

# Study of the structural and magnetic properties of the system $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ $x = 0$ and $0.07$ using Mössbauer spectroscopy

Elsa Rubiela Ochoa-Burgos <sup>a, b</sup>, Carlos Arturo Parra-Vargas <sup>b</sup>, Julieth Alexandra Mejía-Gómez <sup>a</sup>  
& Eddy de Grave <sup>c†</sup>

<sup>a</sup> Grupo GIFAM, Facultad de Ciencias, Universidad Antonio Nariño, Tunja, Boyacá, Colombia. [juliethmejia@uan.edu.co](mailto:juliethmejia@uan.edu.co)

<sup>b</sup> Grupo de Física de Materiales, Escuela de Física, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja, Boyacá, Colombia.  
[elsarubiela.ochoa@uptc.edu.co](mailto:elsarubiela.ochoa@uptc.edu.co), [carlos.parra@uptc.edu.co](mailto:carlos.parra@uptc.edu.co)

<sup>c</sup> Department of Physics and Astronomy, University of Ghent, Gent, Belgium.

Received: October 20<sup>th</sup> de 2017. Received in revised form: August 15<sup>th</sup> 2018. Accepted: September 15<sup>th</sup>, 2018

## Abstract

This article presents the production and structural and magnetic characterization of the  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$  System  $x = 0$  and  $0.07$ . The samples were obtained by solid state reaction method and characterized by x-ray diffraction (XRD), electron microscopy scanning (SEM) and Mössbauer spectroscopy. The analysis by Rietveld refinement, allowed to determine that system  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$  crystallizes in the Group R3c (161) rhombohedral. The obtained results allowed to conclude that the replacement of Bi by ions of Y influence the appearance of  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  impurities, without affecting the structural response of the samples with the increase of doping yttrium.

**Keywords:** bismuth ferrite; multiferroic; Mössbauer spectroscopy.

# Estudio de las propiedades estructurales y magnéticas del sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ $x=0$ y $0.07$ usando espectroscopia Mössbauer

## Resumen

En este artículo se presenta la producción y caracterización estructural y magnética del sistema  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$   $x = 0$  y  $0.07$ . Las muestras fueron obtenidas por el método de reacción de estado sólido y caracterizadas por difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de Barrido (SEM) y espectroscopia Mössbauer. El análisis por refinamiento Rietveld, permitió determinar que el sistema  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$  cristaliza en el grupo R3c (161) romboédricas. Los resultados obtenidos permitieron concluir que la sustitución de Bi por iones de Y influyen en la aparición de impurezas de  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , sin que se vea afectada la respuesta estructural de las muestras con el aumento del dopaje con itrio.

**Palabras clave:** ferrita de bismuto; multiferroico; espectroscopia Mössbauer.

## 1. Introducción

En la actualidad, muchos investigadores están interesados en el diseño y producción de materiales ferroeléctricos/ferromagnético (denominados multiferroicos) desde el punto de vista fundamental y de su aplicación [1]. Las Perovskitas pertenecientes a esta clase de materiales son objetos interesantes para estudiar el efecto magnetoelectrico [2,3]. Los materiales multiferroicos tienen potenciales aplicaciones en almacenamiento de datos y sensores multifuncionales; este tipo de compuestos, han sido objeto de intensas investigaciones

debido a su amplio espectro de nuevas aplicaciones en el área de la electrónica como pueden ser en la fabricación de capacitores, nuevos medios de almacenamiento de información, piezoeléctricos y memorias de estado múltiple, etc. El  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) pertenece a esta clase de perovskitas y exhibe largo alcance antiferromagnético ( $T_N \sim 640$  K) y ferroeléctrico ( $T_C \sim 1103$  K) [4-6].

El BFO posee una temperatura de Néel  $T_N$  (643K) y una temperatura de Curie  $T_C$  de (1100 K). A bajas temperaturas presenta una estructura romboédrica tipo perovskita distorsionada con diez átomos por celda unidad y grupo de

**How to cite:** Ochoa Burgos, E.R., Parra-Vargas, C.A., Mejía Gómez, J.A. and de Grave, E., Study of the structural and magnetic properties of the system  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$   $x = 0$  and  $0.07$  using Mössbauer spectroscopy. DYNA, 85(207), pp. 22-28, Octubre - Diciembre, 2020.

simetría  $R3c$  [7]. La simetría  $R3c$  contribuye con la existencia de momentos ferromagnéticos débiles, debido a una modulación de giro espacial de tipo cicloide sobrepuesta al orden de giro antiferromagnéticos tipo G [8,9].

Estudios recientes han demostrado que el dopaje bismuto en BFO con tierras raras como el Samario (Sm), Gadolinio (Gd), Lutecio (Lu), Lantano (La) e Itrio (Y), entre otros, causa variaciones en propiedades magnéticas, eléctricas y estructurales [10]. Se ha encontrado que  $La^{3+}$  es el ion que induce cambios menos drásticos en la estructura del BFO, debido a que este es el elemento del grupo de las tierras raras con el radio iónico más cercano al del  $Bi^{3+}$  [11].

En este artículo se analizan las propiedades estructurales y magnéticas del  $BFO_3$ , evaluando las posibles variaciones de las propiedades magnéticas con sustitución química en el sistema  $Bi_{1-x}Y_xFeO_3$ , incluyendo la utilización de la Espectroscopia Mössbauer.

