

Efecto de sinterizado sobre las propiedades de la ferrita de lantano-níquel

Effect of sintering on the properties of lanthanum-nickel ferrite

X.J. Téllez-Tovar , J.A. Rivera-Hernández , J.C. Aguirre-Espinosa *, O. Rosales-González 
A.M. Bolarín-Miró , F. Sánchez-De Jesús 

Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

Resumen

Se sintetizaron polvos de ferrita de lantano dopada con Ni^{2+} con concentración 0.1 molar ($\text{LaFe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$) empleando como método de síntesis molienda mecánica de alta energía utilizando óxidos como precursores, los cuales se sometieron a un proceso de sinterización a diferentes temperaturas con la finalidad de evaluar el efecto de la temperatura sobre sus propiedades magnéticas y eléctricas. La caracterización de la estructura cristalina se realizó empleando la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) confirmando la obtención de ferrita de lantano (LaFeO_3 , LFO) con fase ortorrómbica y sin encontrar evidencias de fases secundarias. Mediante Magnetometría de Muestra Vibrante (MMV) se determinó un comportamiento ferromagnético para la muestra sinterizada a 1073K. Finalmente empleando espectroscopía de impedancia con LCR se aprecia un comportamiento Maxwell-Wagner en todas las muestras, así como una disminución de la conductividad eléctrica conforme la temperatura de sinterización aumenta, lo cual es atribuido a distorsiones estructurales provocadas por el dopante.

Palabras Clave:

Multiferroico, ferrita de lantano, LaFeO_3 , sinterización, dopaje, ferromagnético.

Abstract

Lanthanum ferrite powders doped with Ni^{2+} at 0.1 molar concentration ($\text{LaFe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$) were synthesized using as synthesis method high energy mechanical milling using oxides as precursors, which were subjected to a sintering process at different temperatures in order to evaluate the effect of temperature on their magnetic and electrical properties. The characterization of the crystalline structure was carried out using the X-Ray Diffraction (XRD) technique, confirming the obtaining of lanthanum ferrite (LaFeO_3 , LFO) with orthorhombic phase and without finding evidence of secondary phases. By means of Vibrating Sample Magnetometry (VSM) a ferromagnetic behavior was observed for sample sintered at 1073 K. Finally using impedance spectroscopy with LCR a Maxwell-Wagner behavior is observed for all the samples, as well as a decrease of the electrical conductivity as the sintering temperature increases, which is attributed to structural distortions caused by the dopant.

Key words:

Multiferroic, lanthanum ferrite, LaFeO_3 , Sintering, doping, ferromagnetic.

1. Introducción

Un material multiferroico es aquel que posee dos órdenes ferroicos de manera simultánea, la ferrita de lantano (LaFeO_3 , LFO) es un caso particularmente interesante, debido a que es un material ferroeléctrico que posee un comportamiento antiferromagnético. La LFO es un óxido con una estructura tipo perovskita y fase ortorrómbica, a temperatura ambiente presenta altas corrientes de fuga y baja polarización eléctrica. Dichas propiedades eléctricas y magnéticas la hacen apta para su uso en diversas aplicaciones tecnológicas, específicamente en grabación magnética de dispositivos optoelectrónicos, catálisis, cátodos en celdas de combustible y sensores, entre otros (Ramírez et al. 2021).

Este óxido ha despertado un gran interés, dado que su estructura cristalina permite incorporar e intercambiar iones ya sea en posiciones de lantano, de hierro o incluso simultáneamente en ambas posiciones y, en consecuencia, las propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas pueden modularse.

A pesar de sus interesantes propiedades, las aplicaciones de la LFO se ven limitadas debido a su comportamiento AFM, donde el momento magnético neto del material es nulo, debido a que los momentos magnéticos de los iones de Fe^{3+} vecinos, ubicados en los sitios octaédricos de la celda, se disponen en la misma dirección y en sentido opuesto, cancelándose entre sí (Olivares et al. 2022).

