

Modulación de las propiedades multiferroicas del BiFeO₃ mediante co-dopaje con Sr²⁺ y Mn³⁺

F. Pedro-García^{1*}, F. Sánchez-De Jesús¹, A. M. Bolarín-Miró¹
C. A. Cortés-Escobedo², A. Barba Pingarrón³

¹Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5, Mineral de la Reforma, Hidalgo, 42184, México. frndopdro@hotmail.com, fsanchez@uaeh.edu.mx; abolarin@uaeh.edu.mx

²Centro de Investigación e Innovación Tecnológica, Instituto Politécnico Nacional, Cerrada CECATI S/N, Col. Sta. Catarina, Ciudad de México, 02250, México. claudia.alicia.cortes@gmail.com

³Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Ciudad de México, arbapin5@gmail.com

*Autor de correspondencia: frndopdro@hotmail.com

RESUMEN:

La ferrita de bismuto (BiFeO₃) es un material que, a temperatura ambiente, presenta el acoplamiento de dos propiedades ferroicas: ferromagnetismo y ferroelectricidad, es decir, un material multiferroico magnetoeléctrico. Dichas propiedades se deben a su composición química y estructura cristalina tipo perovskita, con fórmula general ABO₃, con grupo espacial romboédrico R3c, distorsionada hacia el eje [111]. Sin embargo, existen algunos problemas para realizar un acople multiferroico magnetoeléctrico fuerte, como lo son la presencia de fases secundarias y el antiferromagnetismo propio de la BiFeO₃ en bulto; con la finalidad de superar dichos problemas, en este trabajo se llevó a cabo el dopaje con dos tipos de cationes. El dopaje con alcalinotérreos, como el Sr²⁺, en las posiciones A, para la inhibición de fases secundarias y en las posiciones B con metales como el Mn³⁺, con un momento magnético diferente al del Fe³⁺. En este trabajo se obtuvieron probetas de ferrita de bismuto co-dopada con estroncio y manganeso, por medio de molienda mecánica durante 5h, partiendo de óxidos precursores, seguido de compactación uniaxial hasta 900 MPa y sinterización hasta 800°C. Por medio de difracción de rayos X, se determinó que al incrementar la concentración de Mn³⁺ las fases secundarias aumentaron. Adicionalmente, mediante magnetometría de muestra vibrante, se observó un comportamiento antiferromagnético, para todas las muestras, con incremento de susceptibilidad magnética al incrementar el contenido de manganeso. Finalmente, de la caracterización dieléctrica se observó un incremento en la constante y disipación dieléctrica al incrementar el contenido de estroncio

Palabras Clave: BiFeO₃, Multiferroico, Co-dopaje Sr²⁺/Mn³⁺, Mecanosíntesis, Magnetoeléctrico.

1. INTRODUCCIÓN

La ferrita de bismuto BiFeO₃ (BFO) ha generado gran interés como un material multiferroico funcional debido a sus propiedades magnéticas y eléctricas, y sobre todo por su posible acople magnetoeléctrico. A temperatura ambiente la BFO presenta una estructura perovskita distorsionada a romboédrica, con antiferromagnetismo combinado

con el orden ferroeléctrico [1,2] . Posee dos temperaturas de transición, la primera es una temperatura ferromagnética de Néel (T_N) a 370 °C, y la segunda es la transición ferroeléctrica con la temperatura de Curie (T_C) a 825 °C [3,4]. Para lograr un óptimo acople magnetoeléctrico a temperatura ambiente es necesario resolver algunos problemas que presenta este material, por un lado el antiferromagnetismo de este material en bulto gobernado por la interacción Dzyaloshinskii-Moriya (DM), y por otro lado la presencia de fases secundarias (mulita $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, y silenita $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$) inevitables por cualquier método de síntesis. [5] Sin embargo, el dopaje en la estructura cristalina de la BiFeO_3 es una solución individual para cada problema antes mencionado. Por un lado, se ha demostrado que el dopaje con cationes alcalinotérreos en las posiciones del bismuto inhibe la presencia de fases secundarias, [6] mientras que el dopaje con metales de transición con un momento magnético diferente al del Fe^{3+} ayudan a modular la interacción D-M.[7] Es por lo anterior que en el objetivo de este trabajo es sintetizar ferrita de bismuto co-dopada con Sr y Mn por el método de mecanosíntesis, partiendo de mezclas estequiométricas de óxidos metálicos de bismuto, hierro, estroncio y manganeso para evaluar el efecto de la concentración del Sr y Mn con estructura cristalina, el comportamiento magnético y dieléctrico.