## 2. Procedimiento experimental

La síntesis de perovskitas del sistema  $Bi_{1-x}Y_xFeO_3$  se realizó por el método de reacción de estado sólido, usando concentraciones de itrio  $x = 0$  y  $0.07$ . Los difractogramas se obtuvieron por medio de un difractómetro marca X-Pert PRO MPD Panalytical,  $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ . A partir de los difractogramas obtenidos, se realizó el análisis estructural por el método de refinamiento Rietveld, utilizando el software General Structure Analysis System (GSAS). Para el análisis morfológico fue utilizado un microscopio electrónico de barrido SEM modelo JSM 6490-LV. La curva de histéresis magnética se obtuvo mediante magnetometría de muestra vibrante VSM, a temperatura ambiente, con un campo aplicado de  $-3T$  a  $3T$ . Igualmente se realizaron medidas de espectroscopia Mössbauer a temperatura de  $300 \text{ K}$ , las cuales fueron tomadas en el departamento de física y astronomía de la universidad de Ghent, B-9000 Gent, Belgium. El estudio de la respuesta magnética del sistema, se realizó con un espectrómetro de transmisión con velocidad del transductor de  $-10$  a  $10 \text{ mm/s}$ , fuente de  $^{57}Co$  y las calibraciones se realizaron con hematita pura. Los ajustes de los espectros Mössbauer se realizaron utilizando el programa DIST3E. La Espectroscopia Mössbauer, es una técnica ideal para el estudio de la interacción hiperfina de Fe en un compuesto dado.

## 3. Resultados y discusión

En la Fig. 1 se muestran los difractogramas obtenidos para el sistema  $Bi_{1-x}Y_xFeO_3$   $x = 0$  y  $0.07$ ; la fase principal en las muestras es una estructura romboédrica, como ha sido reportado por otros autores [12-16].

Se ha reportado que al dopar el sistema con elementos del grupo de las tierras raras, la sustitución induce a un cambio en la estructura [17,18], mostrando que la sustitución de tierras raras como Dy y Eu inducen a la transición estructural entre dos fases, al aumentar el dopaje cambia la estructura de una sola fase Romboédrica a dos fases: romboédrica y ortorrómbica. En el caso de  $Bi_{1-x}La_xFeO_3$  [19] para BFO puro, se ha observado una estructura romboédrica monofásica distorsionada  $R3c$  sin fases de impurezas, al

dopar la muestra con lantano en un 5%, ellos observaron un cambio estructural en la muestra de tipo triclinico con grupo P1, es decir que la estructura de BFO es transformada de  $R3c$  fase romboédrica a P1 triclinico. para el sistema  $Bi_{1-x}Y_xFeO_3$ , no se observó ningún cambio en la estructura de las muestras con el aumento del dopaje con itrio, lo cual puede ser atribuido a que el radio iónico y el porcentaje dopante no distorsiona la red.

By Daisuke Kan y colaboradores [20], estudiaron el sistema  $(Bi_{1-x}RE_x)FeO_3$  ( $RE=Sm, Gd, \text{ y } Dy$ ), analizaron los cambios en las propiedades estructurales y físicas a través de límites de fase. Observaron que la sustitución de  $RE^{3+}$  por  $Bi^{3+}$  causa la continua evolución en la estructura cristalina induciendo a una transición debido a que el radio iónico del dopante se hace más grande. Esta observación se atribuye a que una de las principales causas de transición de fase estructural de sistemas romboédricos a ortorrómbicos, es la presión hidrostática causada por efecto de la presión causada por la sustitución química. Las distorsiones inducidas, por ejemplo, la inclinación de oxígeno octaédrico hace la fase romboédrica inestable y por lo tanto, estabilizan la fase ortorrómbica observando una reducción en los parámetros de red, así como el volumen total de la celda unidad.

Para el caso específico del sistema  $Bi_{1-x}Y_xFeO_3$ , se observa que la sustitución de  $Bi^{3+}$  por  $Y^{3+}$ , causa una reducción en los parámetros de red y en el volumen total de la celda unidad, como se puede observar en la Tabla 1.

En la Fig. 1, se observan algunos picos en el DRX que corresponden a fases secundarias. Para  $x = 0$  y  $0.07$  (\*), se determinó que dicha fase minoritaria corresponde al sistema  $Bi_2Fe_4O_9$  que han sido reportado por otros autores [21-23] las cuales son determinadas en el proceso de refinamiento. Esta fase secundaria aumenta a medida que aumenta la concentración de Y.

Según el análisis realizado por Refinamiento Rietveld, el sistema  $Bi_{1-x}Y_xFeO_3$  cristaliza en una fase romboédrica con grupo espacial (161)  $R3c$ , en las Figs. 2 a 3 se observan los resultados del refinamiento para las muestras  $Bi_{1-x}Y_xFeO_3$   $x = 0$  y  $0.07$ . En éstas figuras se aprecia el difractograma simulado (línea roja), el patrón calculado (identificado con el símbolo x simulado con el programa PCW), la diferencia entre los dos (línea azul).

