0.01 Hz) sine wave of $8 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ amplitude, and by removing the field just before completing the ferroelectric hysteresis

loop. The ZFC/FC magnetization curves for the same ceramic sample before and after the poling process are shown in Figure 5.16a. Main features like the occurrence of the SRO transition within the monoclinic phase and the low-temperature step associated with the Néel temperature of the tetragonal component are preserved, but there is a distinctive decrease of the divergence between the ZFC and FC curves below the SRO transition after poling, indicating a decrease of the net magnetic moment in the poled material. This suggests a partial transformation of the monoclinic into the tetragonal phase, which is consistent with the increase of the height of the low-temperature anomaly. Indeed, the magnetization loop for the poled material shows less than half the remnant value (below $3 \text{ emu}\cdot\text{mol}^{-1}$ or $0.01 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$) than the unpoled one, as shown in Figure 5.16b.

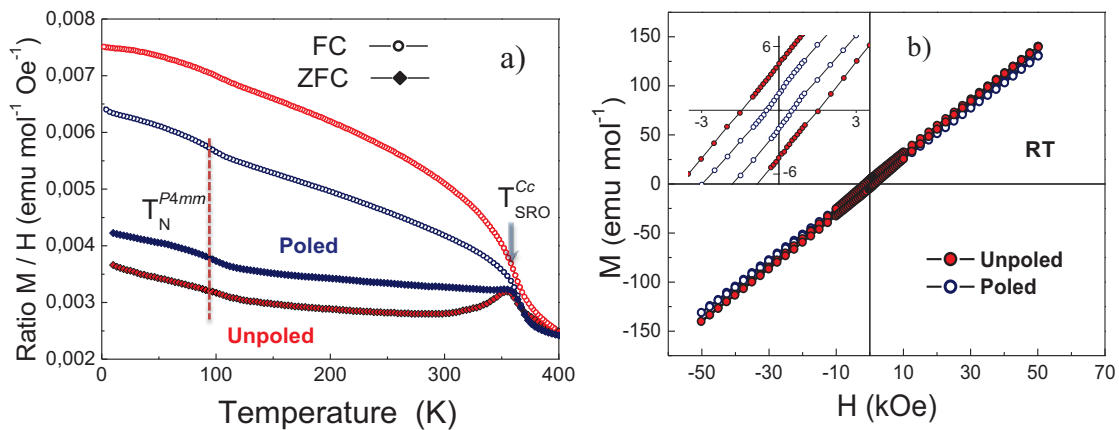


Figure 5.16: a) Temperature dependence of ZFC/FC magnetization curves and b) isothermal magnetization loops at room temperature for the unpoled and poled ceramics with composition B.

The existence of linear magnetoelectric effect at room temperature was also checked for the poled ceramic material. This was carried out by measuring the magnetoelectric voltage coefficient as a function of a DC magnetic field in a longitudinal-transverse field mode (polarization perpendicular to magnetic field). The results are shown in Figure 5.17 for opposite directions of polarization. The change of sign in the slope is a direct proof of the magnetoelectric origin of the response, which is well above the magnetic induction noise level of the equipment. A magnetoelectric voltage coefficient α_{31} of $\sim 0.5 \text{ mV}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{Oe}^{-1}$ was calculated by subtracting the mentioned noise from the voltage amplitude at maximum dc field. It is worth remarking that this response must

originate only from the monoclinic component, decreased in the poled state, for the tetragonal phase is in the paramagnetic state at room temperature.

The electric field induced a phase-change phenomenon that was, previously discussed in Chapter 4, Section 4.2.4, takes place, hence in a system with magnetic properties. Specifically, between a monoclinic phase with spin-canted antiferromagnetic ordering, and a tetragonal phase with T_N below room temperature. Therefore a distinctive magnetoelectric response must exist associated with the electric field induced phase changes. Indeed, composition *B* has been chemically designed to show a multiferroic MPB with enhanced weak ferromagnetism, and it is thus especially suited to test the actual existence of a phase-change magnetoelectric response. This has been unambiguously proved by the changes in the magnetism of a ceramic upon poling, which also indicate a partial monoclinic to tetragonal phase transformation. Accordingly, a reversible magnetization change can be expected during the electrical driving of a poled ceramic, associated with the reversible component of the electric field induced transformation of the monoclinic phase into the tetragonal one. Note that a significant fraction of the monoclinic phase is still present in the ceramic after poling.

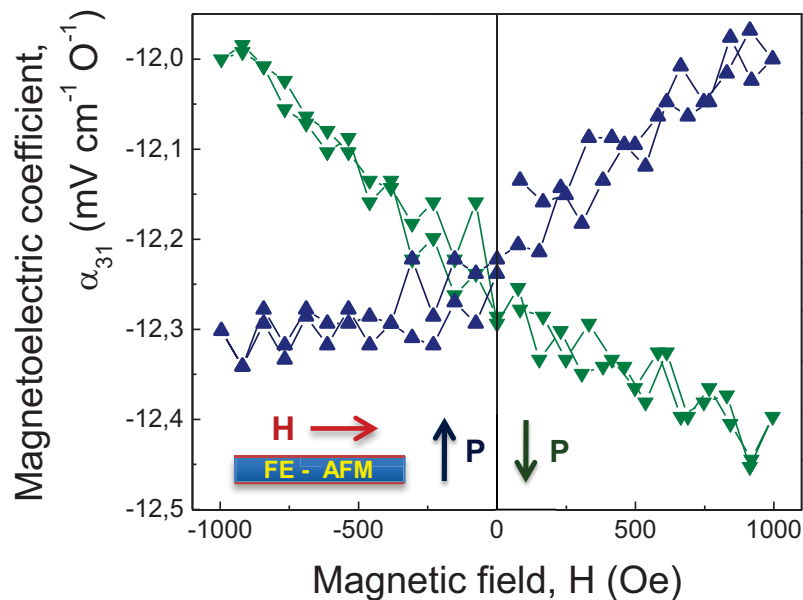


Figure 5.17: Magnetoelectric voltage coefficients (a_{31}) as a function of dc magnetic field for composition $\text{Bi}_{0.68}\text{Pb}_{0.32}\text{Fe}_{0.655}\text{Mn}_{0.025}\text{Ti}_{0.32}\text{O}_3$ (sample *B*), (open and closed symbols are for polarization pointing in antiparallel directions).

Furthermore, a linear magnetoelectric response has also been found, which must originate in the monoclinic component, for the tetragonal phase is paramagnetic at room temperature. A schematic drawing of the antiferromagnetic alignments of Fe^{3+} spins in the perovskite unit cell and the resulting ferromagnetic moment above and below the SRO transition is shown in the inset of Figure 5.14. The ordering is G-type in both cases, *i.e.*, the nearest-neighbour Fe^{3+} moments are aligned antiparallel to each other. The origin of the ferromagnetic moment is most probably due to magnetoelectric-coupling-induced spin-canting like that described for BiFeO_3 . The transition takes place between two non-collinear antiferromagnetic states,^{69,229} wherein the spins change their magnetic easy axis altogether from the xz plane to be confined along the y axis, whereas the ferromagnetic component undergoes a spin flop from the y direction to the xz plane on heating (*i.e.*, from G_{xz}, F_y to G_y, F_{xz} in Bertaut notation).²³⁰ This magnetic arrangement must be coupled with the spontaneous polarization like in BiFeO_3 ,²³⁵ such electric field induced polarization rotations allowed by symmetry drag the magnetic structure, and causes changes in the spin canting that are responsible of the observed magnetoelectric response. The magnetoelectric coefficient α_{31} of $\sim 0.5 \text{ mV}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{Oe}^{-1}$ obtained (see Figure 5.177) is comparable to best RT values reported for single phase materials based on different approaches such as $\text{Pb}(\text{Fe}, \text{M})_x(\text{Zr}, \text{Ti})_{(1-x)}\text{O}_3$ [$\text{M} = \text{Ta}, \text{Nb}$].²³⁶ Note that higher coefficients should be obtained by maximizing the percentage of monoclinic phase, yet a compromise must be reached if phase-change responses are also targeted.

5.5. Conclusions of the Chapter

The magnetic properties of powdered and ceramic samples belonging to the BiFeO₃–BiMnO₃–PbTiO₃ ternary system under study have been thoroughly described and also correlated with the perovskite structural characteristics. The strength of the magnetic interactions was investigated by recording the classical ZFC/FC cycles, along with isothermal magnetization measurements M(H). Again, properties are described separately for the three different regions according to the phases that they crystallize. The overall magnetic behavior differs widely from one region to another.

On the one hand, BiMnO₃–rich compositions exhibit paramagnetic behavior down to very low temperatures, for both mechanosynthesized powders and samples thermally treated with using either slow-cooling or quenching. Besides, the M/H ratio and then the strength of magnetic interactions at 2 K decrease significantly when Mn is substituted for Fe in *B*–sites. In the case of the mechanosynthesized nanocrystalline powders, ZFC curves exhibit a cusp-like feature with a divergence between the ZFC and FC curves below 10 K, which is nearly independent on composition, whereas FC ones steadily increases on cooling, which seems to indicate a superparamagnetic behavior. Although, M(H) curves display small remnant magnetization and coercive field, likely suggesting the presence of core-shell particles or an inhomogeneous size distribution. The overall magnetic behavior does not change significantly with thermal treatments for BiMnO₃–rich compositions, in spite of the different crystal structure obtained by using quenching (tetragonal *P4mm* phase) or slow cooling (orthorhombic *Pnma* phase). In both cases, ZFC curves exhibit a cusp-like feature, but FC ones display an almost constant M/H ratio below 10 K, which is more typical of systems undergoing spin-glass or cluster-glass-like transitions. To clarify this issue, the spin dynamic was studied by measuring the AC susceptibility at different frequencies and applying different criteria. Analyses point to classical spin-glass behavior for all compositions, in which magnetic frustration most be related with superexchange interactions between Mn ions, and pathways also involve nonmagnetic cations as Mn³⁺–O²⁻–Ti⁴⁺–O²⁻–Mn³⁺.

On the other hand, the magnetic behavior for both the mechanosynthesized and the thermally treated powders differs widely for the BiFeO₃–rich compositions. In the first

case, ZFC/FC curves display mainly an overall paramagnetic behavior with very low magnetization and without clear signals of superparamagnetism or spin-canting, though irreversibility between the ZFC and FC curves extends up to the maximum measuring temperature, and might also indicate the presence of magnetic ordering in a system of weakly interacting nanoparticles. The overall magnetic behavior changes drastically when the powders are crystallized with thermal treatments, for which the role of each polymorph coexisting at these MPB compositions on the magnetic behavior can be clearly stated. G-type antiferromagnetic spin configuration with Néel temperature above measuring range was found for the monoclinic *Cc* phase, for which a second magnetic anomaly in the susceptibility was identified as a spin reorientation transition between two non-collinear G-type antiferromagnetic states, wherein the canted-ferromagnetic component undergoes a spin flop, and below which the spin-canted component increases. This transition shifts below room temperature with increasing Mn content, and therewith the RT ferromagnetic component and likely magnetoelectricity vanishes. Contrary, the tetragonal polymorph also displays antiferromagnetism but with ordering temperature below room temperature, which quickly decreases and vanishes upon adding small amounts of Mn, whereas the orthorhombic one shows an overall paramagnetic behavior down to very low temperatures. Intermediate compositions display an overall magnetic behavior in between those for BiMnO₃-rich and BiFeO₃-rich regions, *i.e.*, transition from spin-glass towards canted-antiferromagnetic behavior by increasing Fe content. Results seem to indicate coexistence of magnetic orderings, most likely associated with separate magnetic interactions of the Mn and Fe sublattices. A schematic magnetic diagram is given to illustrate the overall magnetic features of the whole ternary system in the line of MPBs.

Finally, a novel perovskite oxide was chemically designed to show multiferroic MPB and thus RT magnetoelectric responses. A composition at the BiFeO₃-rich region was chosen, within the line of MPBs, for which the SRO transition takes place above room temperature and enhanced RT magnetization was achieved. A novel material concept was demonstrated, that is, the use of the electric-field induced phase-change phenomena in a system with well-differentiated RT magnetic orderings for the monoclinic and tetragonal polymorphs. Direct phase-change magnetoelectric effect was demonstrated in a single-phase material, reaching a magnetoelectric coefficient of $\sim 0.5 \text{ mV cm}^{-1} \text{ Oe}^{-1}$.

Furthermore, linear magnetoelectric response was also found, which likely originates in the monoclinic component by a mechanism of polarization rotation.

Chapter 6.

**Summary and General Features /
Resumen y Conclusiones Generales**

Chapter 6. Summary and General Features / Resumen y Conclusiones Generales

Summary and General Features

This thesis describes the research work entitled *Novel Multiferroic Magnetolectric Materials from the $Bi_{x+y}Pb_{1-x-y}Fe_xMn_yTi_{1-x-y}O_3$ Ternary System along the Line of Morphotropic Phase Boundaries*. It includes the synthesis of several compositions of the ternary system between the morphotropic phase boundaries (MPBs) of the edge members ($0.7BiFeO_3-0.3PbTiO_3$ and $0.4BiMnO_3-0.6PbTiO_3$), as well as the processing of dense ceramic materials, the structural characterization and their correlation with the functional multiferroic properties. Finally, a very promising material was designed to exhibit multiferroic features and room-temperature magnetoelectricity.

Mechanosynthesis was chosen as the synthesis method, that is: the synthesis by a mechanochemical route was demonstrated optimal for the preparation of nanocrystalline powders with perovskite-type structure by high-energy ball milling in a planetary mill. Nanopowders were also successfully used to prepare high-density ceramics without secondary phases of the whole compositions by hot-pressing at moderate temperatures. All compositions synthesized are liable to present phase coexistence, allowing a line of MPBs to be established, and materials were settled in different groups according to the phases that they exhibit and the multiferroic features. So that three different regions were differentiated: a $BiMnO_3$ -rich region, a $BiFeO_3$ -rich one and an intermediate one. The polymorphs stabilized at room temperature were demonstrated to depend on several parameters, such as: composition, crystal size as well as kinetics factors, that is, whether thermal treatments involve a quenching or a slow cooling from high temperature.

The $BiMnO_3$ -rich region

Structural characterization: High-resolution X-ray and neutron diffraction studies have clearly indicated distinctive polar/non-polar MPBs to exist at room temperature, that is, between ferroelectric tetragonal $P4mm$ and centrosymmetric orthorhombic $Pnma$ polymorphs. However, the polymorph stabilized by quenching is mainly the tetragonal

one, whereas the orthorhombic one prevails with slow cooling treatments. Tetragonality increases with increasing Fe content, while the tiny orthorhombic distortion seemingly does not differ so much with the incorporation of Fe. Studies of the phase evolution with temperature indicate the same sequence of phase transitions for all compositions in this region, that is: the tetragonal phase evolves towards an orthorhombic-like one and then to the high-temperature cubic phase, in materials with quenching; or directly from the orthorhombic to cubic phase, in materials with slow cooling.