Se ha buscado modificar el orden magnético mediante dopaje catiónico con diferentes elementos como Na^+ (Cao et al. 2017),

*Autor para la correspondencia: ag133712@uaeh.edu.mx

Correo electrónico: te318299@uaeh.edu.mx (Ximena Jocelyn Téllez-Tovar), ri360673@uaeh.edu.mx (Joel Adrián Rivera-Hernández), ag133712@uaeh.edu.mx (Julio Cesar Aguirre-Espinosa), omarrosales91@gmail.com (Omar Rosales-González), abolarin@uaeh.edu.mx (Ana María Bolarín-Miró), fsanchez@uaeh.edu.mx (Félix Sánchez-De Jesús).

Ba²⁺ (Bidrawn et al. 2008) entre otros, demostrando que el orden AFM puede ser suprimido debido a: (i) distorsiones estructurales por la diferencia de radio iónico, y (ii) la presencia de iones de Fe⁴⁺ generados como mecanismo de compensación de cargas al sustituir con un catión de carga diferente usualmente cationes divalentes. La presencia de Fe⁴⁺ enlazado a Fe³⁺ a través de un O²⁻ genera un acoplamiento ferromagnético entre espines lo cual modifica el orden AFM.

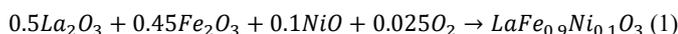
Por lo anterior en este trabajo de investigación se propone el dopaje de la LFO con níquel, siendo posible la sustitución de Fe³⁺ por Ni²⁺ de acuerdo a las reglas de Hume-Rothery y debido a que poseen un radio iónico similar, siendo de 0.645 y 0.69 Å respectivamente (Shannon, 1976). Por otro lado, el Ni²⁺ también puede estabilizarse en una coordinación octaédrica al igual que el Fe³⁺, lo que favorece el intercambio de los iones en la estructura cristalina. (Sukpirom et al. 2011). Se suma a lo anterior que el momento magnético del Ni²⁺ (2.8 μ_B), el cual es muy diferente al del Fe³⁺ (5.9 μ_B), lo cual permite prever que al sustituir en posiciones del Fe³⁺ modificará la estructura magnética y, por lo tanto, frustrará el orden antiferromagnético (Betancourt et al. 2018).

Con base en lo anterior, se estudió la composición LaFe_{0.9}Ni_{0.1}O₃ con el fin de determinar el efecto de la temperatura de sinterización en el proceso de difusión en estado sólido y, en consecuencia, sobre la estructura cristalina y su dependencia con las propiedades eléctricas y magnéticas.

2. Desarrollo experimental

2.1 Síntesis de polvos

Para llevar a cabo la síntesis de la ferrita de lantano dopada con níquel, se utilizaron los siguientes óxidos como precursores: Fe₂O₃ (Sigma Aldrich, 99% de pureza), La₂O₃ (Sigma Aldrich, 99.9% de pureza) y NiO (Sigma Aldrich, 99.8% de pureza). Dichos óxidos se mezclaron en proporciones estequiométricas de acuerdo a la siguiente ecuación química:



Después de obtener la mezcla estequiométrica, se colocó en viales junto con bolas de acero en una relación en peso de bolas:polvo de 10:1. La molienda se llevó a cabo en un molino de alta energía (SPEX 8000D) en condiciones de temperatura ambiente y atmósfera de aire durante un tiempo de 5 horas, con intervalos de 90 minutos de molienda seguidos de 30 minutos de reposo para evitar el sobrecalentamiento del equipo usado.

Los polvos activados mecánicamente fueron sometidos a un prensado uniaxial a una presión de 1500 MPa para producir compactos cilíndricos de 10 mm de diámetro y ~1 mm de espesor. Dichos compactos se sometieron a un proceso de sinterizado a diferentes temperaturas, que variaron desde 1073 K hasta 1473 K en incrementos de 100 K. El tiempo total de sinterización fue de 4 horas.

2.2 Caracterización cristalográfica

La estructura cristalina de todos los compactos sinterizados a diferentes temperaturas se determinó empleando un difractómetro de rayos X (Bruker D-8) equipado con una fuente de radiación de CuKα1 (λ=1.541874) en un rango 2θ de 20 a 80°. Se realizó

refinamiento Rietveld a los patrones de difracción utilizando el software MAUD.

