

## Modulación del ferromagnetismo y propiedades dieléctricas mediante control del tamaño de cristalito y SPS en BiFeO<sub>3</sub>

### Modulation of Ferromagnetism and Dielectric Properties through Crystallite Size Control and SPS in BiFeO<sub>3</sub>

F. Pedro-García <sup>a,\*</sup>, O. Rosales González <sup>a</sup>, F. Sánchez-De Jesús <sup>b</sup>, C.A. Cortés-Escobedo <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

<sup>b</sup> Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

<sup>c</sup> Centro de Investigación e Innovación Tecnológica, Instituto Politécnico Nacional, 02250, Ciudad de México, México.

#### Resumen

Se informa sobre el comportamiento magnético y dieléctrico de ferritas de bismuto sintetizadas mediante procesos de molienda y ajustadas mediante la reducción del tamaño de cristalito y la micro deformación generada por la molienda mecánica. Se usaron mezclas estequiométricas de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La reducción del tamaño de cristalito se realizó a diferentes tiempos de molienda (0-60 min) con un porcentaje de 5% en peso de metanol. Se evaluaron el tamaño de cristalito y la micro de formación mediante difracción de rayos X. El comportamiento magnético se evaluó con magnetometría de muestra vibrante. Los polvos obtenidos se sinterizaron mediante plasma de chispa a 750 °C. Los resultados muestran una transformación de la fase BiFeO<sub>3</sub> a Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> con tiempos más largos de reducción del tamaño de cristalito. Se discuten las relaciones entre la transformación microestructural y las reacciones de oxidación-reducción, así como los cambios antiferromagnético-ferromagnético. Las propiedades dieléctricas disminuyeron con tiempos más largos de reducción del tamaño de cristalito.

#### Palabras Clave:

Ferromagnetismo, sinterización de plasma por chispa, BiFeO<sub>3</sub>, propiedades dieléctricas.

#### Abstract

The magnetic and dielectric behavior of bismuth ferrites synthesized by milling processes and tuned by crystallite size reduction and micro deformation generated by mechanical milling is reported. Stoichiometric mixtures of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were used, ground for 5 hours. The reduction of crystallite size was carried out at different grinding times (0-60 min) with a percentage of 5% by weight of methanol. Crystallite size and micro deformation were evaluated by X-ray diffraction. Magnetic behavior was evaluated with vibrating sample magnetometry. The powders obtained were sintered by spark plasma at 750 °C. The results show a transformation of the BiFeO<sub>3</sub> phase to Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> with longer crystallite size reduction times. The relationships between microstructural transformation and oxidation-reduction reactions, as well as antiferromagnetic-ferromagnetic changes, are discussed. The dielectric properties decreased with longer crystallite size reduction times.

#### Keywords:

Ferromagnetism, Spark Plasma Sintering, BiFeO<sub>3</sub>, dielectric properties.

## 1. Introducción

Actualmente, se han realizado numerosos estudios para sintetizar materiales magnetoeléctricos multiferroicos. Estos materiales son importantes para el desarrollo de futuras tecnologías electrónicas e informáticas debido a sus propiedades únicas y su diversidad de aplicaciones, como en memorias y uniones túnel, apuntando a dispositivos de memoria de bajo consumo energético (Saenrang, 2017). Aunque algunos de ellos, como la ferrita de bismuto (BiFeO<sub>3</sub>, BFO), exhiben efectos magnetoeléctricos significativos a temperatura ambiente, el

principal esfuerzo en los estudios de BiFeO<sub>3</sub> se ha dedicado a entender el acoplamiento magnetoeléctrico interno entre comportamientos ferroeléctricos (FE) y antiferromagnéticos (AFM), motivado por el interés en el acoplamiento de intercambio con un comportamiento ferromagnético (FM) (Kothai, 2012).