Ferroelectric properties: As a general feature, samples exhibit high-conductivity in this compositional range (above $10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ at room temperature), associated with an electron-hopping mechanism by the presence of mixed valence states in both Fe and Mn cations (e.g., $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ and $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$), for which the onset of electronic conductivity was below room temperature. The complementary dielectric and DMA characterization allowed establishing the sequence of phase transitions, strongly dependent on the phases stabilized by the thermal treatments. For instance, samples with quenching exhibit large irreversibility of phase transitions, that is: on heating, from ferroelectric tetragonal to antiferroelectric orthorhombic-like and then to paraelectric cubic phase; whereas on cooling (or samples with slow cooling), the system evolves from the cubic directly towards the orthorhombic (*Pnma*) one at room temperature, but in a more gradual way. The origin of such irreversibility in the structural transitions and of the distinctive phase stability was correlated with the complex defect chemistry.

Magnetic properties: The overall magnetic behavior is paramagnetic down to very low temperatures, for both samples thermally treated with slow-cooling or quenching, in spite of the different crystal structure. The strength of the magnetic interactions at 2 K decreases significantly with the incorporation of Fe substituting Mn at *B*-sites. ZFC/FC curves indicate a typical behavior of systems undergoing spin-glass or cluster-glass-like transitions below 10 K, which is nearly independent of composition. Analyses of spin dynamics point to classical spin-glass behavior, in which magnetic frustration must be related with superexchange interactions between Mn ions, and pathways also involve nonmagnetic cations as $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Ti}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$.

Summarizing, the BiMnO_3 -rich compositions do not seem very suitable for novel applications that take advantage of their multiferroic character, by three main reasons: a

distinctive polar/non-polar character of the MPBs, the high-conductivity even at room temperature, and the overall paramagnetic behavior down to very low temperatures. So, room-temperature magnetoelectric coupling cannot be anticipated.

The BiFeO₃-rich region

Structural characterization: High-resolution X-ray and neutron diffraction studies have clearly indicated, in this case, ferroelectric MPBs to exist at room temperature, that is, between tetragonal *P4mm* and monoclinic *Cc* ferroelectric polymorphs, as confirmed by Rietveld refinements. The complete phase separation with thermal treatments is not feasible in this case, so materials always exhibit coexistence of polymorphs with either slow cooling or quenching treatments. Studies of the phase evolution with temperature suggest a “flat” MPB to exist, so that each polymorph transforms independently to the high-temperature cubic phase, and polymorphic phase transitions does not take place. The huge tetragonality exhibited for the 0.7BiFeO₃–0.3PbTiO₃ (*c/a* ~1.18), though still high for compositions close to this edge member, decreases with increasing Mn content, becoming 3 times lower (*c/a* ~1.06) for intermediate compositions.

Ferroelectric properties: RT conductivity decreased up to three orders of magnitude for compositions closer to the edge system, that is, below $10^{-9} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, which allowed dielectric and ferroelectric properties to be properly characterized. Functional properties were demonstrated to be dependent on the phases stabilized with the thermal treatments, but also with the reduction of the ceramic grain size from the micron- to the nano-scale. The significant thermal hysteresis at the ferroelectric transition was associated with a different sequence of polymorphic transitions on heating and cooling runs, likely from the tetragonal phase on heating and to the monoclinic one on cooling. Upon adding Mn, a linear decrease of the T_C with composition was found. Ferroelectric hysteresis loops were measured for several compositions, for which conductivity is not an issue. A key feature in all cases was the strong domain-wall clamping by the formation of complex dipolar defects that hinders polarization reversal. The apparent vanishing of polarization switching with increasing Mn content was confirmed to be a result of the enhancement of the *hardening* features of the material. The very low piezoelectric coefficients d_{33} of 40 to 60 pC·N⁻¹ indicates a strongly hindered domain wall mobility, and very low, if any, wall contributions to the material linear coefficients.

Magnetic properties: The overall magnetic behavior differs widely for samples with different thermal treatments, allowing establishing the type of magnetic interactions in each polymorph coexisting at these MPB compositions. G-type antiferromagnetic spin configuration with Néel temperature above 400 K was found for monoclinic *Cc* phase, for which a spin reorientation transition between two non-collinear antiferromagnetic states was also indicated, below which the canted-ferromagnetic component increases. This transition shifts below room temperature with increasing Mn content, and so the RT ferromagnetic component and likely magnetoelectricity vanishes. Contrary, the tetragonal polymorph displays antiferromagnetism but with ordering temperature below room temperature, which quickly decreases and vanishes upon adding small amounts of Mn.

Intermediate compositions display structures, ferroelectric and magnetic properties in between those for BiMnO₃-rich and BiFeO₃-rich regions, *i.e.*, phase coexistence of up to three polymorphs (tetragonal, monoclinic and orthorhombic) for a same composition; dielectric anomalies corresponding to phase transitions involving these ferroelectric or antiferroelectric polymorphs; and also an evolution from a spin-glass behavior towards a canting-antiferromagnetic one, for which coexistence of different magnetic orderings takes place, most likely associated with separate interactions of Mn and Fe sublattices.

Finally, most promising materials among BiFeO₃-rich compositions were identified, which exhibit multiferroic features at and above room temperature, and thus are highly suitable in the search of novel approaches to obtain RT magnetoelectricity. A novel perovskite oxide with nominal composition Bi_{0.68}Pb_{0.32}Fe_{0.655}Mn_{0.025}Ti_{0.32}O₃ is reported, chemically designed to show multiferroic MPB between polymorphs of *P4mm* and *Cc* symmetries. This material exhibits huge remnant polarization of 78 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, the largest value ever reported for ceramics to date, and coercive field of 5.4 $\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$, associated to phase-change phenomena between *Cc* and *P4mm* polymorphs at high electric fields. A promising material concept was then demonstrated, that is, to make use of this phase-change phenomena in a system with distinctive magnetic features. The novel perovskite here reported, not only shows the targeted phase-change phenomena, but also linear magnetoelectric effect reaching $\sim 0.5 \text{ mV cm}^{-1} \text{ Oe}^{-1}$, all at room temperature. This is a very promising new material approach, potentially capable of enabling the range of magnetoelectric technologies that are eagerly awaiting a suitable material.

Resumen y Conclusiones Generales

Esta tesis desarrolla el trabajo de investigación con el título *Nuevos Materiales Multiferroicos y Magnetoeléctricos Pertenecientes al Sistema Ternario $\text{Bi}_{x+y}\text{Pb}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Mn}_y\text{Ti}_{1-x-y}\text{O}_3$ en la Línea de Fronteras de Fases Morfotrópicas*. En ella se describe la síntesis de composiciones pertenecientes al sistema ternario BiFeO_3 – BiMnO_3 – PbTiO_3 en un rango de composiciones entre los respectivos MPBs de los sistemas binarios límites, correspondientes a los extremos del diagrama de fase ternario, con composición 0.7BiFeO_3 – 0.3PbTiO_3 y 0.4BiMnO_3 – 0.6PbTiO_3 ; así como el procesamiento de materiales cerámicos densos, la caracterización estructural y su correlación con las propiedades multiferroicas. Finalmente se llevó a cabo el diseño de un material muy prometedor, capaz de presentar propiedades multiferroicas y magnetoelectricidad a temperatura ambiente.

El método de síntesis utilizado fue la mecano-síntesis, esto es, la preparación de polvos nanocristalinos con estructura tipo perovskita por métodos mecanoquímicos mediante una molienda energética en un molino planetario, que resultó ser óptima. Los polvos nanocristalinos se utilizaron para la obtención de cerámicas mediante prensado en caliente a temperaturas moderadas, obteniéndose cerámicas con valores altos de densificación y sin fases secundarias para todo el rango de composiciones. Todas las composiciones sintetizadas tienen tendencia a la coexistencia de fases, lo que permitió establecer una línea de MPB y a clasificar los materiales atendiendo a las fases que presentaban y a sus propiedades multiferroicas. Por lo tanto, se pudieron diferenciar tres regiones: una región de composiciones ricas en BiMnO_3 , otra rica en BiFeO_3 y la región de composiciones intermedias. Se demostró que los polimorfos estabilizados a temperatura ambiente dependían de varios parámetros como: la composición, el tamaño de cristalita, además de factores cinéticos (si después de un tratamiento térmico se realizaba un enfriamiento rápido o lento desde alta temperatura).

La región rica en BiMnO_3

Caracterización estructural: Los estudios realizados utilizando la difracción de rayos-X de alta resolución y la difracción de neutrones indicaron claramente la presencia de MPB peculiar entre una fase polar y una no polar a temperatura ambiente,

puesto que hay una coexistencia entre un polimorfo ferroeléctrica tetragonal $P4mm$ y uno centrosimétrico ortorrómbico $Pmna$. Sin embargo, el polimorfo estabilizado mediante un enfriamiento rápido (quenching) es predominantemente tetragonal, mientras que el ortorrómbico se obtiene como mayoritario realizando un enfriamiento lento. La tetragonalidad aumenta con el incremento de la cantidad de Fe mientras que la pequeña distorsión ortorrómbica no difiere apreciablemente con la incorporación de Fe. Los estudios de la evolución de las fases con la temperatura indican la misma secuencia de transiciones para todas las composiciones en esta región: la fase tetragonal transita a una de simetría ortorrómbica y posteriormente esta transita a la fase cúbica de alta temperatura para los materiales con quenching, o directamente desde la fase ortorrómbica a la cúbica en los materiales con enfriamiento lento.

Propiedades ferroeléctricas: Como una característica general, los materiales presentan alta conductividad en todo el rango composicional (por encima de 10^{-6} $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ a temperatura ambiente), asociado a mecanismos de transferencia electrónica debidos a la presencia de estados de valencia mixtos tanto de los cationes de Fe como de Mn (p. ej., $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ and $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$), para los cuales el umbral de conductividad electrónica se sitúa por debajo de temperatura ambiente. La caracterización dieléctrica complementaria mediante DMA permitió establecer la secuencia de transiciones de fase, la cual depende de la fase estabilizada a temperatura ambiente. Las muestras con quenching presentaron irreversibilidad en las transiciones de fase, en el calentamiento la secuencia fue: desde una fase ferroeléctrica tetragonal a una antiferroeléctrica y de simetría ortorrómbica y luego a la fase paraeléctrica cúbica; mientras que en el enfriamiento (o en muestras con un enfriamiento lento) los materiales transitan directamente de la fase cúbica a la ortorrómbica $Pmna$ pero de manera más gradual. El origen de esta irreversibilidad en las transiciones estructurales y en particular de las fases estabilizadas se achacó a la química de defectos compleja de estos materiales.

Propiedades magnéticas: Tanto las muestras tratadas térmicamente y enfriadas lentamente como las muestras con quenching presentan un comportamiento global paramagnético hasta temperaturas muy bajas independientemente de la estructura. La fortaleza de las interacciones magnéticas a 2 K disminuye significativamente con la incorporación de Fe sustituyendo al Mn en los sitios B. Las curvas ZFC/FC indican un comportamiento del tipo vidrio de espín o *cluster-glass* por debajo de 10 K, el cual es

prácticamente independiente de la composición. Los análisis de la dinámica de espín indicaron un comportamiento del tipo vidrio de espín en el cual las interacciones magnéticas frustradas están relacionadas con interacciones de super-canje entre los cationes de Mn, en caminos donde se encuentran involucrados cationes no magnéticos como $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Ti}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$.

Resumiendo, las composiciones ricas en BiMnO_3 no parecen ser muy adecuadas para aplicaciones novedosas que se aprovechen del carácter multiferroico, por tres razones principales: el peculiar MPB entre una fase polar y una no polar, la alta conductividad incluso a temperatura ambiente, y el comportamiento paramagnético global hasta temperaturas muy bajas. Por lo tanto, no se prevé un acoplamiento magnetoeléctrico a temperatura ambiente para estas muestras.

La región rica en BiFeO_3

Caracterización estructural: Los estudios de difracción de rayos-X de alta resolución y la difracción de neutrones indicaron en este caso claramente la existencia de un MPB ferroeléctrico entre una fase tetragonal $P4mm$ y una monoclinica Cc a temperatura ambiente, confirmado con los refinamientos mediante el método Rietveld. Para estos materiales no es posible la completa separación de fases mediante tratamientos térmicos, por lo que en todos los casos se obtuvo coexistencia de polimorfos tanto con enfriamiento lento como con quenching. Los estudios de la evolución de las fases con la temperatura sugieren la existencia de un MPB “vertical”, donde no ocurren transiciones entre los polimorfos y por tanto, cada polimorfo se transforma de manera independientemente en la fase cúbica de alta temperatura. La alta tetragonalidad en el $0.7\text{BiFeO}_3-0.3\text{PbTiO}_3$ ($c/a \sim 1.18$), aunque muy alta en composiciones cercanas a esta composición límite, disminuye con la incorporación de Mn siendo tres veces menor ($c/a \sim 1.06$) para composiciones intermedias.

Caracterización ferroeléctrica: La conductividad a temperatura ambiente disminuyó tres órdenes de magnitud para composiciones cercanas a la composición límite del sistema binario, esto es por debajo de $10^{-9} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, lo que permitió llevar a cabo una adecuada caracterización dieléctrica y ferroeléctrica. Las propiedades obtenidas resultaron ser dependientes de las fases estabilizadas con los tratamientos térmicos

además de la reducción del tamaño de grano de la cerámica desde la escala micrométrica a la nano-escala. Se obtuvo una histéresis térmica significativa, asociada con la diferente secuencia de transiciones polimórficas en el calentamiento y en el enfriamiento, que parecen ser desde una fase tetragonal en el calentamiento y hacia una fase monoclinica en el enfriamiento. Se encontró una disminución lineal de la T_C con la composición al añadir Mn. Se midieron ciclos de histéresis ferroeléctricos para aquellas composiciones donde la conductividad no era un problema. Una característica común en todos los casos fue el fuerte anclaje de las paredes de dominio debida a la formación de defectos, complejos dipolares, que dificultó la conmutación de la polarización. La aparente imposibilidad de conmutación de la polarización con el aumento de contenido de Mn resultó ser debida al endurecimiento del material. Los bajos coeficientes piezoeléctricos obtenidos, d_{33} de 40 a 60 pC·N⁻¹ indican la movilidad impedida de las paredes de dominio, y una muy baja contribución (si hay alguna) de la pared de dominios a los coeficientes lineales de material.

Propiedades magnéticas: El comportamiento magnético global es diferente dependiendo de los tratamientos térmicos para estabilizar polimorfos con interacciones magnéticas distintas para cada uno en estas composiciones con MPB. La fase monoclinica Cc presenta un comportamiento antiferromagnético tipo G y una temperatura de Néel por encima de 400 K, además de una transición de reorientación de espín entre dos estados antiferromagnéticos no colineares, por debajo de la cual aumenta la componente de *canting* ferromagnético. Esta transición se mueve por debajo de la temperatura ambiente al incrementar la cantidad de Mn, por tanto desaparece con ello la componente ferromagnética y probablemente la magnetoelectricidad. Por otra parte, el polimorfo tetragonal presenta antiferromagnetismo con temperaturas de orden por debajo de temperatura ambiente, la cual disminuye y desaparece rápidamente al añadir pequeñas cantidades de Mn.