2.3 Caracterización magnética y eléctrica

Se llevaron a cabo mediciones de los ciclos de histéresis magnética a temperatura ambiente de los compactos sinterizados utilizando un magnetómetro de muestra vibrante (MicroSense EV7). Durante las mediciones, se aplicó un campo magnético controlado máximo de ±18 kOe. Por otro lado, la caracterización eléctrica se realizó utilizando un medidor LCR, (Hioki 3532-50) a temperatura ambiente, en un rango de frecuencia de 5x10¹ a 5x10⁶ Hz. Previo a la caracterización eléctrica las caras planas de los compactos fueron recubiertas con Au-Pd mediante la técnica de Sputtering.

3. Resultados y discusión

3.1 Difracción de rayos X

Los difractogramas refinados correspondientes a los compactos de LaFe_{0.9}Ni_{0.1}O₃ sinterizados durante 4 horas, a temperaturas comprendidas entre 1073 y 1473 K, con incrementos de 100 K, se muestran en la Figura 1.

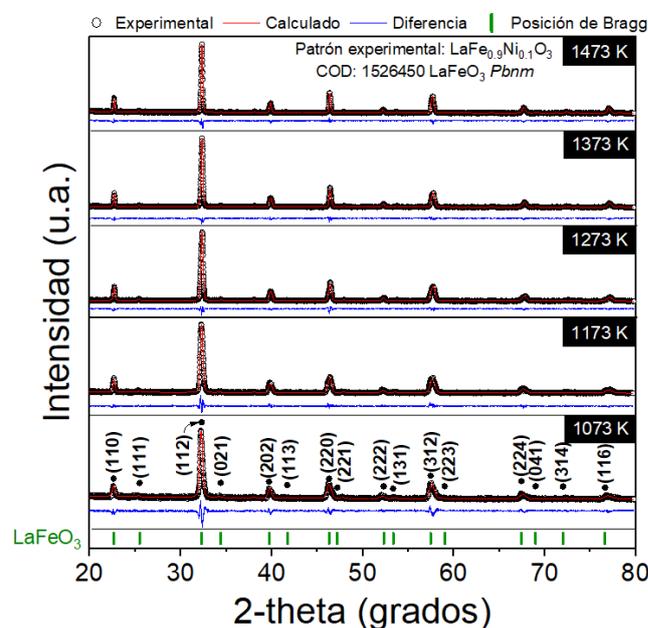


Figura 1: Difractogramas de mezclas estequiométricas de polvos para obtener LaFe_{0.9}Ni_{0.1}O₃ molidas durante 5 h, prensadas y sinterizadas a temperaturas entre 1073 K y 1473 K.

Tal como se observa en los difractogramas se confirma que, con el método de síntesis utilizado, se logra obtener exitosamente LaFe_{0.9}Ni_{0.1}O₃ sin la presencia de fases secundarias siendo consistente para todas las temperaturas analizadas. Adicionalmente todos los picos de difracción se identificaron con la LaFeO₃ de estructura ortorrómbica (COD 1526450) y grupo espacial Pbnm (62), lo cual es congruente con diversos autores (Matin et al. 2019). La obtención de la ferrita de lantano sin fases secundarias para todas las temperaturas se atribuye a que la activación de los óxidos precursores, mediante molienda de alta energía, ha mostrado ser un método efectivo para reducir la temperatura para la síntesis de cerámicos avanzados (Bolarín et al. 2007).

En la Figura 2 se presenta un aumento del pico principal de la LFO el cual se encuentra en $\sim 32.2^\circ$ en 2-theta y con un plano de difracción (112). Dicho pico muestra un desplazamiento hacia ángulos mayores, lo que se atribuye a que el Ni^{2+} sustituye al Fe^{3+} en la estructura de la LFO, ocasionando una distorsión estructural en el arreglo cristalino debido a la diferencia en sus radios iónicos (Ni^{2+} 0.69 Å y Fe^{3+} 0.645 Å), lo cual concuerda con lo reportado por distintos autores (Rai et al 2017, Triyono et al 2019) adicionalmente la diferencia de cargas de Ni^{2+} y Fe^{3+} genera un mecanismo de compensación de carga con la finalidad de mantener la neutralidad en el material, lo que promueve la generación de vacancias de oxígeno y el cambio de estado de oxidación de Fe^{3+} a Fe^{2+} incrementando las distorsiones en la estructura cristalina (Matin et al 2019).