La ferrita de bismuto es un multiferroico Tipo-I con una estructura cristalina de perovskita distorsionada romboédrica en el eje [111] con grupo espacial *R3c* y un factor de tolerancia de Goldschmidt (*t*) de 0.88. En su forma en bulto, tiene ferroelectricidad y antiferromagnetismo. Se sabe que las

\*Autor para la correspondencia: [fmndopdro@gmail.com](mailto:fmndopdro@gmail.com)

Correo electrónico: [fmndopdro@gmail.com](mailto:fmndopdro@gmail.com) (Fernando Pedro-García), [omarsales91@gmail.com](mailto:omarsales91@gmail.com) (Omar Rosales González), [fsanchez@uaeh.edu.mx](mailto:fsanchez@uaeh.edu.mx) (Félix Sánchez De Jesús), [claudia.alicia.cortes@gmail.com](mailto:claudia.alicia.cortes@gmail.com) (Claudia Alicia Cortés Escobedo).

propiedades ferroeléctricas se deben a los iones  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Bi}^{3+}$ , que se desplazan de sus posiciones centrosimétricas, (Bernardo, 2016) resultando en una polarización espontánea en la dirección [111]. El antiferromagnetismo en la ferrita de bismuto está gobernado por la interacción Dzyaloshinskii-Moriya (DM), la cual organiza la estructura magnética en un patrón de antiferromagnetismo tipo G, donde para cada espín paralelo, sus vecinos más cercanos son antiparalelos. Sin embargo, es importante destacar que esta interacción específica no es la única responsable de generar antiferromagnetismo en los materiales; existen otros mecanismos y tipos de interacciones que también pueden producir este fenómeno en diferentes sistemas como estructuras magnéticas como skyrmions y cambios en las estructuras de las paredes de dominio.

Para lograr una respuesta ferromagnética, se han seguido diferentes métodos: i) aplicación de campos magnéticos altos (~20 T), ii) sustitución química de los iones  $\text{Bi}^{3+}$  en sitios A por iones dopantes como  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  o  $\text{Ba}^{2+}$ , iii) sustitución química en los sitios B de  $\text{Fe}^{3+}$  por dopantes como  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  o  $\text{Ni}^{2+}$ , iv) codopaje en posiciones A y B con  $\text{Ho}^{3+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Ti}^{4+}$ , v) introducción de restricciones en películas delgadas y, vi) reducción del tamaño de partícula. Debido a los efectos del tamaño en la estructura y las propiedades funcionales, es posible obtener nanoestructuras de BFO con varias morfologías, como nanopartículas, nano hilos, nanorodillos, nanotubos y películas delgadas. Además, las propiedades magnéticas también dependen de las morfologías de las nanoestructuras de BFO.

Se han desarrollado muchos trabajos para obtener comportamiento ferrimagnético a través de diferentes vías de síntesis con resultados variados relacionados con el efecto del tamaño y la morfología. Vijayasundara (Vijayasundara, 2015) y colaboradores sintetizaron nanopartículas de BFO de fase pura con un tamaño promedio de 64 nm mediante un proceso sol-gel modificado de Pechini; sus muestras calcinadas a 500 °C exhiben un componente similar al ferromagnético a temperatura ambiente. Jian-Li Mi (Mi et al, 2015) prepararon nano cristales de  $\text{BiFeO}_3$  de alrededor de 20 y 100 nm mediante síntesis en condiciones de alta temperatura y alta presión, mostrando efectos de tamaño en su comportamiento magnético. Zhou (Zhou et al., 2015) sintetizaron nano rodillos monocristalinos de  $\text{BiFeO}_3$  mediante el método hidrotermal bajo campos magnéticos, exhibiendo una magnetización mejorada atribuida al tamaño nanométrico del cristalito y la estructura de espín modulada por la distorsión de la red cristalina.

Este trabajo informa sobre el comportamiento magnético y dieléctrico de las muestras cilíndricas de prueba de  $\text{BiFeO}_3$ , producidas mediante SPS. La síntesis de los polvos se realizó mediante un proceso de molienda-recocido, y sus propiedades se ajustaron mediante la reducción del tamaño del cristalito por molienda, lo que produce una reducción del tamaño del cristalito y microdeformación en la estructura cristalina, con el objetivo de lograr una modulación cíclica de la estructura de espín.