Composiciones intermedias presentan un comportamiento estructural, ferroeléctrico y magnético a mitad entre las composiciones ricas en BiMnO₃ y las ricas en BiFeO₃, esto significa que coexisten hasta tres polimorfos (monoclinico, tetragonal y ortorrómbico) para la misma composición; presentan anomalías dieléctricas que corresponden a transiciones de fase que implican a estos polimorfos ferroeléctricos y antiferroeléctricos; y además presentan una evolución de un comportamiento tipo vidrio

de espín hacia un comportamiento antiferromagnético cantedo, observándose una coexistencia de diferentes tipos de ordenes magnéticos que parece ser debida a las interacciones separadas de las subredes de Mn y de Fe.

Finalmente, las composiciones ricas BiFeO_3 se identificaron como las más prometedoras, ya que presentan propiedades multiferroicas a temperatura ambiente, por lo tanto son muy adecuadas en la búsqueda de nuevos enfoques para obtener magnetoelectricidad a temperatura ambiente. Un nuevo óxido tipo perovskita con composición nominal $\text{Bi}_{0.68}\text{Pb}_{0.32}\text{Fe}_{0.655}\text{Mn}_{0.025}\text{Ti}_{0.32}\text{O}_3$ fue diseñado para mostrar un MPB multiferroico entre polimorfos con simetrías $P4mm$ y Cc . El material presentó una enorme polarización remanente, de $78 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, el valor más alto encontrado hasta la fecha para una cerámica, con un campo coercitivo de $5.4 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$, que han sido asociados con un fenómeno de cambio de fase entre los polimorfos Cc y $P4mm$ bajo la aplicación de altos campos eléctricos. Este fenómeno tan prometedor se demostró mediante la caracterización magnética de las muestras polarizadas y sin polarizar. Además, el nuevo material con estructura tipo perovskita no sólo muestra los fenómenos de cambio de fase específicos, sino también un efecto magnetoeléctrico lineal alcanzando valores de $0.5 \text{ mV cm}^{-1} \text{ Oe}^{-1}$, todo ello a temperatura ambiente. Este nuevo material tan prometedor permite potencialmente su incorporación en las tecnologías magnetoeléctricas, que están a la espera de un material adecuado.

Epílogo

Este trabajo de tesis deja algunos temas abiertos relacionados tanto con la química como con la física de estado sólido, los cuales requerirán posteriores estudios en profundidad.

El estudio estructural completo del sistema ternario $\text{BiFeO}_3\text{--BiMnO}_3\text{--PbTiO}_3$ con fórmula general $\text{Bi}_{x+y}\text{Pb}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Mn}_y\text{Ti}_{1-x-y}\text{O}_3$, en la región entre las fronteras de fase morfotrópicas (MPBs) de los sistemas binarios correspondientes, en los extremos del diagrama, con composiciones $0.7\text{BiFeO}_3\text{--}0.3\text{PbTiO}_3$ and $0.4\text{BiMnO}_3\text{--}0.6\text{PbTiO}_3$; supone la necesidad de elucidar las diferentes transiciones de fase presentes con la temperatura, esto resulta importante a la vista de los resultados obtenidos en la caracterización dieléctrica, ferroeléctrica y mecano-elástica, así como en la caracterización magnética a temperaturas por debajo de la ambiente. En la presente tesis, se han realizado algunos estudios preliminares en composiciones seleccionadas con el fin de tener una idea de cuáles pueden ser estas estructuras. Sin embargo, se requiere un estudio más en profundidad mediante el análisis Rietveld de patrones de difracción a temperaturas tanto por encima como por debajo de ambiente. Con ello, se conseguiría correlacionar finalmente, todas las transiciones de fase obtenidas y correlacionarlas con las transiciones de fase obtenidas mediante diferentes técnicas. A pesar de esto, se intuye que en algunos casos la presencia de fases con distorsiones muy similares lo que complica el estudio e implicaría la implementación de técnicas locales a diferentes temperaturas.

Por otro lado, se ha comentado el rol importantísimo que ejerce la presencia de valencias mixtas en los compuestos sintetizados. Se ha planteado la hipótesis de que la presencia de $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ aparte de aumentar muchísimo la conductividad enmascarando sus propiedades ferroicas, quizás impide que estos compuestos adquieran una distorsión polar y por tanto puedan presentar propiedades ferroeléctricas. Además, de propiciar la interacción magnética de estos iones obteniéndose estados de vidrio de espín. Por ello, se plantea la necesidad de preparación de estos compuestos con una estequiometría controlada mediante otros métodos alternativos de síntesis y procesado, con el fin de evaluar y comparar sus propiedades. Además, para estas composiciones se han

planteado dos posibles hipótesis sobre el origen de la estabilización de las diferentes fases mediante un quenching y sería necesario validar dichas hipótesis o descartarlas.

Finalmente el descubrimiento de un material adecuado para presentar propiedades multiferroicas y magnetoelectricidad a temperatura ambiente supone un gran hito, pero que precisa su adaptación a un dispositivo para probar verdaderamente su capacidad como magnetoeléctrico, así como su eficiencia. El bajo coeficiente magnetoeléctrico lineal encontrado para el compuesto en comparación con composites magnetoeléctricos, hacen que sea necesaria su incorporación en heteroestructuras para formar parte de un dispositivo. Para ello, sería necesaria su síntesis en forma de lámina delgada y el estudio de propiedades en esa forma, así como la prueba de su eficiencia como sustituto del BiFeO_3 en una MeRAM como la que se ha descrito recientemente en la literatura. Además, harían falta estudios más en profundidad sobre la estructura magnética que presenta, pues en esta tesis se ha descrito en base a lo reportado en el MPB del $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$; así como un estudio del origen del fenómeno que da lugar al cambio de fase mediante la aplicación de un campo eléctrico. Además de la obtención de medidas de piezoelectricidad mediante técnicas locales debido a la necesidad de medirlo a la temperatura a la cual se polarizó la muestra.

Bibliography

- 1 H. Schmid, *Ferroelectrics* **1994**, 162, 317.
- 2 O. Auciello, J. F. Scott, R. Ramesh, *Phys. Today* **1998**, 51, 22.
- 3 B. B. van Aken, J. P. Rivera, H. Schmid, M. Fiebig, *Nature* **2007**, 449, 702.
- 4 H. Bea, M. Gajek, M. Bibes, A. Barthélémy, *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, 20, 434221.
- 5 V. E. Wood, A.E. Austin, *Int. J. Magn.* **1973**, 5, 303.
- 6 N. A. Hill, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 6694.
- 7 P. Curie, *J. Phys.* **1894**, 3, 393.
- 8 D. N. Astrov, *Sov. Phys. JETP* **1961**, 13, 729.
- 9 A. J. Freeman, H. Schmid, *Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals* **1975**, Gordon and Breach, London.
- 10 W. Eerenstein, N. D. Mathur, J. Scott, *Nature* **2006**, 44, 759.
- 11 S. Picozzi, C. Ederer, *Phys.: Condens. Matter* **2009**, 21, 303201.
- 12 J. B. Neaton, C. Ederer, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, *Phys. Rev. B* **2005**, 71, 014113.
- 13 D. Khomskii, *Physics* **2009**, 2, 20.
- 14 G. Catalan, J.F. Scott, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 2463.
- 15 A. A. Belik, S. Iikubo, K. Kodama, N. Igawa, S. Shamoto, E. Takayama-Muromachi, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 3765.
- 16 R.V. Shpanchenko, V.V. Chernaya, A. A. Tsirlin, P. S. Chizhov, D. E. Sklovsky, E. V. Antipov, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 3267.
- 17 C. J. Fennie, K. M. Rabe, *Phys Rev B* **2005**, 72, 100103(R).
- 18 N. Ikeda, H. Ohsumi, K. Ohwada, K. Ishii, T. Inami, K. Kakurai, Y. Murakami, K. Yoshii, S. Mori, Y. Horibe, H. Kitô, *Nature* **2005**, 436, 1136.
- 19 T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, Y. Tokura, *Nature* **2003**, 426, 55.
- 20 Y. J. Choi, H. T. Yi, S. Lee, Q. Huang, V. Kiryukhin, S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 100, 047601.

- 21 Y. Tokura, N. Kida, *Phil. Trans. R. Soc. A* **2011**, 369, 3679.
- 22 I. A. Sergienko, E. Dagotto, *Phys. Rev. B* **2006**, 73, 094434.
- 23 S. W. Cheong, M. Mostovoy, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 13.
- 24 C. A. F. Vaz, J. Hoffman, C. H. Ahn, R. Ramesh, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 2900.
- 25 L. L. Hench, J. K. West, *Principles of Electronic Ceramics* **1990**, Wiley, New York.
- 26 F. Jona, G. Shirane, *Ferroelectric crystals* **1962**, Ed. Pergamon, Nueva York:
- 27 G. H. Haertling, *J. Am. Ceram. Soc.* **1999**, 82, 797.
- 28 A. K. Tagantsev, K. Vaideeswaran, S. B. Vakhrushev, A. V. Filimonov, R.G. Burkovsky, A. Shaganov, D. Andronikova, A. I. Rudskoy, A. Q. R Baron, H. Uchiyama, D. Chernyshov, A. Bosak, Z. Ujma, K. Roleder, A. Majchrowski, J. H. Ko, N. Setter, *Nat. Commun.* **2013**, 4, 2229.
- 29 S. Hatscher, H. Schilder, H. Lueken, W. Urland, *Pure Appl. Chem.* **2005**, 77, 497.
- 30 C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* **2005**, fifth ed., Wiley, New York.
- 31 N.A. Hill, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2002**, 32, 1.
- 32 N. A. Spaldin, *Magnetic materials: fundamentals and applications* **2010** (2nd ed.), Cambridge University Press, Cambridge.
- 33 N. Read, *Phys. Rev. E* **2014**, 90, 032142.
- 34J. A. Mydosh, *Spin Glass: An Experimental Introduction* **1993**, Taylor & Francis, London.
- 35 J. W. Cai, C. Wang, B. G. Shen, J. G Zhao, W. S Zhan, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 71, 1727.
- 36 K. Uchino, *Ferroelectric Devices* **2003**, Marcel Dekker, Pennsylvania, USA.
- 37 J. F. Scott, *Science* **2007**, 315, 954.
- 38 J. I. Levine, *Magnetic Materials: Research, Technology and Applications* **2009**, Nova Publishers, Hauppauge, USA.
- 39 M. Gajek, M. Bibes, S. Fusil, K. Bouzehouane, J. Fontcuberta, A. Barthélémy, A. Fert, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 296.
- 40 J. G. Alzate, P. Khalili Amiri, P. Upadhyaya, S.S. Cherepov, J. Zhu, M. Lewis, R. Dorrance, J. A. Katine, J. Langer, K. Galatsis, D. Markovic, I. Krivorotov, K. L. Wang, *Tech. Dig. IEEE Int. Electron Devices Meet.* **2012**, 681.

- 41 J. T. Heron, J. L. Bosse, Q. He, Y. Gao, M. Trassin, L. Ye, J. D. Clarkson, C. Wang, Jian Liu, S. Salahuddin, D. C. Ralph, D. G. Schlom, J. Íñiguez, B. D. Huey, R. Ramesh, *Nature* **2014**; 516, 370.
- 42 M. Bibes, A. Barthélémy, *Nat. Mater.* **2008**, 7, 425.
- 43C. W Nan, M. I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, G. Srinivasan, *J. App. Phys.* **2008**, 103, 031101.
- 44 M. W. Davidson, G. F. Lofgren, *J. Geol. Educ.* **1991**, 39:403.
- 45A. S. Bhalla, R. Guo, R. Roy, *Mat. Res. Innovat.* **2000**, 4 3.
- 46 U. Müller, *Inorganic Structural Chemistry* **2007**, 2nd edn, Wiley, New York.
- 47 M.W. Lufaso, P.M. Woodward, *Acta Cryst.* **2001**, B57, 725.
- 48 R.H. Buttner, E.N. Maslen, *Acta Cryst. B* **1992**, 48, 644.
- 49 M. Johnsson, P. Lemmens, *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, 20, 264001.
- 50 K. M. Rabe, P. Ghosez, *First-principles studies of ferroelectric oxides, in Physics of Ferroelectrics: A Modern Perspective* **2007**, 105,117, Springer Verlag, Berlin.
- 51 P Fischer, M Polomska, I Sosnowska, M Szymanski, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1980**, 13, 1931.
- 52 H. Feng, F. Liu, *Chin.Phys. Lett.* **2008**, 25, 671.
- 53 H. Koizumi, N. Niizeki, T. Ikeda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1964**, 3, 495.
- 54 A. Castro, E. Vila, R. Jimenez, J. Hernandez-Velasco, T. Hungría, M. Algueró, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 541.
- 55 P. Baettig, R. Seshadri, N. A. Spaldin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 9854.
- 56 A. Castro, C. Correas, O. Peña, A. R. Landa-Cánovas, M. Algueró, H. Amorín, M. Dollé, E. Vila, T. Hungría, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 9928.
- 57 A. A. Belik, K. Kodama, N. Igawa, S. Shamoto, K. Kosuda, E. Takayama-Muromachi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 8137.
- 58 B. Noheda, D. E. Cox, *Phase Transitions* **2006**, 79, 5.
- 59 N. Zhang, H. Yokota, A. M. Glazer, Z. Ren, D. A. Keen, D. S. Keeble, P. A. ThomasZ.-G. Ye, *Nat. Commun.* **2014**, 5, 5231.
- 60 Y. Tokura, *Science* **2006**, 312, 1481.
- 61 C. Correas, T. Hungría, A. Castro, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 3125.

- 62 T. P. Comyn, S. P. McBride, A. J. Bell, *Mater. Lett.* **2004**, 58, 3844.
- 63 J. Yang, X. J. Meng, M. R. Shen, J. L. Sun, J. H. Chu, *J. Appl. Phys.* **2009**, 105, 094108.
- 64 V. Kothai, A. Senyshyn, R. Ranjan, *J. Appl. Phys.* **2013**, 114, 084102.
- 65 S. Bhattacharjee, D. Pandey, *J. Appl. Phys.* **2010**, 107, 124112.
- 66 D. I. Woodward, I. M. Reaney, R. E. Eitel, C. A. Randall, *J. Appl. Phys.* **2003**, 94, 3313.
- 67 S. Bhattacharjee, S. Tripathi, D. Pandey, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 91, 042903.
- 68 H. Amorín, C. Correas, P. Ramos, T. Hungría, A. Castro, M. Algueró, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, 101, 172908.
- 69 S. Bhattacharjee, A. Senyshyn, H. Fuess, D. Pandey, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2013**, 87, 054417.
- 70 T. Hungría, C. Correas, F. Houdellier, O. Peña, E. Vila, A. Castro, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 9075.
- 71 D. I. Woodward, I. M. Reaney, *J. Phys.: Condens. Matter* **2004**, 16, 8823.
- 72 H. Amorín, R. Jiménez, E. Vila, M. Dollé, A. Castro, M. Algueró, *Phase Transitions* **2013**, 86:7, 681.
- ⁷³ S. M. Selbach, T. Tybell, M. A. Einarsrud and T. Grande, *Chem. Mater.*, **2009**, 21, 5176.
- 74 M. Azuma, H. Kanda, A. A. Belik, Y. Shimakawa, M. J. Takano, *J. Magn. Magn. Mater.* **2007**, 310, 1177.
- 75 A. A. Belik, A. M. Abakumov, A. A. Tsirlin, J. Hadermann, J. Kim, G. Van Tendeloo, E. Takayama-Muromachi, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 4505.
- 76 P. Mandal, A. Sundaresan, C. N. R. Rao, A. Iyo, P. M. Shirage, Y. Tanaka, Ch. Simon, V. Pralong, O. I. Lebedev, V. Caignaert, B. Raveau, *Phys. Rev. B* **2010**, 82, 100416(R)
- 77 C. H. Hervoches, P. Lightfoot, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 3359.
- 78 M. Villegas, C. Moure, J. F. Fernández, P. Durán, *J. Mat. Sci.* **1996**, 31, 949.
- 79 F. Soares-Carvalho, P. Thomas, J. P. Mercurio, B. Frit, S. Parola, *J. Sol-Gel Technol.* **1997**, 8, 759.