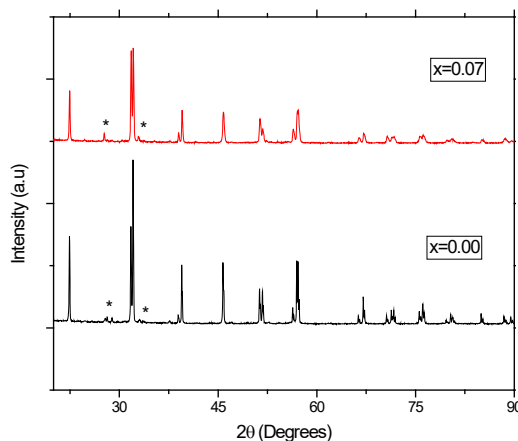


Figura 1. Difractogramas de Rayos X obtenidos para el sistema  $Bi_{1-x}Y_xFeO_3$   $x = 0$  y  $0.07$  en función de contenido de Itrio.

Fuente: Los autores

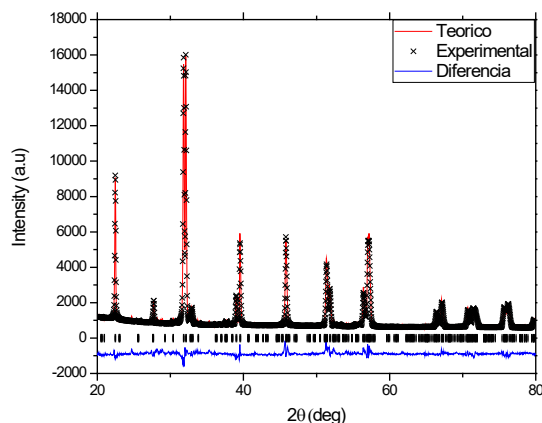


Figura 2. Resultados del refinamiento Rietveld para el sistema  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$   $x=0$ . Fuente: Los autores

Los parámetros de red de las muestras  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$  se encuentran en la Tabla 1. Los valores calculados de los parámetros de red indican que existe una estructura estable como resultado de la sustitución del ion  $\text{Bi}^{3+}$  con el ion  $\text{Y}^{3+}$ .

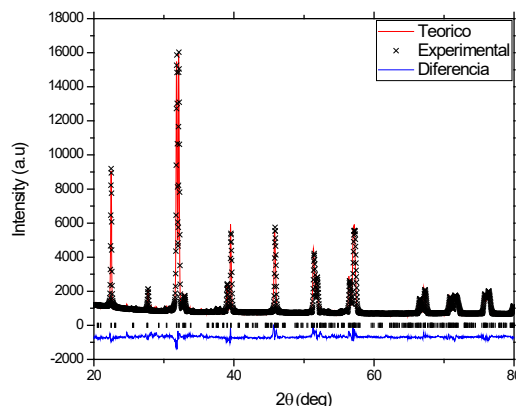


Figura 3. Resultados del refinamiento Rietveld para el sistema  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$   $x=0.07$ . Fuente: Los autores

Fuente: Los autores

Tabla 1.

Resultados del método Rietveld de los sistemas dopados con Itrio por el método de estado sólido.

Concentración $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$	a [Å]	c [Å]	Volumen de Celda [Å <sup>3</sup> ]	$\chi^2$	Factores $R_f$ (%)	$M_R$ [emu/g]	$B_C$ [Oe]
0	5.580(1)	13.873(1)	374.091	5.052	0.0799	0	0
0.07	5.572(1)	13.850(6)	372.413	4.740	0.0992	0.026	27.38

Fuente: Los autores

En las Figs. 4a, 4b, 4c, y 4d se muestran las micrografías del sistema  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$   $x=0$  y 0.07. Las partículas se encuentran uniformes, presentando granos claros y pequeños, así como los límites de los granos conformados (cantidad de líneas oscuras que se presentan en el análisis).

Para  $x=0$ , los granos tienen una forma redondeada y su distribución de tamaño de grano se estima de 1 a 5  $\mu\text{m}$  (contando las partículas alrededor de 100), con el aumento de concentración de  $\text{Y}^{3+}$ , el tamaño de grano disminuye y por lo tanto, es difícil la determinación exacta del tamaño de partícula. Se ve que el tamaño de grano promedio más probable de la muestra sin dopar es de 2.85  $\mu\text{m}$  y en la muestra ya con un dopado el tamaño de grano es más pequeño, para  $\text{Bi}_{0.93}\text{Y}_{0.07}\text{FeO}_3$  fue 2.27  $\mu\text{m}$ . Estos tamaños de grano promedio son similares a los reportados por otros autores [12]. Es evidente que el tamaño de grano disminuye con el aumento de la concentración de dopaje de Itrio. En las imágenes de SEM de las muestras  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$   $x=0$  y 0.07, se puede observar que los granos se aglomeran a medida que aumenta el dopaje. Se aprecia una alta interconexión de los granos; la morfología de las partículas ha cambiado a medida que aumenta el dopaje.

Las muestras dopadas con itrio exhibieron una estructura densa con tamaño de grano pequeño. Esto es porque los iones de tierras raras son conocidos por suprimir el crecimiento de grano en perovskitas, que se atribuyeron a su baja difusividad [24]. El tamaño promedio de las partículas está disminuyendo

con la disminución de los radios iónicos del dopante. También se observa que hay fases secundarias (que está de acuerdo con las mediciones de DRX) en forma de aglomerados.