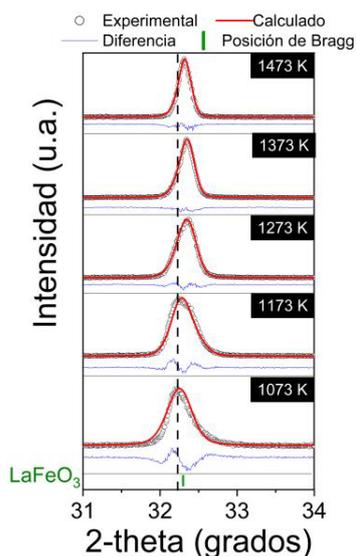


Figura 2: Ampliación de los difractogramas de $\text{LaFe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ sinterizadas a temperaturas entre 1073 y 1473 K.

Se llevó a cabo un análisis de refinamiento Rietveld para evaluar los parámetros de red, el tamaño de cristal y los microesfuerzos en función de la temperatura de sinterización. Los resultados de este análisis se muestran en la tabla 1.

Tabla 1: Datos de refinamiento Rietveld de los compactos $\text{LaFe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ sinterizados a temperatura entre 1073 K y 1473 K.

Temperatura de sinterizado (K)	1073	1173	1273	1373	1473
Fase	LaFeO_3	LaFeO_3	LaFeO_3	LaFeO_3	LaFeO_3
Grupo espacial	Pbnm	Pbnm	Pbnm	Pbnm	Pbnm
Peso (%)	100%	100%	100%	100%	100%
Tamaño de cristal (nm)	1028.4 ± 40.61	5282.5 ± 813.6	6264.8 ± 840.4	7929.2 ± 906.2	12008.6 ± 1859.6
Microstrain ($\times 10^{-4}$)	20.25 ± 0.58	30.47 ± 0.36	24.07 ± 0.34	12.86 ± 0.31	8.34 ± 0.19
Rwp	19.22	17.76	16.09	16.87	18.09
χ^2	1.2	1.16	1.15	1.13	1.08

El análisis de refinamiento Rietveld confirma la presencia única de la fase ortorrómbica de LaFeO_3 . Se observa que a medida que aumenta la temperatura de sinterización, el tamaño de cristal se incrementa y los microesfuerzos disminuyen, lo que es congruente con el desplazamiento de los picos mostrados en la Figura 2,

atribuyéndolo a la densificación del material lo anterior concuerda con lo reportado por Yang et al 2023 y Cao et al 2019.

3.2 Magnetometría de muestra vibrante

Los resultados de los ciclos de histéresis magnética de los compactos sinterizados a temperaturas entre 1073 K y 1473 K durante 5 horas, se muestran en la Figura 3.

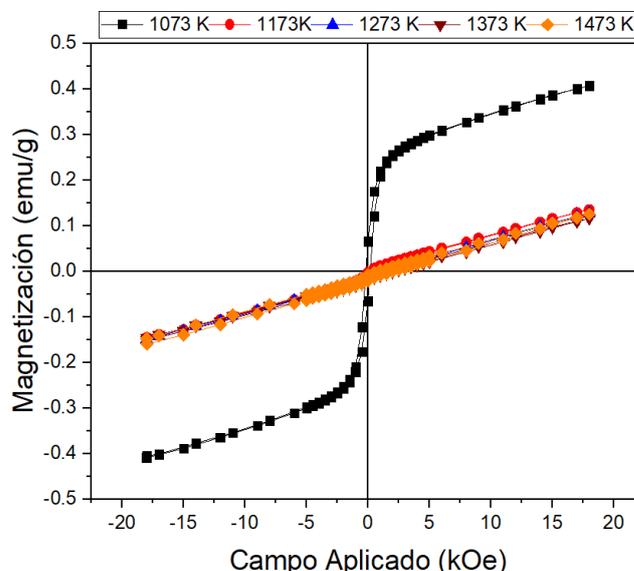


Figura 3: Ciclos de histéresis magnética de compactos de $\text{LaFe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ sinterizados a temperaturas entre 1073 y 1473 K.