- 80 J. A. Horn, S.C. Zhang, U. Selvaraj, G.L. Messing, S. Trolier-McKinstry, *J. Am. Ceram. Soc.* **1999**, 82, 921.
- 81 J. A. McLeod, Z. V. Pchelkina, L. D. Finkelstein, E. Z. Kurmaev, R.G. Wilks, A. Moewes, I. V. Solovyev, A. A. Belik, E. Takayama-Muromachi, *Phys. Rev. B* **2010**, 81, 144103.
- 82 J. S. Zhou, J. B. Goodenough, J. M. Gallardo-Amores, E. Moran, M. A. Alario-Franco, R. Caudillo, *Phys. Rev. B* **2006**, 74, 014422.
- 83 A. Castro, P. Millán, L. Pardo, B. Jiménez, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9 1313.
- 84 B. Jiménez, L. Pardo, A. Castro, P. Millán, R. Jiménez, M. Elaatmani, M.Oualla, *Ferroelectrics* **2000**, 241, 279.
- 85 E. Vila, J.M. Rojo, J.E. Iglesias, A. Castro, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 1732.
- 86 T. Hungría, H. Amorín, M. Algueró, A. Castro, *Scripta Mater.* **2011**, 64, 97.
- 87 V. Šepelák, A. Düvel, M. Wilkening, K. D. Becker, P. Heitjans; *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 7507.
- 88 J. Wang, J. M. Xue, D. M. Wan, B. K. Gan, *J. Solid. State Chem.* **2000**, 154, 321.
- 89 K. L. Da Silva, D. Menzel, A. Feldhoff, C. Kübel, M. Bruns, A. Paesano, J. Düvel, M. Wilkening, M. Ghafari, H. Hahn, F. J. Litterst, P. Heitjans, K. D. Becker, V. Šepelák, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 7209.
- 90 V. V. Boldyrev, K. Tkáčová, *J. Mater. Synth. Proces.* **2000**, 8, 121.
- 91 N. J. Welham, *Mat. Sci. Eng. A-Struct.* **1998**, 255, 81.
- 92 W. Ostwald, *Handbuch der Allgemeinen Chemie* **1919**. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, p.70.
- 93 A. D. McNaught, A. Wilkinson. Blackwell, *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology* **1997**, 2nd ed. (the "Gold Book"), Scientific Publications, Oxford.
- 94 A. Perejón, N. Murafa, P. E. Sánchez-Jiménez J. M. Criado, J. Subrt, M. J. Diáneza, L. A. Pérez-Maqueda, *J. Mater. Chem. C* **2013**, 1, 3551.
- 95 C. Suryanarayana, *Prog. Mater. Sci.* **2001**, 46, 1.
- 96 L. Takacs, J.S. McHenry, *J. Mater. Sci.* **2006**, 41, 5246.
- 97 L. B. Kong, T. S. Zhang, J. Ma, F. Boey, *Prog. Mater. Sci.* **2008**, 53, 207.
- 98 R. L. Coble, *J. Am. Ceram. Soc.* **1958**, 41, 55.

- 99 C. B. Carter, M. G. Norton, *Ceramic Materials: Science and Engineering* **2013**, 2nd ed Springer Science & Business Media, New York, USA.
- 100 T. Hungría, J. Galy, A. Castro, *Adv. Engin. Mater.* **2009**, 11, 615.
- 101 A. S. Rao, A. C. D. Chaklader, *J. Am. Ceram. Soc.* **1972**, 55, 596.
- 102 R. Chaim, M. Levin, A. Shlayer, E. Estournes, *Adv. Appl. Ceram.* **2008**, 107, 159.
- 103 M. Algueró, J. Ricote, T. Hungría, A. Castro, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 4982.
- 104 C. Correas, *Materiales multiferroicos con fórmula general $Bi_{x+y}Pb_{1-x-y}Fe_xMn_yTi_{1-x-y}O_3$ desde su síntesis y su nanoestructuración, hasta sus propiedades ferroicas*, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, **2014**.
- 105 T. Hungría, M. Algueró, A. B. Hungría, A. Castro, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 6205.
- 106 C. Correas, R. Jiménez, T. Hungría, H. Amorín, J. Ricote, E. Vila, M. Algueró, A. Castro, J. Galy, *Spark Plasma Sintering of Nanostructured Ceramic Materials with Potential Magnetoelectricity, in Innovative Processing and Manufacturing of Advanced Ceramics and Composites: Ceramic Transactions* **2010** (eds Z. A. Munir, T. Ohji, Y. Hotta and M. Singh), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA.
- 107 J. Galy, M. Dollé, T. Hungría, P. Rozier, J. P. Monchoux, *Solid State Sci.* **2008**, 10, 976.
- 108 Y.S. Ding, S.M. Dong, Z.R. Huang, D.L. Jiang, *Ceram. Int.* **2007**, 33 101.
- 109 V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, *Z. Kristallogr.* **2014**, 229, 345.
- 110 J. Laugier, B. Bochu, *CELREF V3 Program*, **2003**, Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble (France).
- 111 R. Waser, U. Bottger, S. Tiedke, *Polar Oxides: Properties, Characterization, and Imaging* **2005**, Weinheim: Wiley-VCH, Germany.
- 112 E. Wandersman, V. Dupuis, E. Dubois, R. Perzynski, S. Nakamae, E. Vincent, *Europhys. Lett.*, **2008**, 84, 37011.
- 113 T. P. Comyn, T. Stevenson, M. Al-Jawad, S. L. Turner, R. I. Smith, W. G. Marshall, A. J. Bell, R. Cywinski, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 93, 232901.
- 114 G. Shirane, R. Pepinsky, B. C. Frazer, *Acta Crystallogr.* **1956**, 9, 131.
- 115 T. Qi, I. Grinberg, A. M. Rappe, *Phys. Rev. B* **2010**, 82, 134113.
- 116 M. Yashima, K. Omoto, J. Chen, H. Kato, X. Xing, *Chem. Mater.*, **2011**, 23, 3135.
- 117 A. A. Belik, T. Kolodiaznyi, K. Kosudac, E. Takayama-Muromachia, *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 1593.

- 118 E. Montanari, G. Calestani, A. Migliori, M. Dapiaggi, F. Bolzoni, R. Cabassi, E. Gilioli, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 6457.
- 119 A. A. Belik, S. Iikubo, T. Yokosawa, K. Kodama, N. Igawa, S. Shamoto, M. Azuma, M. Takano, K. Kimoto, Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 971.
- 120 A. A. Belik, H. Yusa, N. Hirao, Y. Ohishi, E. Takayama-Muromachi, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 1000.
- 121 J. I. Langford, D. Louër, P. Scardic, *J. Appl. Cryst.* **2000**, 33, 964.
- 122 P. Granger, V.I. Parvulescu, S. Kaliaguine, W. Prellier. *Perovskites and Related Mixed Oxides: Concepts and Applications.* **2016**, Wiley-VCH Weinheim, Germany
- 123 P. W. Stephens, *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 281.
- 124 W. G. Ralph, *Wyckoff. Crystal structures, volume 2: Inorganic Compounds RX_n , $RnMX_2$, $RnMX_3$* **1964**, John Wiley & Sons, 2nd edition, New York.
- 125 J. Chen, X. R. Xing, G. R. Liu, J. H. Li, Y. T. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, 101914.
- 126 H. D. Megaw, C. N. W. Darlington, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1975**, A31, 161.
- 127 F. Uchikoba, K. Sawamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1993**, 32, 4258.
- 128 B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, *Phys. Rev. B* **2000**, 63, 014103.
- 129 R. E. Eitel, S. J. Zhang, T. R. ShROUT, C. A. Randall, I. Levin, *J. Appl. Phys.* **2004**, 96, 2828.
- 130 V. Esteve Cano, *El Método de Rietveld.* **2006**, Universitat Jaume I, Castelló de la Plana, España.
- 131 I. V. Golosovsky, S. B. Vakhrushev, J. L. García-Muñoz, M. Brunelli, W. M. Zhu, Z. G. Ye, V. Skumryev *J. Phys.: Condens. Matter* **2015**, 27, 046004.
- 132 B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, J. A. Gonzalo, L. E. Cross, and S. E. Park, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 74, 2059.
- 133 B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, S. E. Park, L. E. Cross, Z. Zhong, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 86, 3891.
- 134 B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, J. Gao, Z. G. Ye, *Phys. Rev. B* **2002**, 66, 054104.
- 135 H. Fu, R. E. Cohen, *Nature* **2000**, 403, 281.

-
- 136 H. Amorín, C. Correas, C. M. Fernández-Posada, O. Peña, A. Castro, M. Algueró, *J. Appl. Phys.* **2014**, 115, 104104.
- 137 D. Damjanovic, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* **2009**, 56, 1574.
- 138 T. Rojac, A. Bencan, B. Malic, G. Tutuncu, J. L. Jones, J. E. Daniels, D. Damjanovic, *J. Am. Ceram. Soc.* **2014**, 97, 1993.
- 139 S. K. Kurtz, F. M. A. Carpay, *J. Appl. Phys.* **1980**, 51, 5745.
- 140 A. Tagantsev, L. E. Cross, J. Fousek, in *Domains in ferroic crystals and thin films*, **2010**, Springer, New York, USA.
- 141 J. Ricote, R. W. Whatmore, D. J. Barber, *J. Phys.: Condens. Matter.* **2000**, 12, 323.
- 142 D. Kan, L. Pálová, V. Anbusathaiah, C. J. Cheng, S. Fujino, V. Nagarajan, K. M. Rabe, I. Takeuchi, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20, 1108.
- 143 A. Singh, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, D. Pandey, *Phys. Rev. B* **2012**, 85, 064116.
- 144 K. M. Rabe, *Antiferroelectricity in Oxides: A Reexamination, in Functional Metal Oxides: New Science and Novel Applications* (eds S. B. Ogale, T. V. Venkatesan and M. G. Blamire), **2013**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.
- 145 J. R. MacDonald, *Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems*, **1987**, Wiley Interscience Publication, New York,
- 146 A. Chen, Y. Zhi, L. E. Cross, *Phys. Rev. B* **2000**, 62, 228.
- 147 S. Kamba, D. Nuzhnyy, N. Savinov, J. Sebek, J. Petzelt, J. Prokleska, R. Haumont, J. Kreisel, *Phys. Rev. B* **2007**, 75, 024403.
- 148 P. Lunkenheimer, R. Fichtl, S. G. Ebbinghaus, A. Loidl, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2004**, 70, 172102.
- 149 C. Elissalde, J. Ravez, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 1957.
- 150 D. Viehland, *Phys. Rev. B* **1995**, 52, 778.
- 151 R. Jiménez, A. Castro, B. Jiménez, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83, 3350.
- 152 B. Jiménez, J. M. Vicente, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1998**, 31, 130.
- 153 E. K. H. Salje, S. A. Hayward, W. T. Lee, *Acta Cryst.* **2005**, A61, 3.
- 154 C. Wu, X. Wang, X. Yao, *Ceram. Int.* **2012**, 38S, S13.
- 155 A. A. Bokov, Z. G. Ye, *J. Mat. Sci.* **2006**, 41, 31.
- 156 H. Chiba, M. Kikuchi, K. Kusaba, Y. Muraoka, Y. Syono, *Solid State Comm.* **1996**, 99, 499.

- 157 J. van den Brink, D. I Khomskii, *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, 20 434217.
- 158 M. Li, M. J. Pietrowski, R. A. De Souza, H. Zhang, I.M. Reaney, S. N. Cook, J. A. Kilner D. C. Sinclair, *Nat. Mater.* **2014**, 13, 31.
- 159 N. A. Hill, K. M. Rabe, *Phys. Rev. B* 1999, 59, 8759
- 160 T. Atou, H. Chiba, K. Ohoyama, Y. Yamaguchi , Y. Syono, *J. Solid State Chem.* **1999**,145, 639.
- 161 J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, M. T. Casais, J. L. MacManusDriscoll, P. S. I. P. N. de Silva, L. F. Cohen, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 2139.
- 162 J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, M. T. Casais, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 917.
- 163 K. Oka, T. Koyama, T. Ozaaki, S. Mori, Y. Shimakawa, M. Azuma, *Angew. Chem.* **2012**, 51, 7977.
- 164 Q. M. Zhang, H. Wang, N. Kim, L. E. Cross, *J. Appl. Phys.* **1994**, 75, 454.
- 165 J. Kelly, M. Leonard, C. Tantigate, A. Safari, *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, 80, 957.
- 166 G. Xu, Z. Zhong, Y. Bing, Z. G. Ye, and G. Shirane, *Nature Mater.* **2006**, 5, 134.
- 167 S. A. T. Redfern, C. Wang, J. W. Hong, G. Catalan, J. F. Scott, *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, 20, 452205.
- 168 M. Algueró, R. Jiménez, H. Amorín, E. Vila and A. Castro, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, 98, 202904.
- 169 R. Katoch, C. D. Sekhar, V. Adyam, J. F. Scott, R. Gupta, A. Garg, *J. Phys.: Condens. Matter* **2016**, 28, 075901.
- 170 S. J. Clark, J. Robertson, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 94, 022902.
- 171 R. Schmidt, W. Eerenstein, T. Winiecki, F.D. Morrison, P.A. Midgley, *Phys. Rev. B* **2007**, 75, 245111.
- 172 M. D. Drahus, P. Jakes, E. Erdem, S. Schaab, J. Chen, M. Ozerov, S. Zvyagin, R.A. Eichel. *Phys. Rev. B* **2011**, 84, 064113.
- 173M. M. Hejazi, E.Taghaddos, A. Safari, *J. Mater. Sci.* **2013**, 48, 3511.
- 174 M. H. Frey, Z. Xu, P. Han, and D. A. Payne, *Ferroelectrics* 206, 337 1998.
- 175 H Amorín, R Jimenez, J Ricote, T Hungría, A Castro, M Algueró, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2010**, 43, 285401.
- 176 M. Algueró, H. Amorín, T. Hungría, J. Galy, A. Castro, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 94, 012902.