En la Fig. 5 se muestran las curvas de histéresis de la ferrita de bismuto para las muestras  $x=0$  y 0.07 a 300 K. Donde la magnetización en cada una de ellas produce una curva de histéresis típica del sistema BFO. Las figuras muestran la dependencia de campo de magnetización para BFO a temperatura ambiente. La magnetización de BFO sin dopar aumenta linealmente sin saturación hasta el campo máximo que confirma que la muestra presenta estado antiferromagnético, incluso en el campo más alto.

Es evidente que a medida que aumenta la concentración del dopaje la magnetización de saturación se presenta, en comparación con la muestra sin dopaje, refiriendo a un comportamiento ferromagnético, donde la magnetización produce una curva de histéresis típica del sistema BFO (ver Fig. 5). El ciclo convencional de BFO a temperatura ambiente es muy delgado pero su magnetización remanente no es cero. Las muestras con presencia de itrio exhiben bajo campo coercitivo y los valores más altos de magnetización remanente, lo cual es una tendencia creciente con la disminución del radio iónico del dopante. El bajo campo coercitivo es el resultado de la disminución de tamaño de partícula.

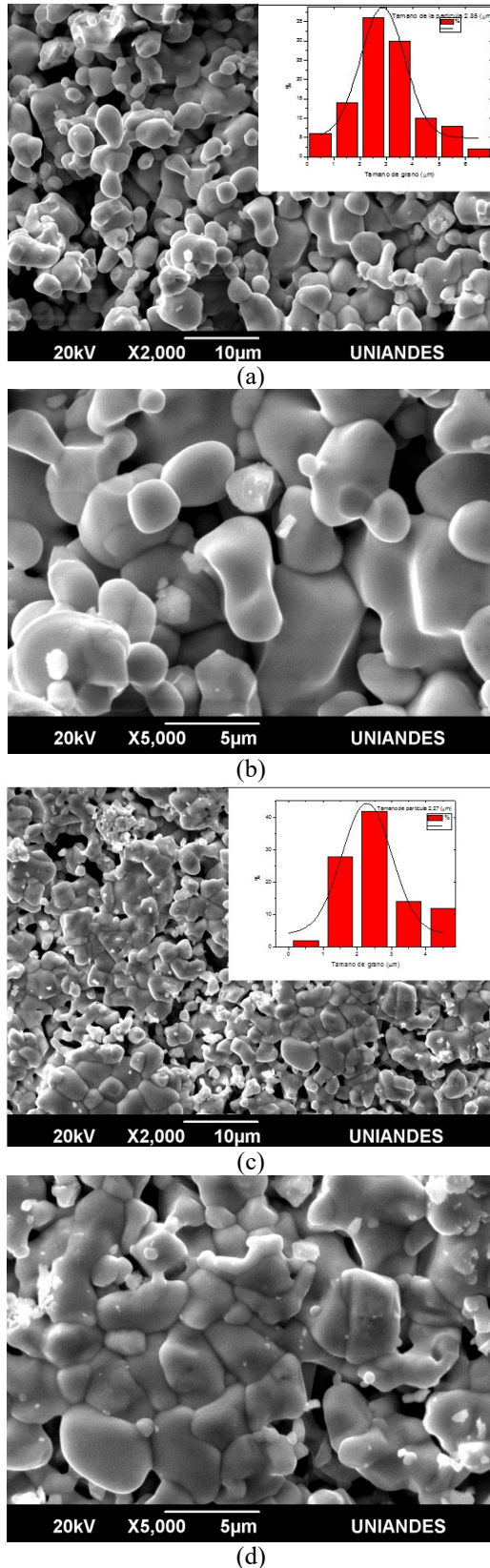


Figura 4. Micrografías SEM de las muestras de  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$  con dopajes (a)  $x=0$  y (c)  $x=0.07$   
Fuente: Los autores

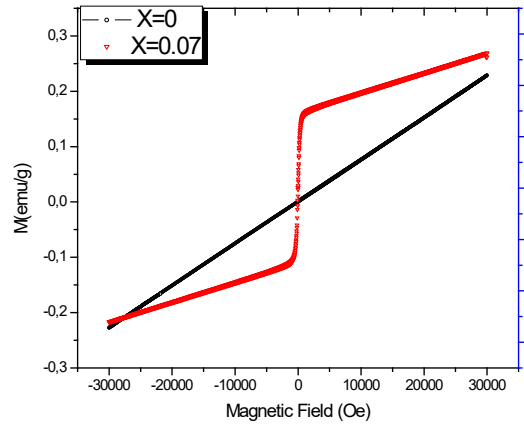


Figura 5. Magnetización vs Campo Magnético aplicado para la muestra  $\text{BiFeO}_3$  dopada con Y a temperatura ambiente.  
Fuente: Los autores

Se descarta la contribución de la magnetización de las fases secundarias debido a que estas estas fases son paramagnéticas a temperatura ambiente como lo reportaron otros autores [25]. Se deduce que la sustitución de Y en un lugar del catión A en la estructura de una perovskita ideal influye en propiedades magnéticas del sistema BFO. Los resultados obtenidos para el campo coercitivo y el remanente de las muestras se consignan en la Tabla 1. Es evidente el aumento de la magnetización con la disminución de tamaño de partícula. Esta observación corrobora las observaciones por otros autores [26,27]

También se realizaron medidas de la magnetización en función de la temperatura en un rango entre 50 K a 300 K, a campos aplicados de 10 kOe, con el fin de analizar el ordenamiento magnético en las muestras, la dependencia de la temperatura de las curvas de magnetización ZFC- FC (zero field cooled- field cooled) se presenta en la Figura 6. La muestra sin dopaje muestra un comportamiento típico de BFO. Se observa que la sustitución de itrio afecta la respuesta magnética. La magnetización aumenta en la muestra dopada, donde la magnetización en cada una de ellas produce una curva de histéresis típica del sistema BFO dopada con un ion de tierras raras.