La sinterización de $\text{LaFe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ a 1073 K revela un comportamiento ferromagnético que se atribuye a la posible presencia de Fe_2O_3 en cantidades pequeñas como remanente de los óxidos precursores usados en la síntesis (Chao et al. 2022).

Posterior a esta temperatura, se observa un comportamiento antiferromagnético, que puede atribuirse a distorsiones estructurales generadas por la difusión consecuencia del aumento de la temperatura de sinterización que sean responsables de la cancelación de espines dando nuevamente a la ferrita su orden AFM descartando el posible canteo en la muestra sinterizada a 1073 K o el cambio de orden debido a la diferencia de momentos magnéticos con el dopante.

3.3 Propiedades dieléctricas

Se llevaron a cabo pruebas dieléctricas en los materiales de estudio para determinar sus propiedades eléctricas tales como permitividad relativa (ϵ_r), pérdidas dieléctricas ($\tan \delta$) y conductividad eléctrica. Estos resultados se muestran en las Figuras 4, 5 y 6, respectivamente.

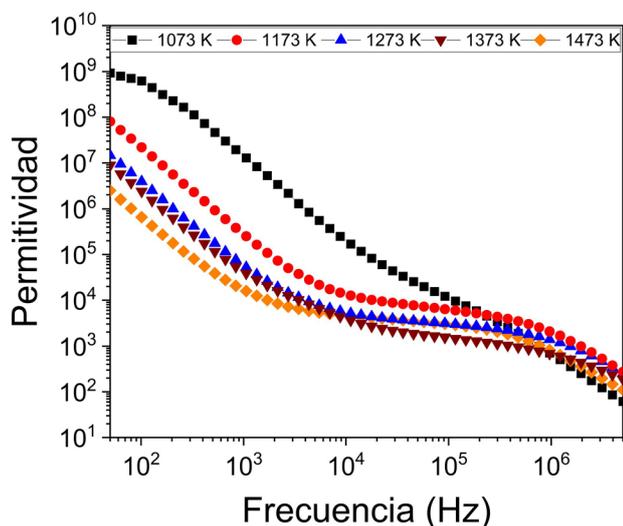


Figura 4: Permitividad relativa a temperatura ambiente de compactos de $\text{LaFe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ sinterizados a temperaturas entre 1073 y 1473 K.

En la Figura 4 a bajas frecuencias se aprecia la variación de permitividad relativa respecto a la frecuencia, pasando del orden de 10^9 a 10^6 conforme se incrementa la temperatura de sinterizado. Todas las muestras exhiben un comportamiento tipo Maxwell-Wagner que es acorde a los valores altos de permitividad a bajas frecuencias asociados a portadores de carga. Adicionalmente, se observa un proceso de relajación dieléctrica entre las frecuencias 10^4 y 10^6 Hz, finalmente a altas frecuencias la permitividad se encuentra en valores entre 10^2 y 10^3 para todas las muestras en estudio.

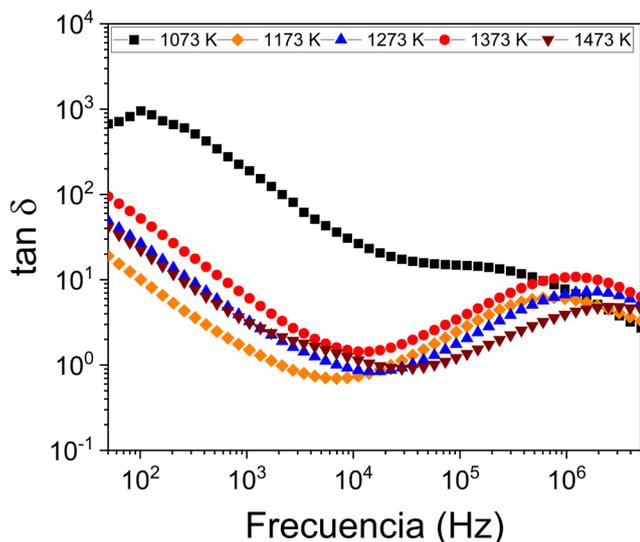


Figura 5: Pérdidas dieléctricas de compactos de $\text{LaFe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ sinterizados a temperaturas entre 1073 y 1473 K.