-
- 177 A. G. Zembilgotov, N. A. Pertsev, R. Waserc, *J. Appl. Phys.* **2005**, 97, 114315.
- 178 E. Buixaderas, V. Bovtun, M. Kempa, M. Savinov, D. Nuzhnyy, F. Kadlec, P. Vaněk, J. Petzelt, M. Eriksson, Z. Shen, *J. Appl. Phys.* **2010**, 107, 014111.
- 179 M. I. Morozov, D. Damjanovic. *J. Appl. Phys.* **2010**, 107, 034106.
- 180 F. A. Kröger, H. J. Vink “*Relations between the concentration of imperfections in crystalline solids*”, in *Solid State Physics: Advances in research and applications*, **1956**, Vol. 3, pp. 307–435 (Eds, F. Seitz and D. Turnbull), Academic Press Inc., New York.
- 181 D. Damjanovic, “*Hysteresis in Piezoelectric and Ferroelectric Materials*”; in *The Science of Hysteresis*, **2006** Vol. 3, pp. 337–465 (Eds. G. Bertotti and I. Mayergoyz), Academic Press, Oxford, U.K.
- 182 T. Leist, T. Granzow, W. Jo, J. Rödel, *J. Appl. Phys.* **2010**, 108, 014103.
- 183 D. Lebeugle, D. Colson, A. Forrget, M. Viret, *Appl. Phys. Lett.* **2007** 91, 022907.
- 184 C. Ederer, N. A. Spaldin, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 95, 257601.
- 185 J. X Zhang, Q. He, M. Trassin, W. Luo, D. Yi, M. D. Rossell, P. Yu, L. You, C. H. Wang, C. Y. Kuo, J. T. Heron, Z. Hu, R. J. Zeches, H. J. Lin, A. Tanaka, C. T. Chen, L. H. Tjeng, Y.-H. Chu, R. Ramesh, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, 107, 147602.
- 186 D. Damjanovic, C. Opin. *Solid State Mater. Sci.* **1998**, 3, 469.
- 187 L. Pardo, J. Ricote *Multifunctional Polycrystalline Ferroelectric Materials Processing and Properties Serie: 2011* Vol. 140, Springer Series in Materials Science, Springer Science & Business Media.
- 188 K. Carl, K. H. Hardtl, *Ferroelectrics* **1977**, 17, 473.
- 189 P. V. Lambeck, G. H. Jonker, *J. Phys. Chem. Solids* **1986**, 47, 453.
- 190 M. I. Morozov, D. Damjanovic, *J. Appl. Phys.* **2008**, 104, 034107.
- 191 L. Zhang , X. Ren, *Phys. Rev. B* **2006**, 73, 094121.
- 192 U. Robels, G. Arlt, *J. Appl. Phys.* **1993**, 73, 3454.
- 193 T. Atou, H. Chiba, K. Ohoyama, Y. Yamaguchi , Y. Syono, *J. Solid State Chem.* **1999**,145, 639.
- 194 M. Knobel, W. C. Nunes, L. M. Socolovsky, E. De Biasi, J. M. Vargas , J. C. Denardin, *J Nanosci. Nanotechnol.* **2008**, 8, 2836.
- 195 M. Bandyopadhyay, S. Dattagupta, *Phys. Rev. B*, **2006**, 74, 214410.

- 196 M. Suzuki, S. I. Fullem, I.S. Suzuki, L. Wang, C.J. Zhong, *Phys. Rev. B* **2009**, 79, 024418.
- 197 G. C. Papaefthymiou, *Nano Today* **2009**, 4, 438.
- 198 J. Lee, Y. Lee, J. K. Youn, H. B. Na, T. Yu, H. Kim, S.-M. Lee, Y.-M. Koo, J. H. Kwak, H. G. Park, H. N. Chang, M. Hwang, J.-G. Park, J. Kim, T. Hyeon, *Small* **2008**, 4, 143.
- 199 J. C. Nie, J. H. Wang, B. R. Zhao. *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, 192, L379.
- 200 N.T. Thuy, D.L. Minh, *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2012**, 380306.
- 201 B. Y. Zhao, Y. Sun, Y. Yue, X. Hu , M. Xia, *Electrochim. Acta* **2014**, 130, 66.
- 202 G. Dong, G. Tan, Y. Luo, W. Liu, A. Xia, H. Ren, *Appl. Surf. Sci.* **2014**, 305, 55.
- 203 L. Hai-Min, G. Hong-Li, L. Xue-Dong, L. Guo, X. Ding-Quan , Z. Jian-Guo, *J. Inorg. Mater.* **2011**, 26, 1053.
- 204 M. Suzuki, S.I. Fullem, I.S. Suzuki, *Phys. Rev. B* **2009**, 79, 024418.
- 205 V. Singh, M.S. Seehra, J. Bonevich, *J. Appl. Phys.* **2009**, 105, 07B518.
- 206 J. I. Gittleman, B. Abeles, S. Bozowski, *Phys. Rev. B* **1974**, 9, 3891.
- 207 D. E. Madsen, M.F. Hansen, S. Mørup, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2008**, 20, 345209.
- 208 C. A. M. Mulder, A. J. Van Duyneveldt, J. A. Mydosh, *Phys. Rev. B* **1981**, 23, 1384.
- 209 Y. T. Wang, H. Y. Bai, M. X. Pan, D. Q. Zhao, W. H. Wang, *Phys. Rev.* **2006**, B74, 064422.
- 210 J. L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc, *Adv. Chem. Phys.* **1997**, 98, 283.
- 211 G.F. Goya, V. Sagredo, *Phys. Rev. B* **2001**, 64, 235.
- 212 L. Néel, *Ann. Geophys.* **1949**, 5, 99.
- 213 N. A. Frey, M.H. Phan, H. Srikanth, S. Srinath, C. Wang, S. Sun, *J. Appl. Phys.* **2009**, 105, 07B502.
- 214 J. L. Tholence , R. Tournier, *J. Phys. Colloq.* **1974**, 35, C4-229.
- 215 S. Shtrikmana, E.P. Wohlfarth, *Phys. Lett. A* **1981**, 85(8,9), 470.
- 216 R. Pirc, R. Blinc *Phys. Rev. B* **2007**, 76, 020101R.

- 217 J. L Dormanni, L. Bessaist, D. Fiorani, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1988**, 21, 2015.
- 218 D. Fiorani, J. Tholence, J. L. Dormann, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1986**, 19, 5495.
- 219 K. Binderand, A. Young, *Rev. Mod. Phys.* **1986**, 58, 801.
- 220 N. Bontemps, J. Rajchenbach *Physica*, **1984**, LT17, 126B.
- 221 Y. Kobayashi, S. Murata, K. Asai, J. M. Tranquada, G. Shirane, , K. Kohn, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1999**, 68, 1011.
- 222 A. Abassi, N. Kallel, S. Kallel, O. Peña, *J. Supercond. Nov. Magn.* **2014**, 27, 2353.
- 223 B. C. Hauback, H. Fjellvag , N. Sakai, *J. Solid State Chem.* **1996**, 124, 43.
- 224 J.W. Cai, C.Wang, B. G. Shen, J. G. Zhao, W. S. Zhan, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 71, 1727.
- 225 A. K. Kundu, R. Ranjith, B. Kundys, N. Nguyen, V Caignaert, V Pralong, W. Prellier, B. Raveau, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 93, 052906.
- 226 K. H. Ahn, X. W. Wu, K. Liu, C. L. Chien, *Phys. Rev. B* **1996**, 54, 15299.
- 227 W. Tong, B. Zhang, S. Tan, Y. Zhang, *Phys. Rev. B* **2004**, 70, 014422.
- 228 W. M. Zhu, H. Y. Guo, Z. G. Ye, *Phys. Rev. B* **2008**, 78, 014401.
- 229 S. Bhattacharjee, A. Senyshyn, P. S. R. Krishna, H. Fuess, D.Pandey, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, 97, 262506.
- 230 E. F. Bertaut, *Acta Crystallogr. Sec. A* **1968**, 24, 217.
- 231 L. M. Levinson, M. Luban, S. Shtrikman, *Phys. Rev.* **1969**, 187, 715.
- 232 S.E. Park, T. R. Shroud, *J. Appl. Phys.* **1997**, 82, 1804.
- 233 T. P. Comyn, T. Stevenson, M. Al-Jawad, G. André, A. J. Bell , R. Cywinski, *J. Magn. Mater.* **2011**, 323, 2533.
- 234 V. A. Khomchenko, D. A. Kiselev, J. M. Vieira, Li Jian, A. L. Kholkin, A. M. L. Lopes, Y. G. Pogorelov, J. P. Araujo, M. Maglione *J. Appl. Phys.* **2008**, 103, 024105.
- 235 M. Tokunaga, M. Akaki, T. Ito, S. Miyahara, A. Miyake, H. Kuwahara , N. Furukawa, *Nat. Commun.* **2015**, 6, 5878.
- 236 D. A. Sanchez, N. Ortega, A. Kumar, G. Sreenivasulu, R.S. Katiyar, J. F. Scott, D. M. Evans, M. Arredondo-Arechavala, A. Schilling, J. M. Gregg, *J. Appl. Phys.* **2013**, 113, 074105.

ANEXOS

APPENDIX I

ANEXO II

ANEXO III

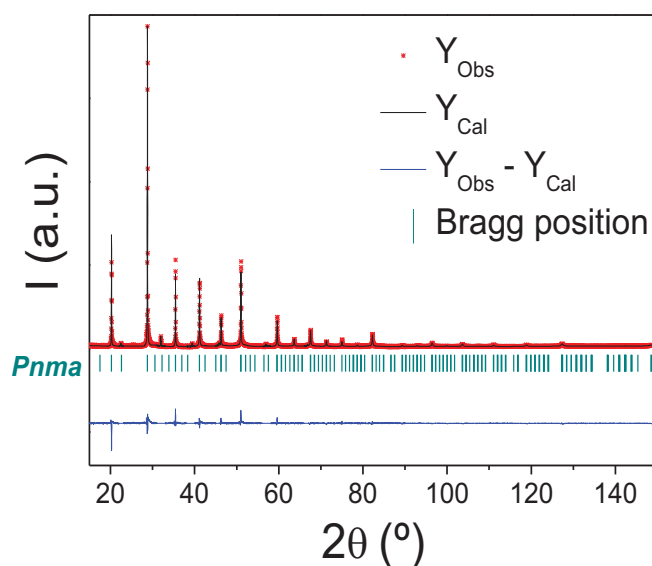
APPENDIX I

Rietveld analysis of compositions showed in Chapter 3.

Synthesis and Structural Characterization

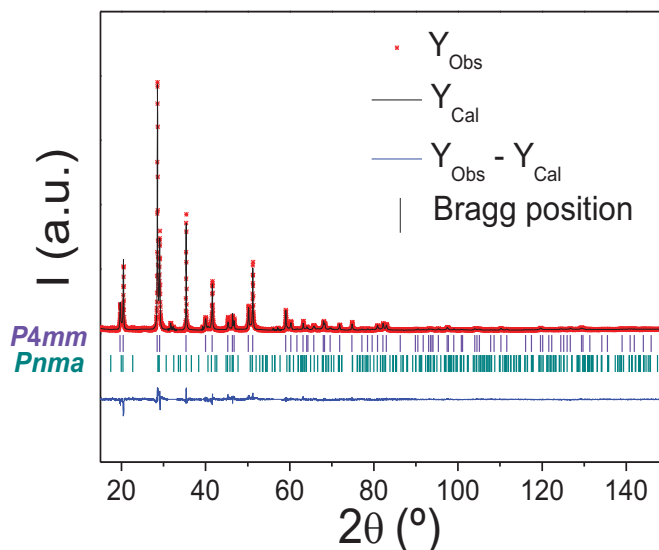
3.2.1 BiMnO_3 -rich region

I.1 High resolution X-ray diffraction pattern, refined structural parameters and agreement factors of $\text{Bi}_{0.4}\text{Pb}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ (composition *K*), thermally treated at 950 °C for 12 h and slowly cooled, using orthorhombic *Pnma* space group.



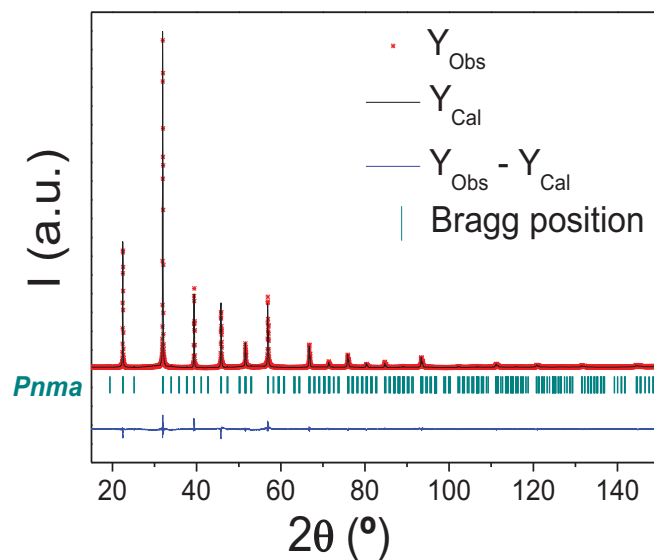
S.G.	<i>Pnma</i>			
	Bi/Pb	Mn/Ti	O1	O2
x	-0.0069	0	0.5050	0.2484
y	0.25	0	0.25	0.0025
z	0.0028	0.5	-0.0006	0.7515
$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$	2.65	0.47	1.50	1.50
Lattice Parameters	$a = 5.601(7) \text{ Å}$			
	$b = 7.915(5) \text{ Å}$			
	$c = 5.603(4) \text{ Å}$			
Statistical Parameters	$R_{\text{wp}} = 10.18; R_{\text{p}} = 8.93; R_{\text{exp}} = 6.65; R_{\text{Bragg}} = 9.28$			
	GOF = 1.53			

I.2. High resolution X-ray diffraction pattern, refined structural parameters and agreement factors of $\text{Bi}_{0.4}\text{Pb}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ (composition *K*), thermally treated at 950 °C for 12 h and quenched to room temperature in air, using coexistence of orthorhombic *Pnma* and tetragonal *P4mm* space groups.



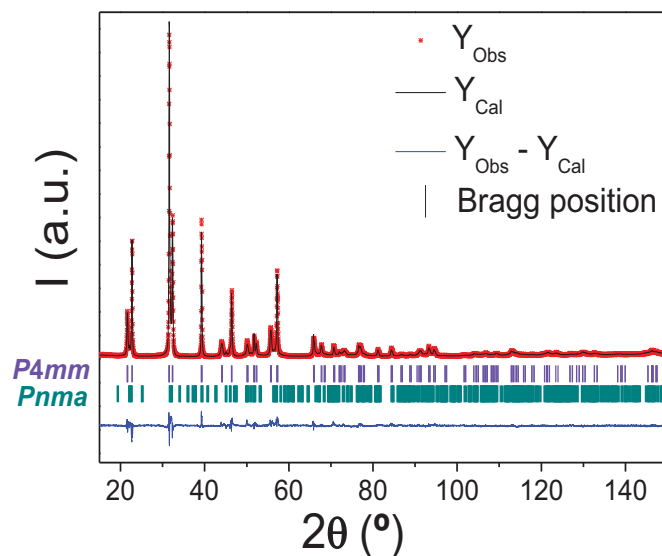
S.G.	<i>Pnma</i>				<i>P4mm</i>			
	Bi/Pb	Mn/Ti	O1	O2	Bi/Pb	Fe/Mn/Ti	O1	O2
x	-0.0069	0	0.5050	0.2484	0	0.5	0.5	0.5
y	0.25	0	0.25	0.0025	0	0.5	0	0.5
z	0.0028	0.5	-0.0006	0.7515	0.0014	0.4620	0.5650	0.0531
B_{eq}(Å²)	2.49	0.55	1.50	1.50	2.49	0.55	1.50	1.50
Lattice Parameters	<i>a</i> = 5.571(2) Å				<i>a</i> = 3.919(9) Å			
	<i>b</i> = 8.024(9) Å				<i>c</i> = 4.070(5) Å			
	<i>c</i> = 5.568(5) Å							
Statistical Parameters	R _{wp} = 10.14; R _p = 8.63; R _{exp} = 6.76; R _{Bragg} (<i>P4mm</i>) = 10.70; R _{Bragg} (<i>Pnma</i>) = 11.30							
	GOF = 1.50							
Phase fraction	0.75 (<i>P4mm</i>) / 0.25 (<i>Pnma</i>)							

I.3 High resolution X-ray diffraction pattern, refined structural parameters and agreement factors of $\text{Bi}_{0.47}\text{Pb}_{0.53}\text{Fe}_{0.17}\text{Mn}_{0.3}\text{Ti}_{0.53}\text{O}_3$ (composition I), thermally treated at 950 °C for 12 h and slowly cooled, using orthorhombic $Pnma$ space group.