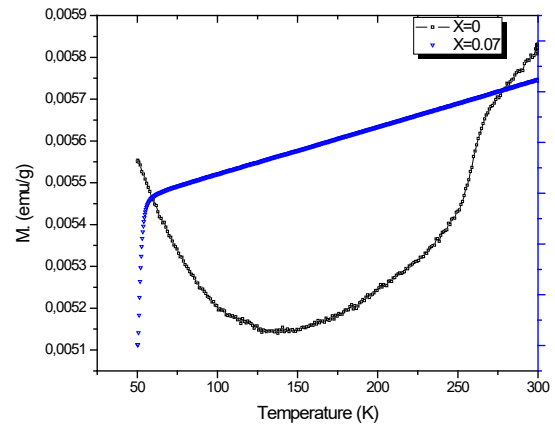
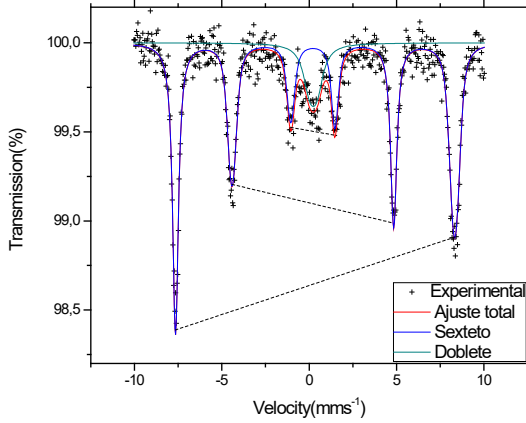
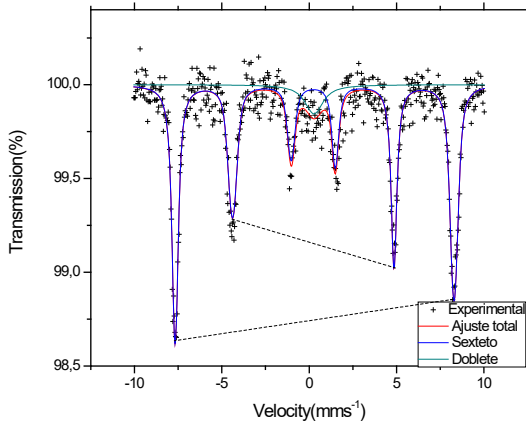


Figura 6. Magnetización Vs Temperatura aplicada a una muestra de  $\text{BiFeO}_3$  con campo Magnético de 10000Oe.  
Fuente: Los autores





(a)



(b)

Figura 7. Espectros Mossbauer de  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$   $x=0$  y  $0.07$ , tomado a temperatura ambiente  
Fuente: Los autores

Los Espectros Mössbauer de las muestras analizadas para el sistema  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0$  y  $0.07$ ) a temperatura ambiente se presentan en las Figs. 7a y 7b. La primera aproximación que se utilizó en estudios anteriores de Mössbauer  $\text{BiFeO}_3$  [28-31] consiste en asumir sextetos de Zeeman. Se puede observar que los espectros fueron ajustados con dos componentes, un sexteto y un doblete. En los espectros experimentales es notable una asimetría de las líneas del sexteto. Las líneas punteadas en la Fig. (7), se refieren a picos asimétricos causados por un orden cicloidal. Se observa que al aumentar la concentración de itrio la relación en los picos  $1/6$  y  $2/5$  aumentan gradualmente, se observa que la pendiente en la recta es casi paralela evidenciándose que el orden cicloidal tiende a desaparecer con el aumento del dopaje, pero nunca rompe, como también se puede observar en las Figs. 8a y 8b.

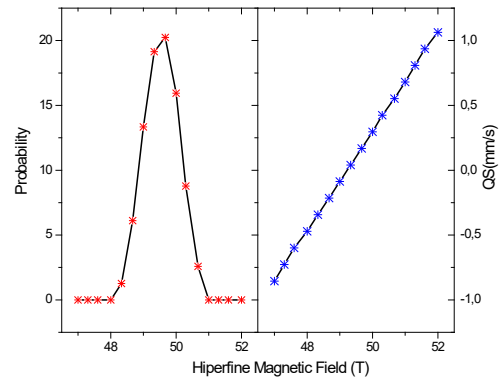
Los espectros Mössbauer (Fig. 7), muestran una contribución paramagnética en forma de doblete en el centro. La presencia de esta fase paramagnética podría atribuirse al sistema  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . El sexteto atribuido a la fase BFO fue

ajustado utilizando un modelo de distribución de campo hiperfino. En la Fig. 8 se puede observar la distribución para ambas concentraciones utilizadas, esta distribución da cuenta de partículas de diferente tamaño de partícula que aportan un valor de campo magnético diferente. El valor del campo hiperfino más probable (Tabla 2) no varía con la concentración de Y.