En la Figura 5 se presenta la variación de las pérdidas dieléctricas ($\tan \delta$) en función de la frecuencia. Se observa que a bajas frecuencias las pérdidas disminuyen cuando se incrementa la temperatura de sinterización, adicionalmente las pérdidas disminuyen con el incremento de la frecuencia, y disminuyen de manera significativa hasta alcanzar valores alrededor de 50 con dos aparentes procesos de relajación dieléctrica alrededor de 10^4 y 10^6 Hz respectivamente.

Esta tendencia se aprecia en todas las composiciones, independientemente de la temperatura de sinterización.

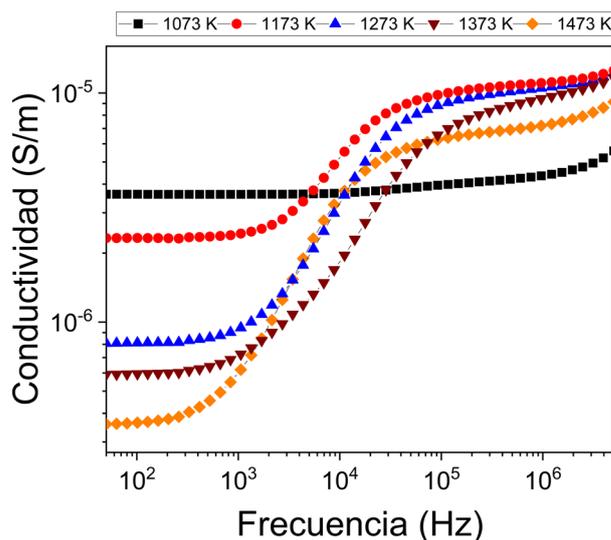


Figura 6: Conductividad eléctrica de compactos de $\text{LaFe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ sinterizados a temperaturas entre 1073 y 1473 K.

Finalmente, se realizó la evaluación de la conductividad a temperatura ambiente en función de la frecuencia, como se muestra en la Figura 6. En dicha figura se puede observar que a bajas frecuencias la conductividad eléctrica disminuye respecto al incremento de la temperatura de sinterización, esto debido a las distorsiones estructurales causadas por el Ni, debido a que los ángulos Fe-O-Fe se ven reducidos, sin embargo, después del proceso de relajación la conductividad eléctrica aumenta sin importar la temperatura de sinterización, este comportamiento es típico en materiales semiconductores.

Conclusiones

Se realizó exitosamente la síntesis de $\text{LaFe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ de una sola fase ortorrómbica sinterizada a temperaturas de 1073 a 1473 K durante 5 h, el estudio magnético de los compactos sinterizados reveló un comportamiento ferromagnético para el compacto sinterizado a 1073K atribuido a la presencia de Fe_2O_3 en cantidades pequeñas. La difusión del Ni^{2+} en la estructura resultó en un orden AFM a temperaturas superiores a 1073 K. Las pruebas dieléctricas mostraron una reducción significativa en las pérdidas dieléctricas ($\tan \delta$) a medida que aumentaba la frecuencia. La conductividad disminuyó con la temperatura de sinterización debido a las distorsiones estructurales causadas por el Ni^{2+} , lo que redujo los ángulos de enlace Fe-O-Fe, pero posterior a un proceso de relajación, la conductividad aumentó ligada a la conductividad mixta propia del material. En estos resultados destacan la importancia de la temperatura y la composición en las propiedades eléctricas y magnéticas de las ferritas de lantano, con implicaciones para posibles aplicaciones en dispositivos electrónicos y magnéticos.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías de México (CONAHCyT) bajo el proyecto CF-2023-G-76.

Conflicto de intereses

Los autores declaran que no existen conflictos de intereses.