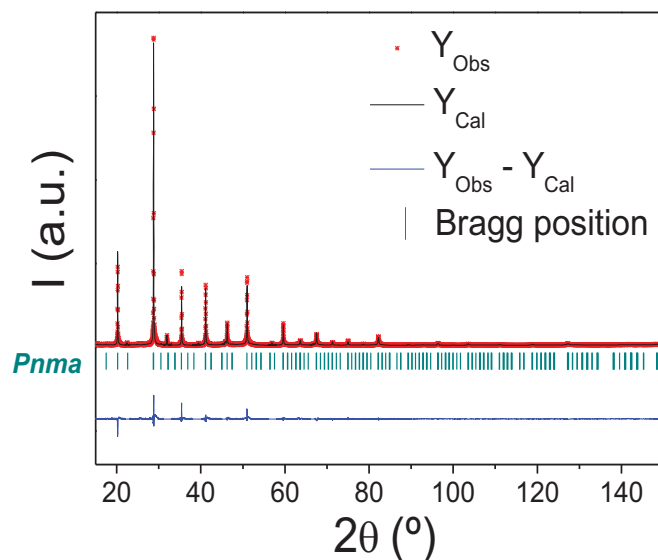
S.G.	$Pnma$			
	Bi/Pb	Fe/Mn/Ti	O1	O2
x	0.0089	0	0.5032	0.2255
y	0.25	0	0.25	-0.0171
z	-0.0027	0.5	0.0221	0.7586
$B_{eq}(\text{Å}^2)$	3.65	0.87	1.50	1.50
Lattice Parameters	$a = 5.602(9) \text{ Å}$			
	$b = 7.917(9) \text{ Å}$			
	$c = 5.604(5) \text{ Å}$			
Statistical Parameters	$R_{wp} = 13.12; R_p = 9.63; R_{exp} = 8.36; R_{bragg} = 6.88$			
	GOF = 1.57			

I.4. High resolution X-ray diffraction pattern, refined structural parameters and agreement factors of $\text{Bi}_{0.47}\text{Pb}_{0.53}\text{Fe}_{0.17}\text{Mn}_{0.3}\text{Ti}_{0.53}\text{O}_3$ (composition I), thermally treated at 950 °C for 12 h and quenched to room temperature in air, using coexistence of orthorhombic $Pnma$ and tetragonal $P4mm$ space groups.



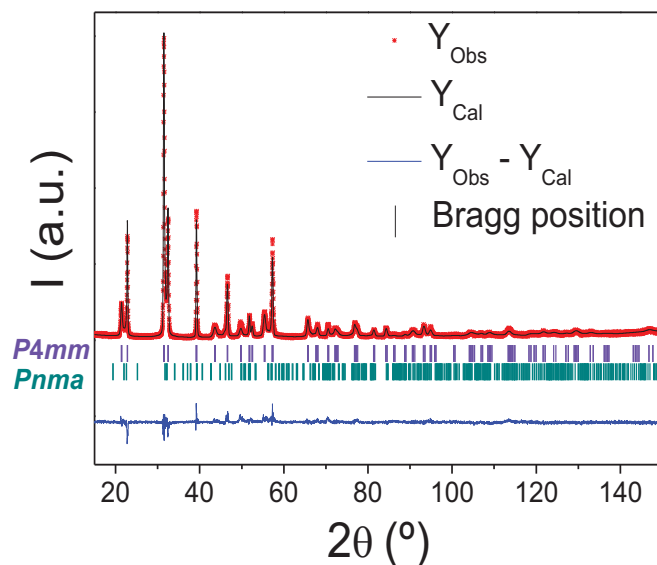
S.G.	<i>Pnma</i>				<i>P4mm</i>			
	Bi/Pb	Fe/Mn/Ti	O1	O2	Bi/Pb	Fe/Mn/Ti	O1	O2
x	0.0090	0	0.5032	0.2255	0	0.5	0.5	0.5
y	0.25	0	0.25	-0.0171	0	0.5	0	0.5
z	-0.0027	0.5	0.0221	0.7586	0.0014	0.4593	0.6030	0.0900
$B_{eq}(\text{Å}^2)$	3.65	0.87	1.50	1.50	2.75	0.78	1.50	1.50
Lattice Parameters	$a = 5.567(5) \text{ Å}$				$a = 3.910(8) \text{ Å}$			
	$b = 8.041(2) \text{ Å}$				$c = 4.110(9) \text{ Å}$			
	$c = 5.581(4) \text{ Å}$							
Statistical Parameters	$R_{wp} = 11.19; R_p = 8.73; R_{exp} = 5.89; R_{Bragg}(P4mm) = 10.53; R_{Bragg}(Pnma) = 14.95$							
	GOF = 1.90							
Phase fraction	0.85 (<i>P4mm</i>) / 0.15 (<i>Pnma</i>)							

I.5 High resolution X-ray diffraction pattern, refined structural parameters and agreement factors of $\text{Bi}_{0.55}\text{Pb}_{0.45}\text{Fe}_{0.35}\text{Mn}_{0.2}\text{Ti}_{0.45}\text{O}_3$ (composition *G*), thermally treated at 950 °C for 12 h and slowly cooled, using orthorhombic *Pnma* space group.



S.G.	<i>Pnma</i>			
	Bi/Pb	Mn/Ti	O1	O2
x	-0.0075	0	0.4985	0.2593
y	0.25	0	0.25	-0.0114
z	0.0009	0.5	0.0274	0.7970
$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$	3.82	1.18	1.50	1.50
Lattice Parameters	$a = 5.601(7) \text{ Å}$			
	$b = 7.915(5) \text{ Å}$			
	$c = 5.603(4) \text{ Å}$			
Statistical Parameters	$R_{\text{wp}} = 10.16; R_{\text{p}} = 8.93; R_{\text{exp}} = 6.77; R_{\text{Bragg}} = 7.50$			
	GOF = 1.50			

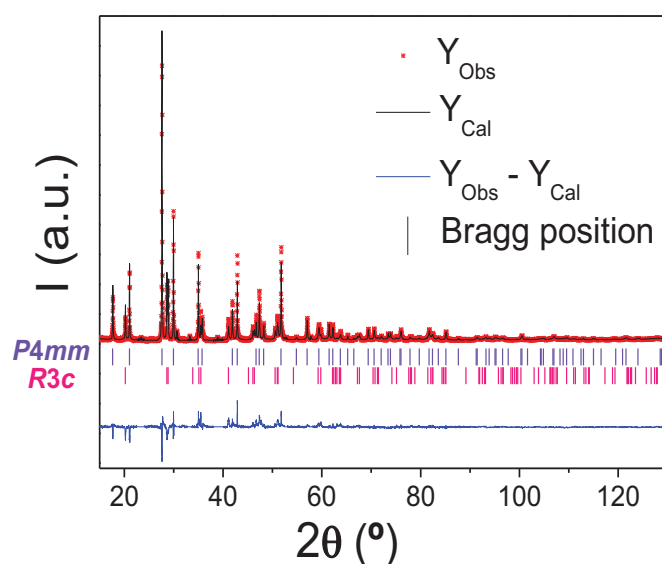
I.6 High resolution X-ray diffraction pattern, refined structural parameters and agreement factors of $\text{Bi}_{0.55}\text{Pb}_{0.45}\text{Fe}_{0.35}\text{Mn}_{0.2}\text{Ti}_{0.45}\text{O}_3$ (composition *G*), thermally treated at 950 °C for 12 h and quenched to room temperature in air, using coexistence of orthorhombic *Pnma* and tetragonal *P4mm* space groups.



S.G.	<i>Pnma</i>				<i>P4mm</i>			
	Bi/Pb	Fe/Mn/Ti	O1	O2	Bi/Pb	Fe/Mn/Ti	O1	O2
x	-0.0075	0	0.4985	0.2593	0	0.5	0.5	0.5
y	0.25	0	0.25	-0.0115	0	0.5	0	0.5
z	0.0009	0.5	0.0274	0.7970	0.0014	0.4620	0.5650	0.0531
$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$	2.03	0.31	1.50	1.50	2.03	0.31	1.50	1.50
Lattice Parameters	$a = 5.572(9) \text{ Å}$				$a = 3.898(9) \text{ Å}$			
	$b = 8.080(2) \text{ Å}$				$c = 4.149(2) \text{ Å}$			
	$c = 5.559(6) \text{ Å}$							
Statistical Parameters	$R_{\text{wp}} = 13.31; R_{\text{p}} = 10.32; R_{\text{exp}} = 9.50; R_{\text{Bragg}}(P4mm) = 15.13; R_{\text{Bragg}}(Pnma) = 12.86$							
	GOF = 1.40							
Phase fraction	$0.75 (P4mm) / 0.25 (Pnma)$							

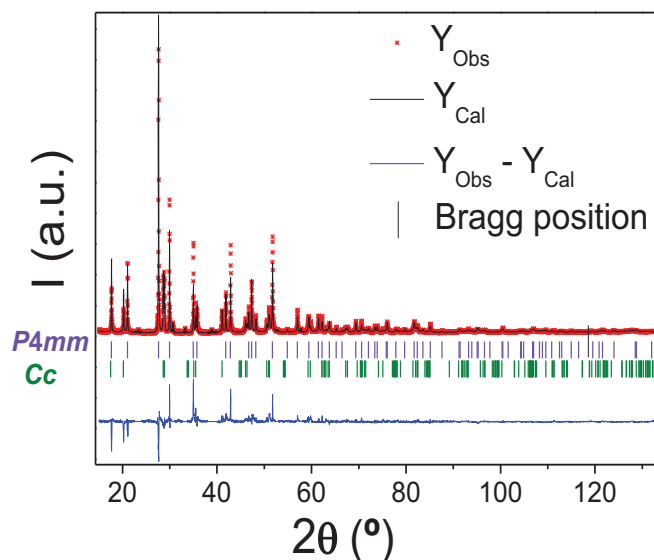
3.3.1 BiFeO_3 -rich region

I.7 High resolution X-ray diffraction pattern, refined structural parameters and agreement factors of $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ (composition A), thermally treated at 950 °C for 12 h and quenched to room temperature in air, using coexistence of rhombohedral $R3c$ and tetragonal $P4mm$ space groups.



S.G.	$R3c$			$P4mm$			
	Bi/Pb	Fe/ Ti	O1	Bi/Pb	Fe/ Ti	O1	O2
x	0	0	0.0751	0	0.5	0.5	0.5
y	0	0	0.2758	0	0.5	0	0.5
z	0.3293	0.0963	0.0833	0	0.5530	0.6338	0.2175
$B_{eq}(\text{Å}^2)$	1.16	0.01	1.50	$B_{11}=1.15$ $B_{33}=1.94$	$B_{11}=0.01$ $B_{33}=1.60$	1.50	1.50
Lattice Parameters	$a = 5.585(4) \text{ Å}$ $c = 13.843(5) \text{ Å}$			$a = 3.808(9) \text{ Å}$ $c = 4.530(9) \text{ Å}$			
Statistical Parameters	$R_{wp} = 14.18$; $R_p = 12.62$; $R_{exp} = 6.69$; $R_{Bragg}(P4mm) = 23.92$; $R_{Bragg}(R3c) = 19.64$ GOF = 2.12						
Phase fraction	0.75 ($P4mm$) / 0.25 ($R3c$)						

I.8 High resolution X-ray diffraction pattern, refined structural parameters and agreement factors of $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ (composition *A*), thermally treated at 950 °C for 12 h and quenched to room temperature in air, using coexistence of monoclinic *Cc* and tetragonal *P4mm* space groups.



S.G.	<i>Cc</i>					<i>P4mm</i>			
	Bi/Pb	Fe/ Ti	O1	O2	O3	Bi/Pb	Fe/ Ti	O1	O2
x	0	0.2710	-0.0141	0.3357	0.2997	0	0.5	0.5	0.5
y	0.25	0.2510	0.25	0.4544	0.0621	0	0.5	0	0.5
z	0	0.7260	0.5690	0.0602	-0.0398	0	0.5575	0.6580	0.1970
$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$	1.12	0.40	1.50	1.50	1.50	$B_{11}=1.12$ $B_{33}=1.12$	$B_{11}=0.43$ $B_{33}=0.43$	1.50	1.50
Lattice Parameters	$a = 9.783(4) \text{ Å}; b = 5.583(2) \text{ Å}$					$a = 3.809(1) \text{ Å}$			
	$c = 5.625(4) \text{ Å}; \beta = 125.74(3)^\circ$					$c = 4.531(2) \text{ Å}$			
Statistical Parameters	$R_{\text{wp}} = 15.07; R_{\text{p}} = 13.25; R_{\text{exp}} = 6.70; R_{\text{Bragg}}(Cc) = 23.56; R_{\text{Bragg}}(P4mm) = 23.33$								
	GOF = 2.25								
Phase fraction	0.73 (<i>Cc</i>) / 0.27 (<i>P4mm</i>)								

Neutron diffraction studies of $0.7\text{BiFeO}_3\text{-}0.3\text{PbTiO}_3$ (composition *A*), show magnetic behavior at room temperature, in agreement with previous reported results with phase coexistence (see I.9 and I.10). However, this composition in certain conditions (7g of composition thermally treated at 950°C for 12 h and quenched to room temperature), results in full tetragonal phase. The tetragonal phase at the MPB of the binary system $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ is reported to be antiferromagnetic with Néel temperature around 200 K then, no magnetic properties are anticipated at room temperature.* Therefore, neutron diffraction pattern only show the nuclear structure of the material, allowing a more consistent result for atomic positions and lattice parameters than those obtained by the XRD pattern. The small amount of rhombohedral/monoclinic phase necessary to add for the refinement is not enough to elucidate the correct space group. However, good statistical parameters are obtained from the refinement.