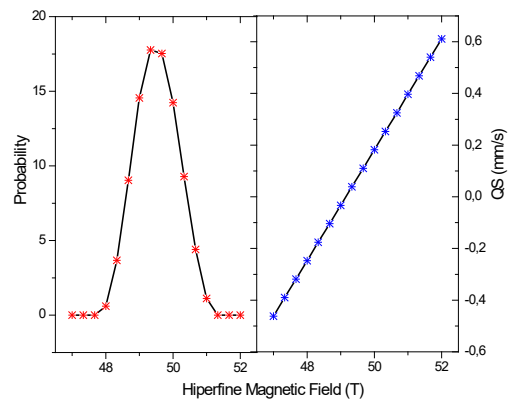
Además, cabe notar que para el ajuste del sexteto, se utilizó una correlación lineal entre el campo hiperfino y el valor del corrimiento cuadrupolar (Fig. 8). Existe un cambio significativo en el valor del corrimiento cuadrupolar de valores negativos a positivos que evidencian la estructura de espín en espiral cicloidal con tamaño de ciclo de  $64 \text{ nm}$  [32].

La superposición de las distribuciones de campo magnético hiperfino y desdoblamiento cuadrupolar, correspondiente a ángulos  $\theta$  entre  $0^\circ$  y  $90^\circ$  conducen a una asimetría visible de las líneas del sexteto.

Los resultados de parámetros de interacción hiperfina  $\text{BiFeO}_3$  sinterizado se enumeran en la Tabla 2. Los resultados obtenidos son similares a los reportados para el BFO [33]. En la tabla podemos observar que no hay mayor diferencia en los parámetros hiperfinos  $\pm 0.5$ , estos son muy parecidos a medida que aumenta la concentración de itrio; es decir, con el aumento del dopaje no se evidencian cambios significativos.



(a)



(b)

Figura 8. Probabilidad vs Campo Magnético Hiperfino y Desdoblamiento cuadrupolar vs Campo Magnético Hiperfino para la muestra  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$  a)  $x=0$  y b)  $x=0.07$ .

Fuente: Los autores

Tabla 2.

Parámetros de interacción hiperfina de BiFeO<sub>3</sub>, para el sistema Bi<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> dopado con Y a temperatura ambiente: Desplazamiento Isomérico (IS), QS Desdoblamiento cuadrupolar, B<sub>hf</sub>: campo magnético hiperfino más probable y (A) Área.

x (Y)	B <sub>hf</sub> [T] ±0.5	SEXTETO			DOBLETE		
		IS [mm/s]	Q [mm/s]	A (%)	QS [mm/s]	IS [mm/s]	A (%)
0	49.6	0.38	---	87	0.41	0.34	13
0.07	49.5	0.24	---	92	0.18	0.39	8

Fuente: Los autores

#### 4. Conclusiones

Se produjo el sistema Bi<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> con las concentraciones de Itrio (x=0 y 0.07), por el método estándar de reacción de estado sólido, utilizando un proceso térmico cercano a 750°C. Según el análisis por el método de Refinamiento Rietveld, el sistema Bi<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> cristaliza en una fase romboédrica con grupo espacial (161) R3c, con la presencia de fases minoritarias de Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>.

En el análisis morfológico de las muestras de Bi<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>, las micrografías evidenciaron la variación de la morfología del sistema ya que al dopar el sistema, este afecta el tamaño de grano, el tamaño de grano disminuye con el aumento de la concentración de dopaje de Itrio. Las partículas se aglomeran a medida que aumenta el dopaje.

La magnetización en el sistema Bi<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> x=0, produce una curva de histéresis típica del sistema BFO. A medida que aumenta la concentración del dopaje de itrio la saturación magnética completa se presenta.

En los Espectros Mössbauer de las muestras analizadas para el sistema Bi<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> a temperatura ambiente, se puede observar que los espectros son la superposición de dos tipos de componentes, es decir, de seis líneas (sexteto) y doble línea (doblete). Para las series (x = 0 y 0.07), los espectros presentan contribuciones magnéticas y paramagnéticas.

#### Referencias

[1] Pokatilov, V.S., Pokatilov, V.V. and Sigov, A.S., Local states of iron ions in multiferroics Bi<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>. *Physics of the Solid State*, 51, pp. 552-559, 2009. DOI: 10.1134/S1063783409030202

[2] Venevtsev-Yu, N., Gagulin, V.V. and Lyubimov, V.N., *Ferroelectromagnets*, Nauka, Moscow, 1982, 161 P.

[3] Kadomtseva, A.M., Popov-Yu, F., Vorob'ev, G.P. and Zvezdin, A.K., *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters B*, 211, pp. 327, 1995.

[4] Eerenstein, W., Mathur, N.D. and Scott, J.F., *Multiferroic and magnetoelectric materials*. *Nature (London)*, 442, pp. 759, 2006.

[5] Kaczmarek, W. and Pajak, Z., Differential thermal analysis of phase transitions in (Bi<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>) FeO<sub>3</sub> solid solution. *Solid State Communications*, 17, pp. 807, 1975.