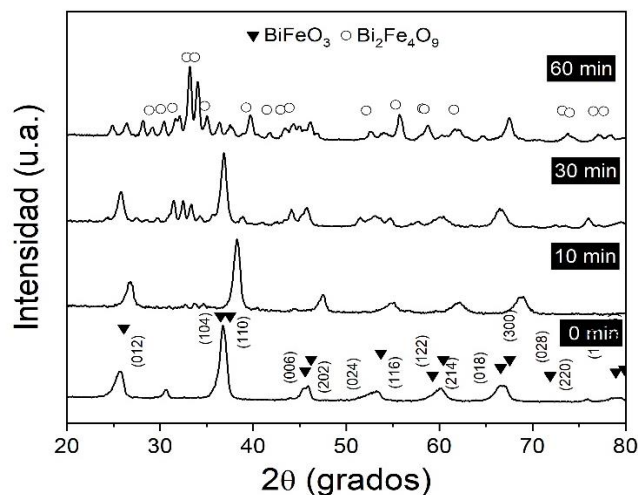
## 2. Procedimiento experimental

Se mezclaron óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) y óxido de hierro (III) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) en proporción estequiométrica para obtener  $\text{BiFeO}_3$ , resultando en una cantidad total de 5 g del compuesto final. mediante molienda mecánica y recocido a baja temperatura. La molienda se realizó en un molino mezclador (SPEX 8000D) con una relación de peso de bolas a polvo de 10:1, alternando 90 minutos de molienda con 30 minutos de reposo para evitar el

calentamiento. La reducción del tamaño de cristalito se llevó a cabo con tiempos de molienda de 0 a 60 minutos, añadiendo un 5% de metanol para evitar la aglomeración de partículas con una relación de peso de bolas a polvo de 50:1. Las muestras se sinterizaron mediante sinterización por plasma de chispa (SPS) a 750 °C. Se caracterizaron las fases cristalinas mediante difracción de rayos X en un difractor de rayos X InelEquinox con radiación de cobalto ( $\lambda=1.7903 \text{ \AA}$ ). Los datos cristalográficos se obtuvieron de la Base de Datos de Estructuras Cristalinas Inorgánicas (ICSD). Las propiedades magnéticas se evaluaron con un magnetómetro de muestra vibrante MicroSense EV7 con un campo máximo de 18 kOe. Para medir las propiedades dieléctricas, primero se recubrieron con oro-platino en ambas caras de la muestra, después se caracterizó sus propiedades dieléctricas con espectrómetro dieléctrico de banda ancha marca Hioki LCR metro en un rango de frecuencias de 50 Hz a 5 MHz.

## 3. Resultados y discusión

La figura 1 muestra los patrones de difracción de rayos X (XRD) de  $\text{BiFeO}_3$  con reducción de tamaño de cristalito a tiempos de 0, 10, 30 y 60 minutos y sinterizadas por plasma de chispa. En el patrón XRD de 0 y 10 min, se detecta el doble pico unificado alrededor de 36-37°, correspondiente a la fase romboédrica de  $\text{BiFeO}_3$  (ICSD #75324,  $R3c$ ), junto con la presencia de mulita ( $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , ICSD #26808,  $P6mm$ ) como fase secundaria. En materiales con estructuras romboédricas, es común encontrar dominios gemelos, que son regiones dentro del material donde la orientación cristalina varía ligeramente. Estos dominios pueden causar diferencias en las posiciones de los picos de difracción o en las frecuencias de los modos vibracionales, resultando en la observación de picos gemelos los cuales se verificaron con el patrón de identificación de fases ICSD #75324. La muestra molida durante 30 minutos muestra las mismas fases, pero con un ensanchamiento general de los picos, lo que se atribuye a una amorfización o un bajo grado de cristalinidad de la fase, además de una disminución en la intensidad de los picos debido a la reducción del tamaño del cristalito y la microdeformación inducida en la estructura cristalina. En la muestra 60, se observa un mayor ensanchamiento de los picos de difracción de  $\text{BiFeO}_3$  y  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , indicando una fracción considerable de nanomateriales debido a la tensión mecánica inducida. La presencia de picos característicos de  $\text{BiFeO}_3$  indica que ocurre una transición de fase a  $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ .



**Figura 1:** Patrones de difracción de rayos X de  $\text{BiFeO}_3$  con reducción de tamaño de cristalito a tiempos de 0, 10, 30 y 60 minutos y sinterizadas por plasma de chispa.

Asimismo, se realizó un análisis Rietveld para determinar la influencia del tamaño de cristalito con el tiempo de molienda. A medida que aumenta el tiempo, el tamaño de cristalito de BiFeO<sub>3</sub> disminuye, mientras que el tamaño de cristalito de Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> no sigue una tendencia clara. La fase dominante cambia de BiFeO<sub>3</sub> a Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> con el aumento de tiempo de molienda. La calidad del ajuste de los datos, indicada por R<sub>wp</sub> y χ<sup>2</sup>, varía, con una ligera tendencia al aumento de χ<sup>2</sup>, lo que puede indicar un ajuste menos preciso o mayor complejidad en la estructura de la muestra a tiempos más largos.