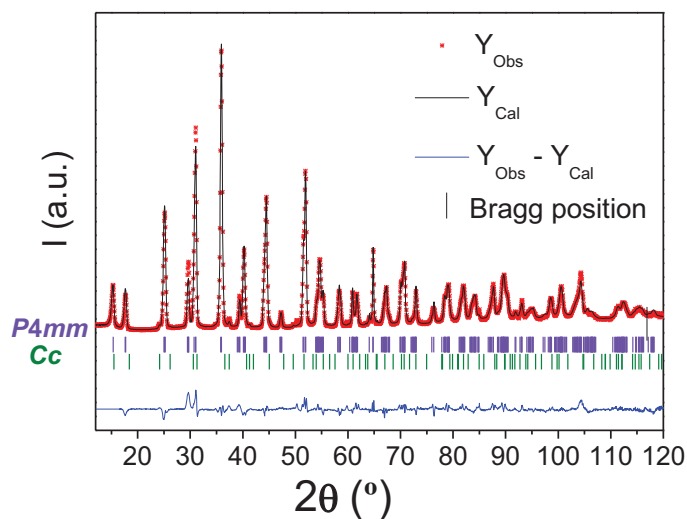
On the other hand, composition *A* under different conditions (1g of composition thermally treated at 950°C for 12 h and quenched to room temperature) exhibits full pseudo-rhombohedral phase. This phase at the MPB of the binary system $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ is reported to be canted-antiferromagnetic with Néel temperature around 473 K.† On consequence, magnetic peaks are obtained in the neutron diffraction pattern (see I.10) and those are superposed on the nuclear peaks. This fact makes difficult the elucidation of the nuclear structure without considering the magnetic structure.

Note that according to the conclusions extracted in this thesis work the pseudo-rhombohedral phase was considered as monoclinic for both fitting in I.9 and I.10.

* T .P. Comyn, S.P. McBride, A.J. Bell, *Mater. Lett.* **2004**, 58, 3844.

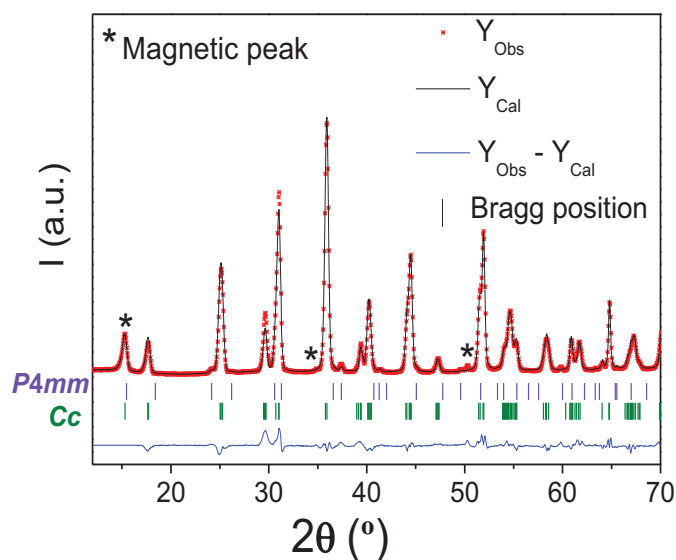
† S. Bhattacharjee, A. Senyshyn, H. Fuess, D. Pandey, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2013**, 87, 054417.

I.9 Neutron diffraction pattern, refined structural parameters and agreement factors of 7 g of $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ (composition *A*), thermally treated at 950 °C for 12 h and quenched to room temperature in air, using coexistence of monoclinic *Cc* and tetragonal *P4mm* space groups.



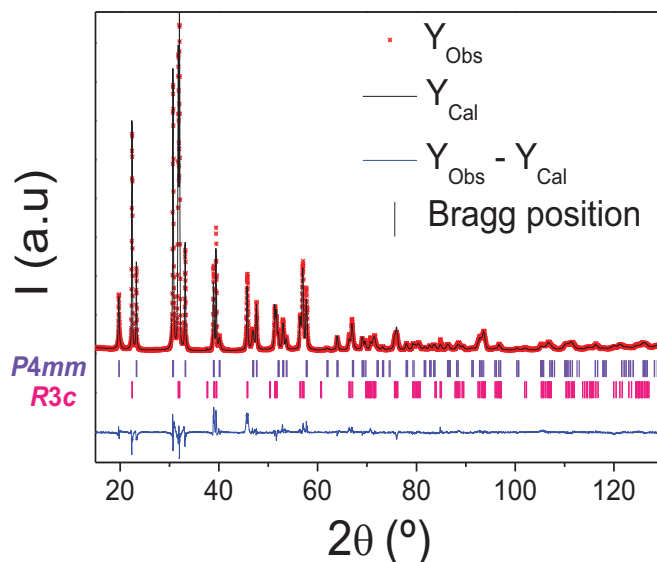
S.G.	<i>Cc</i>					<i>P4mm</i>			
	Bi/Pb	Fe/ Ti	O1	O2	O3	Bi/Pb	Fe/ Ti	O1	O2
x	0	0.2720	-0.016	0.3370	0.2997	0	0.5	0.5	0.5
y	0.25	0.2127	0.25	0.5200	0.0621	0	0.5	0	0.5
z	0	0.7530	0.452 2	0.0738	-0.0398	0	0.5575	0.6580	0.1970
$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$	1.54	2.72	1.20	1.50	0.57	2.04	$B_{11}=0.40$ $B_{33}=1.15$	$B_{11}=1.15$ $B_{22}=0.04$ $B_{33}=2.23$	$B_{11}=2.95$ $B_{33}=2.15$
Lattice Parameters	$a = 9.684(0) \text{ Å}; b = 5.581(7) \text{ Å}$					$a = 3.812(8) \text{ Å}$			
	$c = 55.643(8) \text{ Å}; \beta = 124.89(7)^\circ$					$c = 4.537(3) \text{ Å}$			
Statistical Parameters	$R_{\text{wp}} = 3.56; R_{\text{p}} = 2.83; R_{\text{exp}} = 1.40; R_{\text{Bragg}}(Cc) = -; R_{\text{Bragg}}(P4mm) = 6.33$								
	GOF = 2.54								
Phase fraction	0.05 (<i>Cc</i>) / 0.95 (<i>P4mm</i>)								

I.10 Neutron diffraction pattern and agreement factors of 1 g of $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ (composition *A*), thermally treated at 950 °C for 12 h and quenched to room temperature in air, using coexistence of monoclinic *Cc* and tetragonal *P4mm* space groups.



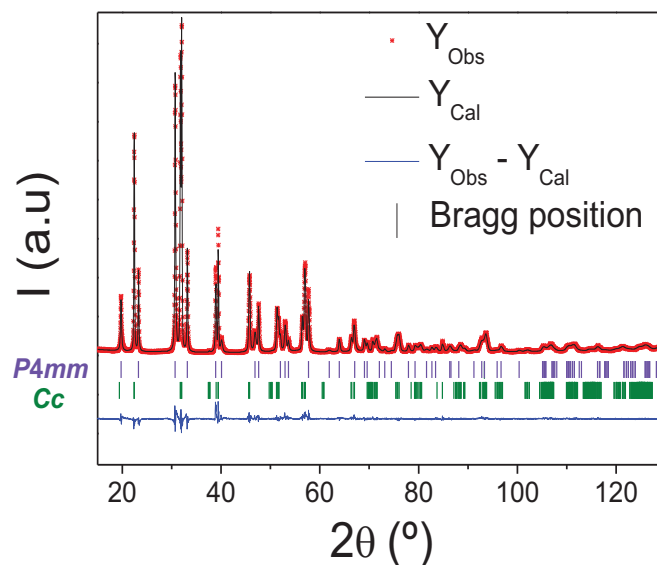
S.G.	<i>Cc</i>	<i>P4mm</i>
Statistical Parameters	$R_{\text{wp}} = 5.78$; $R_{\text{p}} = 4.30$; $R_{\text{exp}} = 1.33$; $R_{\text{Bragg}}(\textit{Cc}) = 8.22$; $R_{\text{Bragg}}(\textit{P4mm}) = -$ GOF = 4.35	
Phase fraction	0.98 (<i>Cc</i>) / 0.01 (<i>P4mm</i>)	

I.11 High resolution X-ray diffraction pattern, refined structural parameters and agreement factors of $\text{Bi}_{0.68}\text{Pb}_{0.32}\text{Fe}_{0.64}\text{Mn}_{0.04}\text{Ti}_{0.32}\text{O}_3$ (composition *B*), thermally treated at 950 °C for 12 h and quenched to room temperature in air, using coexistence of rhombohedral *R3c* and tetragonal *P4mm* space groups.



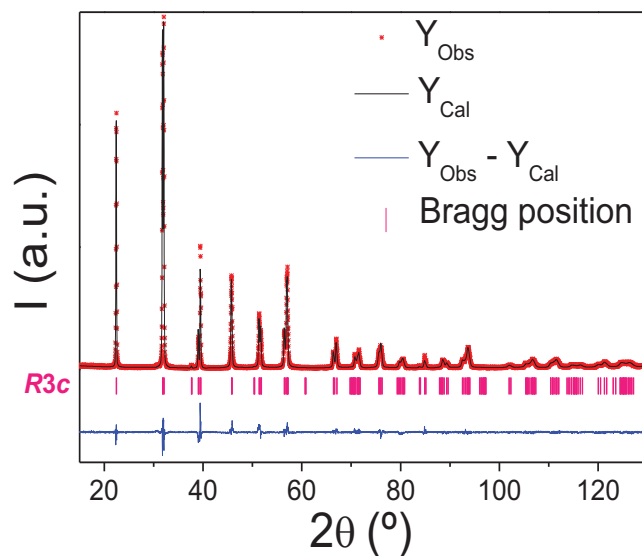
S.G.	<i>R3c</i>			<i>P4mm</i>			
	Bi/Pb	Fe/Mn/Ti	O1	Bi/Pb	Fe/Mn/Ti	O1	O2
x	0	0	0.2066	0	0.5	0.5	0.5
y	0	0	0.3388	0	0.5	0	0.5
z	0.3292	0.0894	0.0833	0	0.5703	0.6558	0.1689
$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$	$B_{11} = B_{22} =$ 1.14	$B_{11} = B_{22} =$ 0.01	1.50	$B_{11} = B_{22} =$ 2.22	$B_{11} = B_{22} =$ 0.90	1.50	1.50
	$B_{33} = 0.78$	$B_{33} = 0.75$		$B_{33} = 1.48$	$B_{33} = 2.24$		
	$B_{12} = 0.57$	$B_{12} = 0.01$					
Lattice Parameters	$a = 5.588(3) \text{ Å}$ $c = 13.843(8) \text{ Å}$			$a = 3.818(5) \text{ Å}$ $c = 4.494(3) \text{ Å}$			
Statistical Parameters	$R_{\text{wp}} = 10.86$; $R_{\text{p}} = 7.97$; $R_{\text{exp}} = 3.80$; $R_{\text{Bragg}}(R3c) = 10.31$; $R_{\text{Bragg}}(P4mm) = 8.84$ GOF = 2.86						
Phase fraction	0.54 (<i>R3c</i>) / 0.46 (<i>P4mm</i>)						

I.12 High resolution X-ray diffraction pattern, refined structural parameters and agreement factors of $\text{Bi}_{0.68}\text{Pb}_{0.32}\text{Fe}_{0.64}\text{Mn}_{0.04}\text{Ti}_{0.32}\text{O}_3$ (composition *B*), thermally treated at 950 °C for 12 h and quenched to room temperature in air, using coexistence of monoclinic *Cc* and tetragonal *P4mm* space groups.



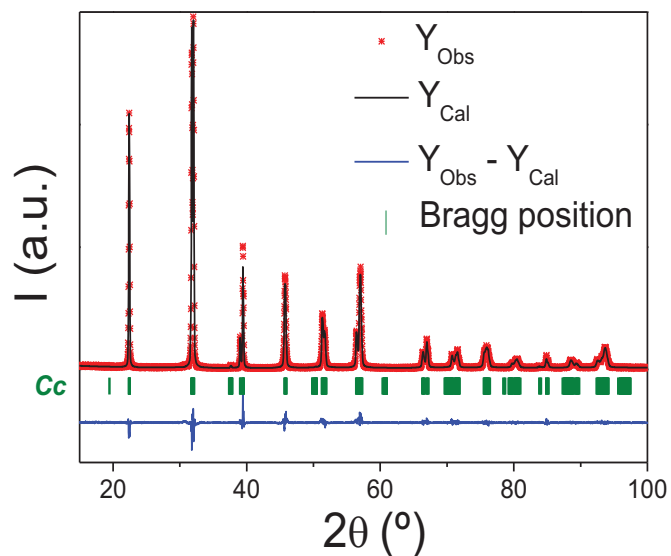
S.G.	<i>Cc</i>					<i>P4mm</i>			
	Bi/Pb	Fe/Mn/ Ti	O1	O2	O3	Bi/Pb	Fe/ Mn/ Ti	O1	O2
x	0	0.2752	0.0469	0.3201	0.2856	0	0.5	0.5	0.5
y	0.25	0.2539	0.2720	0.4584	-0.0137	0	0.5	0	0.5
z	0	0.7310	0.4623	0.0347	-0.0508	0	0.5530	0.6833	0.1680
$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$	1.39	0.01	1.50	1.50	1.50	2.04	0.76	1.50	1.50
Lattice	$a = 9.791(4) \text{ Å}; b = 5.582(9) \text{ Å}$					$a = 3.818(8) \text{ Å}$			
Parameters	$c = 5.624(0) \text{ Å}; \beta = 125.69(0)^\circ$					$c = 4.494(6) \text{ Å}$			
Statistical	$R_{\text{wp}} = 8.29; R_{\text{p}} = 6.15; R_{\text{exp}} = 3.79; R_{\text{Bragg}}(\text{Cc}) = 4.84; R_{\text{Bragg}}(\text{P4mm}) = 7.61$								
Parameters	GOF = 2.19								
Phase fraction	0.56 (<i>Cc</i>) / 0.44 (<i>P4mm</i>)								

I.13 High resolution X-ray diffraction pattern, refined structural parameters and agreement factors of $\text{Bi}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.05}\text{Ti}_{0.32}\text{O}_3$ (composition *URI*), thermally treated at 950 °C for 12 h and quenched to room temperature in air, using rhombohedral *R3c* space group.