Referencias

- Betancourt-Cantera L.G., Bolarín-Miró A.M., Cortés-Escobedo C.A., Hernández-Cruz L.E., Sánchez-De Jesús F. (2018) Structural transitions and multiferroic properties of high Ni-doped BiFeO₃. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 456, 381–389. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.02.065
- Bidrawn, F., Lee, S., Vohs, J. M., & Gorte, R. J. (2008). The effect of Ca, Sr, and Ba doping on the ionic conductivity and cathode performance of LaFeO₃. *Journal of the Electrochemical Society*, 155(7), B660. DOI: 10.1149/1.2907431
- Bolarín, A., Sánchez, F., Ponce, A. and Martínez, E., (2007) Mechano-synthesis of lanthanum manganite. *Materials Science and Engineering: A-structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 454-455, 69-74. DOI: 10.1016/j.msea.2006.12.062
- Cao, E., Aiting, W., Wang, H., Qin, Y., Zhang, Y., Hao, W., Sun, L., (2019) Effect of sintering temperature and ethanol on the dielectric properties of LaFeO₃ ceramics. *Applied Physics A Materials Science & Processing* 125(1), 40. DOI: 10.1007/s00339-018-2357-z
- Cao, E., Qin, Y., Cui, T., Sun, L., Hao, W., & Zhang, Y. (2017). Influence of Na doping on the magnetic properties of LaFeO₃ powders and dielectric properties of LaFeO₃ ceramics prepared by citric sol-gel method. *Ceramics International*, 43(10), 7922-7928. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.03.119
- Chao, H., Shu, H., Jun, L., Yun, J., Wei, C., Kun, A.L., Yu, L., Van, N. (2022). Solar-light-driven LaFe_xNi_{1-x}O₃ perovskites oxides for photocatalytic Fenton-like reaction to degrade organic pollutants. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 13, 882-895. DOI: 10.3762/bjnano.13.79
- Matin, M.A., Hossain, M.M., Mozahid, F.A., Ali, M.A., Hakim, M.A., Islam, M.F. (2019). Dielectric and optical properties of Ni-doped LaFeO₃ nanoparticles. *SN Applied Sciences*. 1(11). DOI: 10.1007/s42452-019-1453-9
- Olivares-Lugo, L., Sánchez-De Jesús, F., Rosales-González, O., Cortés-Escobedo, C., Barba-Pingarrón, A. and Bolarín-Miró, A., (2022). Evidence of magnetodielectric coupling in bismuth doped lanthanum ferrite obtained by high-energy ball milling. *Physica B: Condensed Matter*, 643, 414190. DOI: 10.1016/j.physb.2022.414190
- Rai A., Thakur A.K., Effect of Co-substitution on structural, optical, dielectric and magnetic behavior of LaFeO₃, *Journal of Alloys and Compounds*, 695, (25), 3579-3588. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.11.407
- Ramirez Martin, C., Figueredo Amaya, D., Mesa Chaparro, J. (2021). Propiedades físicas de estructuras tipo perovskita: Síntesis y aplicaciones. Obtenido de *AiBi Revista De Investigación, Administración E Ingeniería*, 8(S1), 307-314. DOI: 10.15649/2346030X.2474
- Shannon, R., 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica*, 32(5), 751-767. DOI: 10.1107/S0567739476001551
- Sukpirom, N., Iamsaard, S., Charojrochkul, S., Yeyongchaiwat, J. (2011). Synthesis and properties of LaNi_{1-x}Fe_xO_{3-δ} in SOFC. *Journal of Materials Science* 46(20), 6500-6507. DOI: 10.1007/s10853-011-5596-3
- Triyono D., Laysandra H., Liu H. L., Anugrah A.W. Structural, optical, and dielectric properties of LaFe_{1-x}Mn_xO₃ (x= 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, and 0.20) perovskites, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30, 18584-18598. DOI: 10.1007/s10854-019-02211-1
- Yang, F., Yang, X., Su, K., Lin, J., He, Y., Lin, Q., (2023) Structural and Magnetic Properties of Perovskite Functional Nanomaterials La_{1-x}R_xFeO₃ (R=Co, Al, Nd, Sm) Obtained Using Sol-Gel, *Molecules*, 28, 5745. DOI: 10.3390/molecules28155745