**Tabla 1:** Resultados de refinamiento Rietveld de difracción de rayos X de BiFeO<sub>3</sub> con reducción de tamaño de cristalito a tiempos de 0, 10, 30 y 60 minutos y sinterizadas por plasma de chispa.

Tiempo (min)	Fase, Grupo espacial	Tamaño cristalito (nm)	% en peso	R <sub>wp</sub>	χ <sup>2</sup>
0	BiFeO <sub>3</sub> , R3c	359.859 ± 7.661	95.456 ± 1.544	17.78	1.65
	Bi <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>9</sub> , Pbam	389.732 ± 6.846	4.544 ± 0.769		
10	BiFeO <sub>3</sub> , R3c	261.184 ± 4.361	87.739 ± 2.183	13.45	1.82
	Bi <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>9</sub> , Pbam	154.795 ± 3.647	12.261 ± 2.116		
30	BiFeO <sub>3</sub> , R3c	180.261 ± 3.341	45.541 ± 2.183	26.34	1.76
	Bi <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>9</sub> , Pbam	121.795 ± 5.262	54.354 ± 2.116		
60	BiFeO <sub>3</sub> , R3c	111.248 ± 1.651	2.861 ± 0.221	15.86	1.91
	Bi <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>9</sub> , Pbam	176.612 ± 3.454	97.139 ± 1.769		

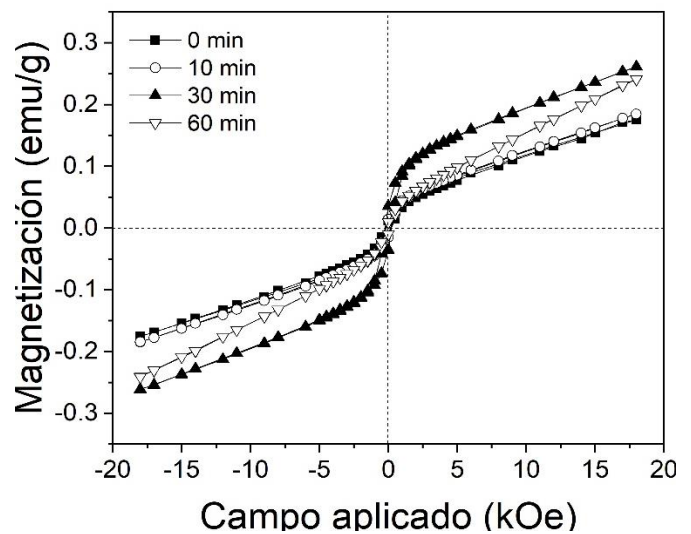
Las curvas de histéresis magnética a temperatura ambiente de los polvos de BiFeO<sub>3</sub> obtenidos mediante el proceso de reducción de tamaño de cristalito en diferentes tiempos, de 0 a 60 minutos, se muestran en la Figura 2. Se observa un cambio evidente aumento del orden ferrimagnético con el aumento del tiempo de molienda. La muestra de polvo de 0 minutos muestra un orden débil ferromagnético, con una magnetización baja tendiendo a una susceptibilidad magnética de 1.87 x 10<sup>-6</sup>. La muestra de 30 minutos presenta un débil orden ferromagnético, con una magnetización específica de 1.26 emu/g a 18 kOe del campo aplicado y un campo coercitivo de 0.14 kOe. Un comportamiento similar se obtiene para la muestra de 60 minutos, que muestra una magnetización específica de 2.13 emu/g a 18 kOe del campo aplicado y un campo coercitivo de 114 Oe.