[6] Sosnowaska, I., Peterlin-Neumaier, T. and Steichele, E., Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite. *Journal of Physics C*, 15, pp. 4835, 1982.

[7] Palai, R., Katiyar, R.S., Schmid, H., Tissot, P., Clark, S.J., Robertson, J., Redfern, S.A.T., Catalan, G. and Scott, J.F.,  $\beta$  phase and  $\gamma$ - $\beta$  metal-insulator transition in multiferroic BiFeO<sub>3</sub>. *Physical Review B* 77, 014110, 2008. DOI: 10.1103/PhysRevB.77.014110

[8] Ederer, C. and Spaldin, N.A., Weak ferromagnetism and magnetoelectric coupling in bismuth ferrite. *Physical Review B*, 71, 060401, 2005. DOI: 10.1103/PhysRevB.71.060401

[9] Cheng, J.R., Li, N., Cross, L.E., Structural and dielectric properties of Ga-modified BiFeO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> crystalline solutions. *Journal of Applied Physics*, 94, 5153, 2003.

[10] Gabbasova, Z.V., Kuz'min, M.D., Zvezdin, A.K., Dubenko, I.S., Murashov, V.A., Rakov, D.N. and Krynetsky, I.B., Bi<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> (R=rare earth): a family of novel magnetoelectrics. *Phys. Lett. A*, 158, pp. 491, 1991.

[11] Zhu, J., Pavan-Kumar, N., Min, Z., Hu, Y. and Venugopal-Reddy, P., Structural, magnetic and dielectric properties of Bi<sub>0.9</sub>Re<sub>0.1</sub>FeO<sub>3</sub> (Re = La, Sm, Gd and Y). *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 28(9), pp. 2627-2635, 2015. DOI 10.1007/s10948-015-3082-x

[12] Mejia-Gómez, J.A., Canaria, C., Ochoa-Burgos, R., Ortiz, C.A., Supelano, G.I. and Parra-Vargas, C.A., Structural study of yttrium substituted BiFeO<sub>3</sub>. *Journal of Physics: Conference Series*, 687, 012091, 2016. DOI: 10.1088/1742-6596/687/1/012091

[13] Mejia-Gómez, J.A., Supelano-García, G.I., Palacio, C.A. and Parra-Vargas, C.A., Production and structural and magnetic characterization of a Bi<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> (x = 0, 0.25 and 0.30) system. *Journal of Physics: Conference Series*, 614, 012003, 2015. DOI: 10.1088/1742-6596/614/1/012003

[14] Singh, V., Sharma, S., Jha, P.K., Kumar, M. and Dwivedi, R.K., Effect of Y<sup>3+</sup> substitution on structural, electrical and optical properties of BiFeO<sub>3</sub> ceramics. *Ceramics International*, 40, pp. 1971-1977, 2014. DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.07.106

[15] Feng, B., Xue, H. and Xiong, Z.X., Structure and multiferroic properties of Y-doped BiFeO<sub>3</sub> ceramics. *Chinese Science Bulletin*, 55(4-5), pp. 452-456, 2010. DOI: 10.1007/s11434-009-0293-1

[16] Minh, N.V. and Thang, D.V., Dopant effects on the structural, optical and electromagnetic properties in multiferroic Bi<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 505(2), pp. 619-622, 2010. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.06.093

[17] Xu, J., Ye, G. and Zeng, M., Structure transition and enhanced multiferroic properties of Dy-doped BiFeO<sub>3</sub>. *Journal of Alloys and Compounds*, 587, pp. 308-312, 2014. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.10.174

[18] Sati, P.C., Kumar, M., Chhoker, S. and Jewariya, M., Influence of Eu substitution on structural, magnetic, optical and dielectric properties of BiFeO<sub>3</sub> multiferroic ceramics. *Ceramics International*, 41(2), pp. 2389-2398, 2015. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.10.053

[19] Pandit, P., Satapathy, S. and Gupta, P.K., Effect of La substitution on conductivity and dielectric properties of Bi<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> ceramics: An impedance spectroscopy analysis. *Physica B*, 406(13), pp. 2669-2677, 2011. DOI: 10.1016/j.physb.2011.03.081

[20] Kan, D., Pálová, L., Anbusathaiah, V., Cheng, C.J., Fujino, S., Nagarajan, V., Rabe, K.M. and Takeuchi, I., Universal Behavior and electric-field-induced structural transition in rare-earth-substituted BiFeO<sub>3</sub>. *Advanced Funct. Mater.*, 20(7), pp. 1108-1115, 2010. DOI: 10.1002/adfm.200902017

[21] Litvinchuk, A.P., Iliiev, M.N., Popov, V.N. and Gospodinov, M.M., Raman and infrared-active phonons in hexagonal HoMnO<sub>3</sub> single crystals: magnetic ordering effects. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(6), pp. 809, 2004. DOI: 10.1088/0953-8984/16/6/011

[22] Kumar, M.M., Srinivas, A. and Suryanarayana, S.V., Structure property relations in BiFeO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub>/BiFeO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub> solid solutions. *Journal of Applied Physics*, 87, pp. 855-862, 2000.