2. PARTE EXPERIMENTAL

El método para obtener la BiFeO_3 co-dopada con Sr^{2+} y Mn^{3+} fue mediante la molienda mecánica de mezclas estequiométricas de polvos de óxidos comerciales de bismuto (Bi_2O_3), hierro III (Fe_2O_3), estroncio (SrO) y manganeso (Mn_2O_3) durante 5 h en un molino de alta energía Spex 8000D mixer/mill, seguidos de compactación a 900 MPa y sinterizado a 800°C por 2 h para obtener compactos cilíndricos. Se utilizó difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro con fuente de Co para comprobar la formación de la fase de BiFeO_3 , se determinó el orden magnético mediante caracterización magnética mediante un magnetómetro de muestra vibrante (MMV) marca Microsense modelo V7 aplicando un campo máximo de 18 kOe. Finalmente se realizó la caracterización dieléctrica en un rango de frecuencias de 5×10^1 a 5×10^6 Hz en un medidor LCR Hioki 3235-50.

3. RESULTADOS

La Fig. 1 muestra los difractogramas de diferentes mezclas estequiométricas de Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , SrO y Mn_2O_3 molidas durante 5 h, compactados y sinterizados a 800 °C durante 2 h para obtener diferentes concentraciones de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ ($0.1 \leq y \leq 0.4$, $\Delta y=0.1$). La concentración de dopaje con estroncio (x) fue establecida en un valor fijo de 0.05, ya que estudios previos indican que en este valor se inhiben por completo las fases secundarias y se estabiliza la fase romboédrica de la BiFeO_3 . Para facilitar la identificación de las muestras, dichas fueron nombradas en relación con su concentración de manganeso como BSFO, BSFMO 01, BSFMO 02, BSFMO 03, y BSFMO 04. Como se puede observar la muestra que no contiene manganeso (BSFO) esta principalmente compuesta por ferrita de bismuto (BiFeO_3 , ICSD # 75324, $R3c$) acompañada de una pequeña porción de mulita ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, ICSD # 26808, $Pbam$) como fase secundaria. Se puede observar que al incrementar el contenido de estroncio se induce un incremento de mulita, este fenómeno se observa en las muestras co-dopadas con estroncio y manganeso. Por otro lado, los principales picos de difracción

(104) y (110) se observan desplazadas en una aparente unificación de picos, esto se debe al dopaje con estroncio, desplazando el pico (110) hacia la izquierda.