El magnetismo impropio en la ferrita de bismuto (BiFeO<sub>3</sub>) de las muestras 0, 10 se refiere a fenómenos magnéticos que no son inherentes a la estructura magnética de base, sino que surgen debido a perturbaciones o modificaciones específicas en el sistema como. la interrupción del cicloide de momentos magnéticos de la interacción D-M. La interrupción del cicloide puede ocurrir por varios factores, como la aplicación de campos magnéticos externos, tensiones mecánicas, o defectos en el material

La modificación en el comportamiento magnético, de orden antiferromagnético a ferromagnético, observada en las muestras sometidas al proceso de reducción de tamaño de cristalito, se

puede atribuir a dos efectos. En primer lugar, la reducción del tamaño de cristalito por debajo de 62 nm. Aunque no se midió la estructura de espín cicloidal, es bien conocido que la interacción de Dzyaloshinskii-Moriya, modulada a una estructura de espín en espiral, es una fuente de comportamiento ferromagnético débil en compuestos G-antiferromagnéticos de BiFeO<sub>3</sub>. Por lo tanto, si el tamaño del cristalito es inferior a 62 nm, se induce un ferromagnetismo débil. En segundo lugar, la microdeformación inducida por la reducción del tamaño de cristalito y la generación de defectos internos, que actúan como centros de fijación efectivos para los dominios magnéticos, lo que podría explicar el orden ferrimagnético en los materiales procesados por remolienda, ya que los dominios magnéticos creados no están frustrados.

El cambio en el orden magnético no puede atribuirse a la presencia de Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, ya que este compuesto presenta un orden antiferromagnético y comportamiento ferroeléctrico en su forma masiva. Por lo tanto, sus efectos no pueden detectarse en la curva de histéresis magnética. Además, las curvas de histéresis magnética de las muestras sometidas a reducción de tamaño de cristalito muestran una reducción gradual en el valor coercitivo con tiempos de molienda más prolongados, tendiendo a cero, similar a un orden superparamagnético.



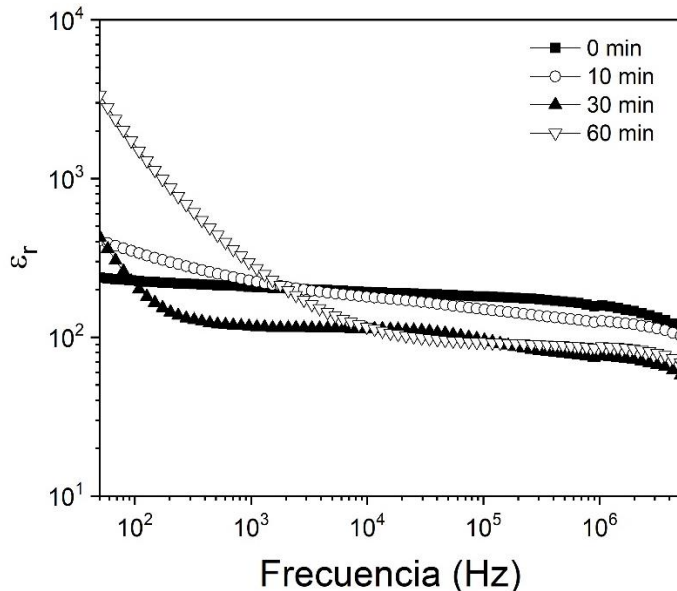
**Figura 2:** ciclos de histéresis magnética de BiFeO<sub>3</sub> con reducción de tamaño de cristalito a tiempos de 0, 10, 30 y 60 minutos y sinterizadas por plasma de chispa.

La dependencia de la permitividad y la disipación dieléctrica con la frecuencia en las muestras cilíndricas con diferentes tiempos de reducción de tamaño de cristalito (0, 10, 30 y 60 minutos) se ilustra en las Figuras 3 y 4, respectivamente. El método SPS (Sinterización por Pulsos de Campo) es generalmente adecuado para materiales con alta conductividad eléctrica; sin embargo, presenta dificultades en la fabricación de muestras cilíndricas de BiFeO<sub>3</sub> debido a su alta permitividad relativa y baja conductividad eléctrica.