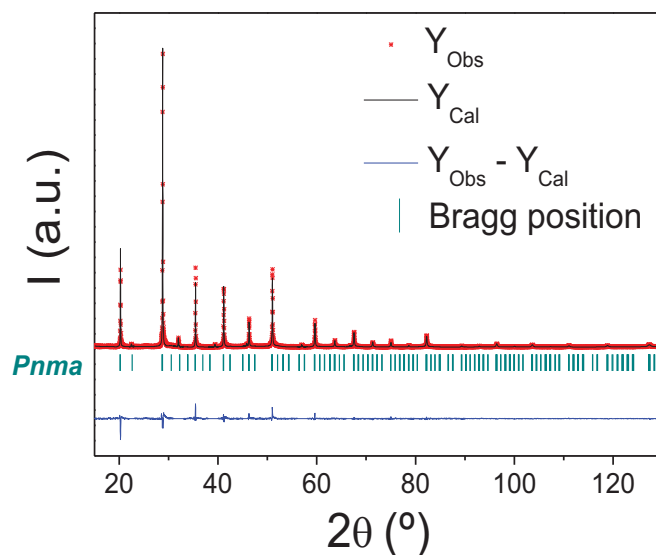
S. G.:		<i>R3c</i>	
	Bi/Pb	Fe/Mn/Ti	O1
x	0	0	0.1254
y	0	0	0.3517
z	0.2848	0.0581	0.0833
$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$	0.71	0.01	1.50
Lattice	$a = 9.763(4) \text{ Å}; b = 5.589(3) \text{ Å}$		
Parameters	$c = 5.634(7) \text{ Å}; \beta = 125.85(8)^\circ$		
Statistical	$R_{\text{wp}} = 12.12; R_{\text{p}} = 8.97; R_{\text{exp}} = 9.18; R_{\text{Bragg}} = 6.06$		
Parameters	GOF = 1.32		

I.14 High resolution X-ray diffraction pattern, refined structural parameters and agreement factors of $\text{Bi}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.05}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$ (composition *URI*), thermally treated at 950 °C for 12 h and quenched to room temperature in air, using monoclinic *Cc* space group.



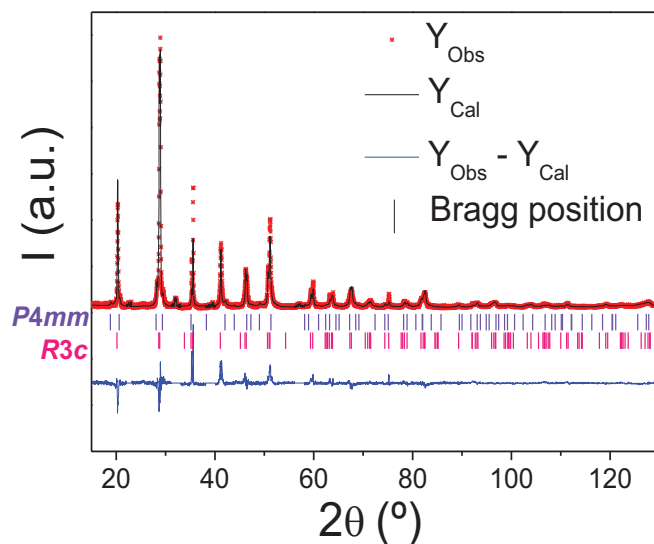
S. G.:		<i>Cc</i>			
	Bi/Pb	Fe/Mn/Ti	O1	O2	O3
x	0	0.2751	0.0442	0.3275	0.2830
y	0.25	0.2431	0.2917	0.4536	-0.0275
z	0	0.7310	0.4602	0.0337	-0.0491
$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$	3.82	1.18	1.50	1.50	1.50
Lattice	$a = 9.763(4) \text{ Å}; b = 5.589(3) \text{ Å}$				
Parameters	$c = 5.634(7) \text{ Å}; \beta = 125.85(8)^\circ$				
Statistical	$R_{\text{wp}} = 11.19; R_{\text{p}} = 8.41; R_{\text{exp}} = 9.17; R_{\text{Bragg}} = 4.25$				
Parameters	GOF = 1.22				

I.15 High resolution X-ray diffraction pattern, refined structural parameters and agreement factors of composition $\text{Bi}_{0.62}\text{Pb}_{0.38}\text{Fe}_{0.47}\text{Mn}_{0.15}\text{Ti}_{0.38}\text{O}_3$ (composition UR7), thermally treated at 950 °C for 12 h and slowly cooled, using orthorhombic *Pnma* space group.



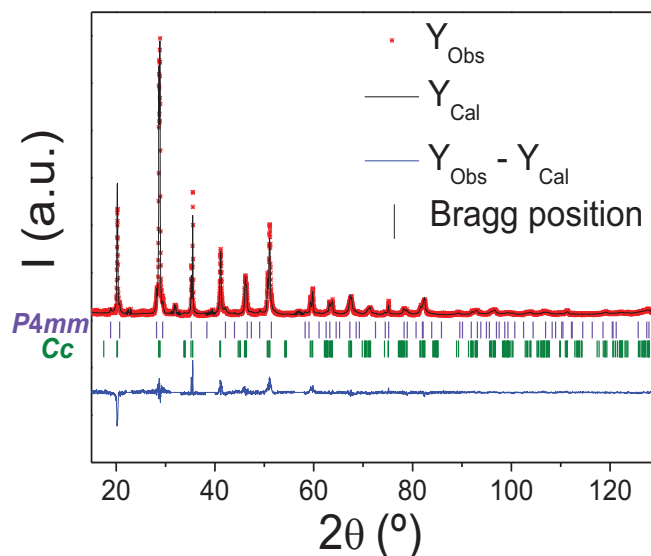
S.G.:	<i>Pnma</i>			
	Bi/Pb	Fe/Mn/Ti	O1	O2
x	0.0067	0	0.5076	0.2385
y	0.25	0	0.25	0.0036
z	0.0024	0.5	0.0333	0.7565
$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$	2.66	0.67	1.50	1.50
Lattice Parameters	$a = 5.602(0) \text{ Å}$			
	$b = 7.913(4) \text{ Å}$			
	$c = 5.601(1) \text{ Å}$			
Statistical Parameters	$R_{\text{wp}} = 9.24, R_{\text{p}} = 8.11; R_{\text{exp}} = 6.65; R_{\text{bragg}} = 9.62$			
	GOF = 1.39			

I.16 High resolution X-ray diffraction pattern, refined structural parameters and agreement factors of $\text{Bi}_{0.62}\text{Pb}_{0.38}\text{Fe}_{0.47}\text{Mn}_{0.15}\text{Ti}_{0.38}\text{O}_3$ (composition *UR7*), thermally treated at 950 °C for 12 h and quenched to room temperature in air using coexistence of rhombohedral *R3c* and tetragonal *P4mm* space groups.



S.G.	<i>R3c</i>			<i>P4mm</i>			
	Bi/Pb	Fe/Mn/Ti	O1	Bi/Pb	Fe/Mn/Ti	O1	O2
x	0	0	0.1290	0	0.5	0.5	0.5
y	0	0	0.2993	0	0.5	0	0.5
z	0.3322	0.0952	0.0833	0	0.5188	0.4686	0.0968
$B_{eq}(\text{Å}^2)$	1.74	0.83	1.50	1.74	0.83	1.50	1.50
Lattice Parameters	$a = 5.578(7) \text{ Å}$ $c = 13.798(6) \text{ Å}$			$a = 3.873(3) \text{ Å}$ $c = 4.236(3) \text{ Å}$			
Statistical Parameters	$R_{wp} = 12.57$; $R_p = 10.99$; $R_{exp} = 6.76$; $R_{Bragg}(R3c) = 21.49$; $R_{Bragg}(P4mm) = 32.75$ GOF = 1.86						
Phase fraction	0.94 (<i>R3c</i>) / 0.06 (<i>P4mm</i>)						

I.17 High resolution X-ray diffraction pattern, refined structural parameters and agreement factors of composition UR7 thermally treated at 950 °C for 12 h and quenched to room temperature in air, using coexistence of monoclinic *Cc* and tetragonal *P4mm* space groups.



S.G.	<i>Cc</i>					<i>P4mm</i>			
	Bi/Pb	Fe/Mn/Ti	O1	O2	O3	Bi/Pb	Fe/Mn/Ti	O1	O2
x	0	0.2710	-0.0152	0.3359	0.3006	0	0.5	0.5	0.5
y	0.25	0.2460	0.25	0.4566	0.0379	0	0.5	0	0.5
z	0	0.7260	0.5597	0.0600	-0.0400	0	0.5188	0.5650	0.0531
B_{eq}(Å²)	1.88	0.79	1.50	1.50	1.50	1.88	1.58	1.50	1.50
Lattice Parameters	$a = 9.773(7) \text{ \AA}; b = 5.583(1) \text{ \AA}$					$a = 3.873(3) \text{ \AA}$			
	$c = 5.615(4) \text{ \AA}; \beta = 125.60(7)^\circ$					$c = 4.236(4) \text{ \AA}$			
Statistical Parameters	$R_{wp} = 10.87; R_p = 9.38; R_{exp} = 6.75; R_{Bragg} (Cc) = 15.65; R_{Bragg} (P4mm) = 31.08$								
	GOF = 1.61								
Phase fraction	0.92 (<i>Cc</i>) / 0.08 (<i>P4mm</i>)								

ANEXO II

Estancias en Otros Centros de Investigación

Centro : Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR-CNRS 6226, Université de Rennes 1, Francia.

Duración : 30 Marzo -29 Mayo 2015

Responsable del Estudio : Prof. Octavio Peña

Entidad financiadora: Ministerio de Economía y Competitividad.

Centro : Laboratoire Structures, Propriétés et Modélisation des Solides, École Central Paris-CNRS

Duración : 8 Septiembre -14 Noviembre 2014

Responsable del Estudio : Prof. Jean-Michel Kiat

Entidad financiadora: Ministerio de Economía y Competitividad.

Centro: Laboratoire Leon Brillouin (Saclay), Francia

Duración : 17 Marzo – 24 Marzo 2014

Responsable del Estudio : Dr. Florence Porcher

Centro : Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR-CNRS 6226, Université de Rennes 1, Francia.

Duración : 2 Marzo -16 Marzo 2014

Responsable del Estudio : Prof. Octavio Peña

Entidad financiadora. COST SIMUFER (MPNS Action MP0904).

ANEXO III

Publicaciones y Contribuciones a Congresos Científicos

Publicaciones:

C.M. Fernández-Posada, A. Castro, J.M. Kiat, F. Porcher, O. Peña, M. Algueró and H. Amorín, *A novel perovskite oxide chemically designed to show multiferroic morphotropic phase boundary with room-temperature magnetoelectricity*. Segunda revisión, enviado al Nature Communications (2016).

M. Algueró, H. Amorín, **C.M. Fernández-Posada**, O. Peña, P. Ramos, E. Vila and A. Castro, *Perovskite solid solutions with multiferroic morphotropic phase boundaries and property enhancement*. En Prensa, enviado al Journal of Advanced Dielectrics (2016).

C. M. Fernández-Posada, H. Amorín, C. Correas, O. Peña, M. Algueró and A. Castro, *Mechanosynthesis and Characterization of the Multiferroic BiFeO_3 - BiMnO_3 - PbTiO_3 Ternary System at Morphotropic Phase Boundaries*. Journal of Material Chemistry C, 3, 2255 (2015).

H. Amorín, C. Correas, **C. M. Fernández-Posada**, O. Peña, A. Castro, and M. Algueró. *Multiferroism and enhancement of material properties across the morphotropic phase boundary of BiFeO_3 - PbTiO_3* . Journal of Applied Physics 115, 104104 (2014).

Congresos:

13th European Meeting on Ferroelectricity

Título: *Structural analysis and Multiferroism of the BiFeO_3 – BiMnO_3 – PbTiO_3 Ternary System along a line of Morphotropic Phase Boundaries*

Autores: **C.M. Fernández-Posada**, H. Amorín, J.M. Kiat, F. Porcher, O. Peña, M. Algueró, A. Castro

Tipo de participación: Poster

Lugar: Porto, Portugal

Fecha: 28 Junio-3 Julio 2015

13th European Meeting on Ferroelectricity

Título: Enhancement of Properties across Multiferroic Morphotropic Phase Boundaries

Autores: M. Algueró, H. Amorín, **C.M. Fernández-Posada**, O. Peña, and A. Castro

Tipo de participación: Presentación Oral

Lugar: Porto, Portugal

Fecha: 28 Junio-3 Julio 2015

14th International Conference European Ceramic Society

Título: *Multiferroic Properties and Phase Coexistence in BiFeO₃-BiMnO₃-PbTiO₃*

Autores: **C. M. Fernández-Posada**, H. Amorín, M. Algueró, J-M Kiat, F. Porcher, O. Peña, A. Castro.

Tipo de participación: Presentación Oral

Lugar: Toledo, España

Fecha: 21-25 Junio 2015

XIII Congreso Nacional de Materiales

Título: Estudio de la Multiferroicidad del Sistema Ternario BiFeO₃-BiMnO₃-PbTiO₃ para Composiciones del Entorno de la Frontera de Fase Morfotrópica

Autores: **C. M. Fernández-Posada**, A. Castro, M. Algueró, O. Peña, H. Amorín

Tipo de participación: Presentación Oral

Lugar: Barcelona, Spain

Fecha: 18-20 June 2014

ELECTROCERAMICS XIV Conference (COST MP0904 Action Showcase)

Título: *Perovskite BiMO₃-PbTiO₃ (M=Sc, Fe and Mn) Solid Solutions for Piezoelectric and Magnetoelectric Ceramic Technologies*

Autores: M. Algueró, H. Amorín, R. Jiménez, J. Ricote, P. Ramos, C. Correas, **C. M. Fernández-Posada**, E. Vila, A. Castro

Tipo de participación: **Ponencia Invitada**

Lugar: Bucharest, Rumania

Fecha: 16-20 Junio 2014

III Jornada Magnética de Primavera ICMM-CSIC

Título: *Search of Magnetoelectric Phase-Change Phenomena in Multiferroic Perovskites*

Autores: H. Amorín, **C. M. Fernández-Posada**, M. Algueró, A. Castro

Tipo de participación: **Ponencia Invitada**

Lugar: Madrid, España

Fecha: 22 Mayo 2014

European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes, FEMS EUROMAT2013

Título: *Mechanosynthesis and Characterization of the Multiferroic $\text{BiMnO}_3\text{-BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ Ternary System at Morphotropic Phase Boundaries*

Autores: **C. M. Fernández-Posada**, H. Amorín, C. Correas, T. Hungría, M. Algueró, A. Castro

Tipo de participación: Presentación Oral

Lugar: Sevilla, España

Fecha: 8-13 Septiembre 2013

XI Reunión Nacional de Electrocerámica

Título: *Preparación y Caracterización de Cerámicas del Sistema Ternario Multiferroico $\text{BiMnO}_3 - \text{BiFeO}_3 - \text{PbTiO}_3$ en la Frontera de Fase Morfotrópica*

Autores: **C. M. Fernández-Posada**, H. Amorín, C. Correas, T. Hungría, M. Algueró, A. Castro

Tipo de participación: Oral Contribution

Lugar: Zaragoza, España

Fecha: 19-21 Junio 2013

Internal Workshop of the group “Electroceramics for Information Technologies”

Título: *“The Multiferroic $\text{BiFeO}_3 - \text{BiMnO}_3 - \text{PbTiO}_3$ Ternary System at Morphotropic Phase Boundaries”*

Autores: **C. M. Fernández-Posada**, H. Amorín, C. Correas, T. Hungría, M. Algueró, A. Castro

Tipo de participación: Presentación Oral

Lugar: Madrid, España

Fecha: 4 Septiembre 2013

II Jornada de Jóvenes Investigadores

Título: *Nuevos Materiales Multiferroicos y Magnetoeléctricos: Sistema Ternario BiFeO_3 - BiMnO_3 - PbTiO_3*

Autores: **C. M. Fernández-Posada**, H. Amorín, C. Correas, T. Hungría, M. Algueró, A. Castro

Tipo de participación: Presentación Oral

Lugar: Madrid, España

Fecha: 6 Junio 2013