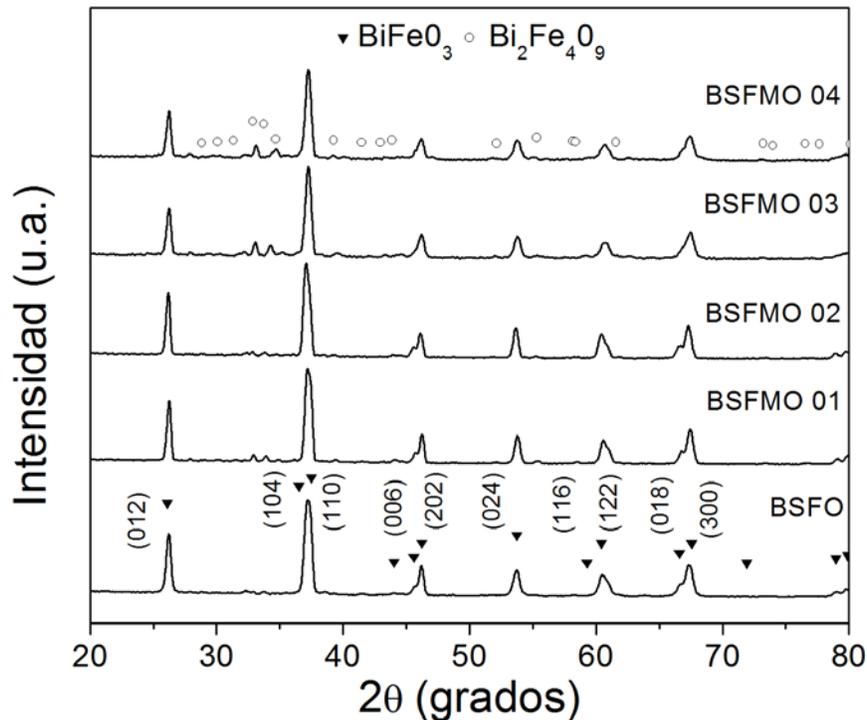


Figura 1. Patrones de difracción de compactos de $Bi_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Mn_yO_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$)

Tabla 1. Resultados de refinamiento Rietveld de compactos de $Bi_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Mn_yO_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$)

Muestra	Fase, grupo espacial	% en peso	Tam. De cristal(nm)	Microstrain ($\times 10^{-4}$)	a	b	c	α	β	γ	R_{wp}	χ^2
BSFO	BiFeO ₃ , R3c	96.237 ± 1.182	116.914 ± 1.875	24.428 ± 0.735	5.571 ± 0.001	5.571 ± 0.001	13.839 ± 0.001	90	90	120	14.1	1.18
	Bi ₂ Fe ₄ O ₉ , Pbma	3.762 ± 0.587	72.423 ± 7.125	12.595 ± 2.225	7.931 ± 0.002	8.604 ± 0.001	5.972 ± 0.002	90	90	90		
BSFMO 01	BiFeO ₃ , R3c	92.35 ± 1.264	119.085 ± 2.687	21.336 ± 0.238	5.576 ± 0.002	5.576 ± 0.002	13.824 ± 0.001	90	90	120	14	1.23
	Bi ₂ Fe ₄ O ₉ , Pbma	7.649 ± 1.935	74.065 ± 1.065	16.062 ± 0.174	7.864 ± 0.004	8.445 ± 0.004	5.973 ± 0.003	90	90	90		
BSFMO 02	BiFeO ₃ , R3c	90.769 ± 1.521	119.281 ± 4.495	22.986 ± 0.758	5.581 ± 0.003	5.581 ± 0.003	13.811 ± 0.001	90	90	120	14.9	1.32
	Bi ₂ Fe ₄ O ₉ , Pbma	9.231 ± 2.344	81.812 ± 1.516	23.776 ± 1.347	7.919 ± 0.008	8.468 ± 0.011	5.991 ± 0.008	90	90	90		
BSFMO 03	BiFeO ₃ , R3c	88.839 ± 0.991	118.044 ± 3.851	28.895 ± 0.931	5.585 ± 0.003	5.585 ± 0.003	13.806 ± 0.001	90	90	120	8.33	0.88
	Bi ₂ Fe ₄ O ₉ , Pbma	11.160 ± 1.738	85.917 ± 6.363	23.361 ± 2.499	7.831 ± 0.002	8.446 ± 0.002	5.913 ± 0.001	90	90	90		
BSFMO 04	BiFeO ₃ , R3c	84.173 ± 1.321	116.223 ± 2.209	27.587 ± 0.803	5.588 ± 0.004	5.588 ± 0.004	13.801 ± 0.001	90	90	120	9.34	1.04
	Bi ₂ Fe ₄ O ₉ , Pbma	15.826 ± 2.625	88.294 ± 6.363	31.423 ± 2.499	8.191 ± 0.005	8.436 ± 0.007	6.008 ± 0.002	90	90	90		

Análisis por medio de refinamiento Rietveld se realizó con la finalidad de determinar el efecto del co-dopaje con Sr²⁺ y Mn³⁺ sobre la estructura cristalina de la ferrita de bismuto. En la Tabla 1, se puede observar un incremento gradual en el porcentaje en

peso de la mulita con relación al incremento de manganeso. Además, la ferrita de bismuto conserva un tamaño de cristal en alrededor de 115 nm, y la mulita un tamaño de 85 nm. El microstrain inducido tiene valores un poco elevados debido al co-dopaje desplazando los átomos de Bi y Fe sus posiciones originales. Por otro lado, se observa un cambio sistemático en los parámetros de red con el incremento de los parámetros a y b , con la disminución del parámetro de red c . Se observa un buen ajuste del refinamiento por los parámetros R_{wp} y χ^2 .