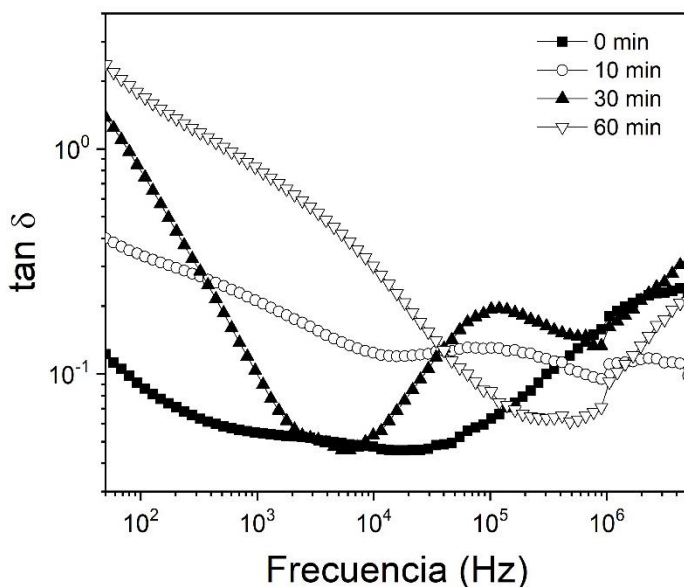
En todas las muestras analizadas, la permitividad relativa (Figura 3) muestra pendientes notables a bajas frecuencias (<10<sup>2</sup> Hz), lo que se debe al efecto combinado de las valencias mixtas de Fe<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup>. Estas valencias mixtas afectan la respuesta dieléctrica del material. Además, las inhomogeneidades en el material, como las fases secundarias de mulita, que tienen bajos valores de permitividad relativa a temperatura ambiente, se ajustan al modelo de Maxwell-Wagner. Este modelo sugiere que a bajas frecuencias (<10<sup>4</sup> Hz), los desplazamientos de carga dentro

del material son los principales contribuyentes a la permitividad relativa. Estos desplazamientos de carga están típicamente asociados con características de la capa dieléctrica, como fronteras de grano, vacantes y defectos.

Se puede observar una región con cambios de pendiente más suaves después de  $10^2$ - $10^3$  Hz. A frecuencias superiores a  $10^5$  Hz, se produce una disminución en la permitividad relativa, ya que las cargas polarizables no tienen suficiente tiempo para seguir el campo aplicado. Los dipolos inducidos tampoco tienen tiempo para relajarse adecuadamente, lo que se manifiesta en una reducción de la constante dieléctrica en el rango de altas frecuencias. Esta tendencia es consistente con la incapacidad de las cargas para responder de manera efectiva a campos eléctricos de alta frecuencia.



**Figura 3:** Permitividad relativa de  $\text{BiFeO}_3$  con reducción de tamaño de cristalito a tiempos de 0, 10, 30 y 60 minutos y sinterizadas por plasma de chispa.



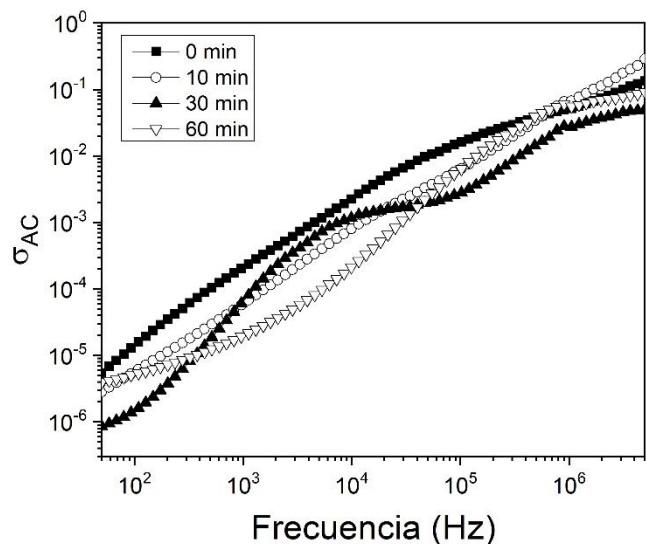
**Figura 4:** Pérdidas dieléctricas de  $\text{BiFeO}_3$  con reducción de tamaño de cristalito a tiempos de 0, 10, 30 y 60 minutos y sinterizadas por plasma de chispa.

Los fenómenos de conductividad ofrecen una perspectiva interesante cuando se estudian a través del método de sinterización

comúnmente utilizado en materiales conductores. La Figura 5 ilustra cómo varía la conductividad eléctrica ( $\sigma_{AC}$ ) con la frecuencia a temperatura ambiente. Para investigar el comportamiento de la conductividad con la frecuencia a una temperatura constante en una variedad de materiales, se utiliza frecuentemente la ley de potencia propuesta por Jonscher, que proporciona un marco teórico útil para comprender estos fenómenos.