[23] Maurya, D., Thota, H., Nalwa, K.S. and Garg, A., BiFeO<sub>3</sub> ceramics synthesized by mechanical activation assisted versus conventional solid-state-reaction process: A comparative study. *J. Alloy. Comp.*, 477(1-2), pp. 780-784, 2009. DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.10.155

[24] Chou, X., Zhai, J., Jiang, H. and Yao, X., Dielectric properties and relaxor behavior of rare-earth (La, Sm, Eu, Dy, Y) substituted barium zirconium titanate ceramics. *J. Appl. Phys.*, 102, 084106, 2007. DOI: 10.1063/1.2799081

[25] Nalwa, K.S. and Garg, A., Phase evolution, electric and magnetic properties in Sm-doped bismuth ferrite. *J. Appl. Phys.*, 103, 044101, 2008.

[26] Mazumder, R. et al., Ferromagnetism in nanoscale BiFeO<sub>3</sub>. *Appl. Phys. Lett.*, 91, 062510, 2007.

[27] Park, T.J., Papaefthymiou, G.C., Viescas, A.J., Moodenbough, A.R. and Wong, S.S., Size-dependent magnetic properties of single-

- crystalline multiferroic BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles. *Nano Lett.*, 7, pp. 766, 2007.
- [28] De Sitter, J., Dauwe, C., De Grave, E. and Govaert, A., On the Mossbauer parameters in BiFeO<sub>3</sub>. *Solid State Commun.*, 18, pp. 645, 1976.
- [29] De Sitter, J., Dauwe, C., De Grave, E., Govaert, A. and Robbrecht, G., On the magnetic properties of the basic compounds in the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. *Physica B+C*, 86-88, pp. 919, 1977.
- [30] Blaauw, C. and Van der Woude, F., Magnetic and structural properties of BiFeO<sub>3</sub>. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 6, 1422, 1973.
- [31] Folcke, E., Le Breton, J.M., Bréard, Y. and Maignan, A., Mössbauer spectroscopic analysis of Bi<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3-δ</sub> perovskites. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 12(8), pp. 1387-1392, 2010. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2010.05.015
- [32] Landers, J., Salamon, S., Escobar-Castillo, M., Lupascu, D.C. and Wende, H., Mössbauer study of temperature-dependent cycloidal ordering in BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles. *Nano Lett.*, 14(11), pp. 6061-6065, 2014. DOI: 10.1021/nl5031375
- [33] Jartych, E., Lisinska-Czekaj, A., Oleszak, D. and Czekaj, D., Comparative X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy studies of BiFeO<sub>3</sub> ceramics prepared by conventional solid-state reaction and mechanical activation. *Materials Science-Poland*, 31(2), pp. 211-220, 2013. DOI: 10.2478/s13536-012-0093-1

**E.R. Ochoa-Burgos**, completó su pregrado en Física Pura en el 2002 en la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia; Tunja, Colombia, es MSc. en Metalurgia y Ciencia de los Materiales y Maestría en Ciencias Física en la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, actualmente es profesora de la Escuela de Física de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia.  
ORCID: 0000-0001-8100-9880

**J.A. Mejía-Gómez**, es Física de la Universidad de Antioquia, Dra. en Ciencias Físicas en la Universidad de Gent, Bélgica. Actualmente se desempeña como profesora e investigadora de la Universidad Antonio Nariño (sede Tunja). Su labor se centra en la caracterización de diversos materiales bajo diferentes técnicas, corrosión y estudio del deterioro de artefactos metálicos. Es líder del grupo de investigación fundamental y aplicada en materiales GIFAM  
ORCID: 0000-0002-3737-2153

**C.A. Parra-Vargas**, terminó sus estudios de Pregrado en Licenciatura en Ciencias de la Educación en Física y Matemática en la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, MSc. y Dr. en Ciencias Física en la Universidad Nacional de Colombia. Desde 1997 es profesor de la Escuela de Física de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia donde también es Coordinador del Grupo de Física de Materiales - GFM, donde realiza sus trabajos en el campo de la Ciencia de Materiales.  
ORCID: 0000-0001-8968-8654

**E. de Grave**, †(16 de febrero de 1951 - 24 de enero de 2018). Obtuvo en 1973 su Licenciatura (MSc.) en Física en la Universidad de Gante, Bélgica y Dr. en 1978. A partir de entonces comenzó una carrera científica en el antiguo Laboratorio de Magnetismo como asistente de investigación en el Fondo Nacional Belga para la Investigación Científica (FWO). En 1983 se convirtió en investigador asociado, en 1987 en investigador principal y en 1991 fue director de investigación. Llegó a ser profesor titular en el año 2000. Fue miembro de la American Mineralogical Society en 2006 y se retiró en octubre de 2015 continuando como investigador voluntario a tiempo parcial en la Universidad de Gante.



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

SEDE MEDELLÍN  
FACULTAD DE MINAS

Área Curricular de Ingeniería  
Geológica e Ingeniería de Minas y Metalurgia

Oferta de Posgrados

Especialización en Materiales y Procesos  
Maestría en Ingeniería - Materiales y Procesos  
Maestría en Ingeniería - Recursos Minerales  
Doctorado en Ingeniería - Ciencia y Tecnología de  
Materiales

Mayor información:

E-mail: acgeomin\_med@unal.edu.co  
Teléfono: (57-4) 425 53 68