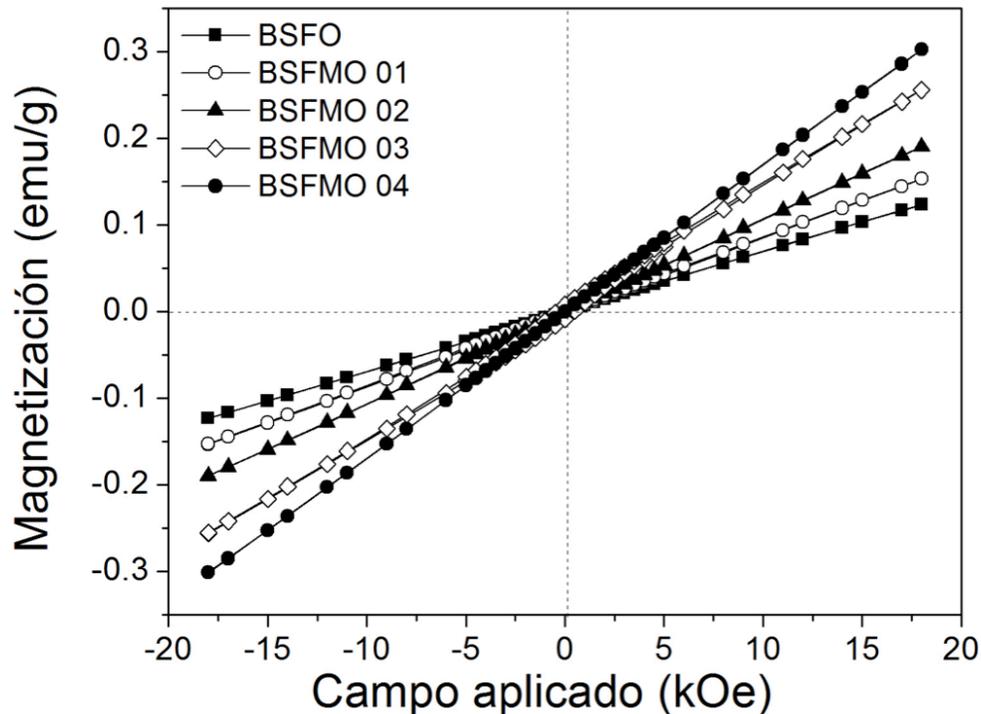


Figura 2. Ciclos de histéresis magnética de compactos de $Bi_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Mn_yO_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$)

En la Figura 2, se muestran los ciclos de histéresis magnética de las muestra de $BiFeO_3$ co-dopada con Sr y Mn. Como se puede observar, todas las muestras presentan un orden antiferromagnético debido a que el manganeso no propicio una distorsión estructural suficiente para modular la interacción Dzyaloshinskii-Moriya. Sin embargo, se observa un gran incremento en la susceptibilidad magnética. Dicho incremento va desde 0.134 emu/g para la muestra sin manganeso, incrementando 0.314 emu/g, para la muestra con mayor contenido de manganeso.

En la Figura 3 se observan la constante dieléctrica (Izquierda) y la disipación dieléctrica (Derecha) dependientes de la frecuencia de las muestra de $BiFeO_3$ co-dopada con Sr y Mn. Como se observa, la constante dieléctrica tiende a aumentar al incrementar el contenido de manganeso dentro de la estructura cristalina de la ferrita de bismuto. A bajas frecuencias (<103 Hz) se acentúa la pendiente negativa, siendo este un indicativo de incremento de la conductividad por la sustitución de Bi^{3+} por Sr^{2+} , además de que en el manganeso suele presentarse con valencias 3+ y 4+, y al sustituir al Fe^{3+} , también aumenta el fenómeno de conductividad a bajas frecuencias. Por otro lado, la disipación dieléctrica tiende a incrementar, de valores inferiores de 10^0 a valores de 10^1 , siendo

ellas un indicativo de pérdidas en el desempeño del material dieléctrico, también son interpretadas como un indicativo de aumento en la conductividad.