Como se observa, a la frecuencia más baja ( $\sigma_{DC}$ ), la muestra sin molienda (0 minutos) presenta una  $\sigma_{AC}$  de aproximadamente  $10^{-9}$  S/cm, un valor característico de materiales aislantes. A medida que aumenta el tiempo de molienda y la presencia de la fase de mulita en las muestras cilíndricas (a los 30 y 60 minutos), la conductividad eléctrica también aumenta, alcanzando valores de aproximadamente  $10^{-8}$  y  $10^{-7}$  S/cm, respectivamente. Este incremento en la conductividad se puede atribuir al efecto combinado de las valencias mixtas de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$  y la presencia de mulita, que actúa como un material conductor.

Las fases secundarias presentes en la síntesis de  $\text{BiFeO}_3$ , como la mulita, desempeñan un papel crucial al introducir características conductoras en el material. La mulita tiene una alta capacidad para transferir cargas, lo que contribuye a la corriente de fuga observada en las muestras. En consecuencia, la presencia de mulita en las muestras de  $\text{BiFeO}_3$  no solo aumenta la conductividad, sino que también ofrece una explicación para las variaciones observadas en la conductividad a diferentes tiempos de molienda.



**Figura 5:** Conductividad en corriente alterna de  $\text{BiFeO}_3$  con reducción de tamaño de cristalito a tiempos de 0, 10, 30 y 60 minutos y sinterizadas por plasma de chispa.

#### 4. Conclusiones

Los polvos de ferrita de bismuto se produjeron con éxito mediante molienda de alta energía durante 5 horas, luego el polvo fue sometido al proceso de reducción de tamaño de cristalito durante 0, 10, 30 y 60 minutos. No se detectó una transición de fase en los polvos obtenidos del proceso; lo que significa que la energía mecánica no es suficiente para desestabilizar la fase de  $\text{BiFeO}_3$ . Sin embargo, el análisis de XRD muestra que el proceso de remolienda induce un ensanchamiento en las intensidades relativas de  $\text{BiFeO}_3$  en los patrones de XRD, causado por la reducción del tamaño del cristalito y la micro deformación. Se



promueve una transición de orden AFM a orden FM cuando se aplica remolienda, atribuido al aumento en la micro de formación y la reducción en el tamaño del cristalito, que inhibe la interacción Dzyaloshinski-Moriya. Después de la sinterización por SPS, se produce un aumento en la cantidad de fase de  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  y tamaño de cristalito, atribuido a la recristalización de la mulita durante el tratamiento por SPS.

### Conflicto de intereses

Los autores declaran que no existen conflictos de intereses.

### Referencias

- Bernardo M.S., 2014 Synthesis, microstructure and properties of  $\text{BiFeO}_3$ -based multiferroic materials: a review, *Bol. Soc. Espanola de Cerámica y Vidrio*, 53,1-14.  
DOI:10.3989/cyv.12014.
- Kothai V., Ranjar R., 2012, Synthesis of  $\text{BiFeO}_3$  by carbonate precipitation, *Bull. Mater. Sci.* 35. 157-161.  
DOI:10.1007/s12034-012-0266-x
- Mi L., Jensen T.N., Christensen M., 2011. High-temperature and high-pressure aqueous solution formation, growth, crystal structure, and magnetic properties of  $\text{BiFeO}_3$  nanocrystals, *Chem. Mater.* 23,1158-1165.  
DOI:10.1021/cm102575w.
- Saenrang W., Davidson B.A., Maccherozzi F., Podkaminer J.P., Irwin J., Johnson R.D., Freeland J.W., Iniguez J., Schad J.L., Reiersen K., Frederick J.C., Vaz C.A.F., Howald L., Kim T.H., Ryu S., 2017. Deterministic and robust roomtemperature exchange coupling in monodomain multiferroic  $\text{BiFeO}_3$  heterostructures, *Nat. Commun.* 8,1-8  
DOI: 10.1038/s41467-017- 01581-6.
- Vijayasundaram S.V., Suresh G., Kanagadurai R., 2015. Synthesis, thermal, structural, and magnetic properties of phase-pure nanocrystalline  $\text{BiFeO}_3$  via wet chemical route, *Appl. Phys. A* 121, 681-688  
DOI:10.1007/s00339-015-9454-z.
- Zhou J.P., Xiao R.J., 2015. Novel behaviors of single crystalline  $\text{BiFeO}_3$  nanorods hydrothermally synthesized under magnetic field, *J. Mater. Chem. C*, 3, 6924-6931.  
DOI:10.1039/c5tc00747j.