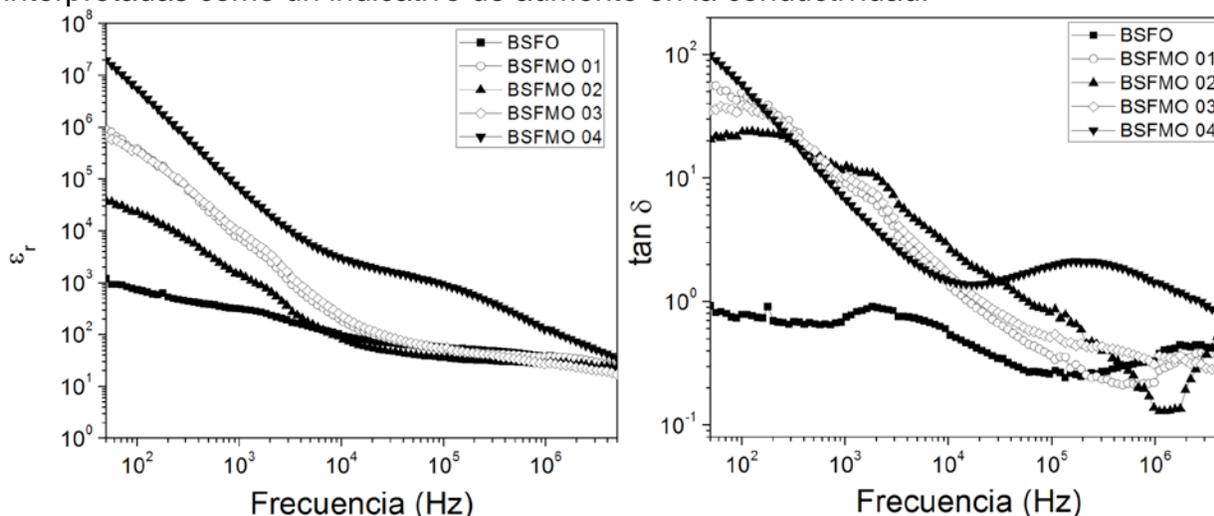


Figura 3. Constante dieléctrica y disipación dieléctrica dependientes de la frecuencia de las muestra de BiFeO_3 co-dopada con Sr y Mn.

4. CONCLUSIONES

Se sintetizaron compactos de BiFeO_3 co-dopada con Sr y Mn mediante molienda de alta energía durante 5 h, seguida de compactación y sinterizado a 800 °C. Los resultados de DRX permitieron comprobar la formación de BiFeO_3 co-dopada. Se observó que el incremento en la concentración de manganeso indujo un incremento en la fase mulita. Mediante MMV se determinó para todas las muestras un orden antiferromagnético, con aumento de susceptibilidad magnética al incrementar el contenido de manganeso. El comportamiento dieléctrico, mediante la medición de permitividad relativa, se vio aumentado al incrementar el nivel de dopaje, así mismo se pudo observar cambios en los fenómenos de relajación, con un incremento en las pérdidas siendo estas atribuidas a un incremento de la conductividad.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Moure, J.Tartaj, C.Moure. Journal of Alloys and Compounds. 509 (2011) 7042-7046
- [2] I. Szafraniak, M. Połomska, B. Hilczer, A. Pietraszko, L.Kepinski. Journal of the European Ceramic Society. 27 (2007) 4399-4402
- [3] A.A.Cristóbal, P.M.Botta. Materials Chemistry and Physics 139 (2013) 931-935.
- [4] B. Bhushan, A. Basumallick, N.Y. Vasanthacharya, S. Kumar, D. Das, Solid State Science. 12 (2010) 1063-1069.
- [5] P. Kumar, M. Kar. Materials Chemistry and Physics.148 (2014) 968-977.
- [6] P. Kumar, C. Panda, M. Kar. Smart Materials and Structures. 24 (2015) 45028-7.
- [7] S. Hunpratub, P. Thongbai, T. Yamwong, R. Yimnirun, S. Maensiri. Applied Physics Letters. 94 (2009) 239-245.