

Modificación de las propiedades multiferroicas de BiFeO_3 dopada con Y^{3+}

O. Rosales González^{1*}, A.M. Bolarín Miró¹, C.A. Cortés-Escobedo²,
F. Sánchez de Jesús¹

¹Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Mineral de la Reforma, Hidalgo, 42184, México. omarosales91@gmail.com, anabolarin@msn.com, fsanchez@uaeh.edu.mx

²Centro de Investigación e Innovación Tecnológica, Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de México, 02250, México. claudia.alicia.cortes@gmail.com

**Autor de correspondencia: omarosales91@gmail.com*

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó el dopaje con Y^{3+} para obtener $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ en un rango de $0 \leq x \leq 0.4$ mol, con el objetivo de promover cambios en su estructura cristalina y evaluar sus efectos sobre sus propiedades magnéticas y dieléctricas. La síntesis de $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ se llevó a cabo mediante molienda de alta energía durante 5 h. Los polvos obtenidos fueron compactados uniaxialmente aplicando una presión de 900 MPa, posteriormente fueron tratados térmicamente hasta 700 °C durante 2 h. Para corroborar la formación de la fase BiFeO_3 como matriz se realizó una caracterización mediante difracción de rayos X (DRX) para todo el rango de muestras estudiadas. Determinándose la formación de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ y $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ como fases secundarias para muestras con $x \leq 0.3$. Los ciclos de histéresis muestran un comportamiento antiferromagnético para la BiFeO_3 pura. Para las muestras dopadas se observa un comportamiento ferromagnético atribuido a la formación de $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Las mediciones dieléctricas muestran una reducción en los valores de pérdidas dieléctricas con respecto a la muestra sin dopar.

Palabras Clave: BiFeO_3 , molienda de alta energía, Multiferroico, Dieléctrico, Ferromagnético.

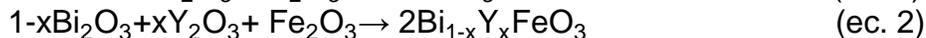
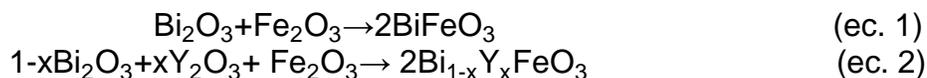
1. INTRODUCCIÓN

Los materiales multiferroicos son aquellos materiales que acoplan al menos dos de los tres órdenes ferroicos primarios (ferroelectricidad, ferroelasticidad y ferromagnetismo) [1]. Actualmente el termino se ha ampliado para incluir los materiales que poseen un comportamiento antiferro-magnético/eléctrico [2,3]. Los materiales multiferroicos, que combinan ferroelectricidad y ferromagnetismo, han despertado un gran interés tecnológico, especialmente cuando acoplan estos dos comportamientos (multiferroicos magneto-eléctricos) [4]. La posibilidad de controlar la magnetización por medio de un campo eléctrico y la polarización eléctrica mediante un campo eléctrico abren el campo de aplicación de los materiales multiferroicos en dispositivos actuadores electrónicos, transductores y en dispositivos de almacenamiento digital [4,5]. La ferrita de bismuto (BiFeO_3) es un material multiferroico que muestra ferroelectricidad y un comportamiento

antiferromagnético a temperatura ambiente [6]. La BiFeO_3 posee una estructura tipo perovskita distorsionada en la dirección [111] y una estructura cristalina romboédrica con grupo espacial $R3-c$ con parámetros de red $a=3.965 \text{ \AA}$ y $\alpha=89.35^\circ$ [7]. El comportamiento ferroeléctrico en la BiFeO_3 es asociado al par de electrones libres en la capa $6s^2$ del Bi^{3+} los cuales se polarizan a lo largo del eje [111] de la celda romboédrica [8]. Por otra parte, la BiFeO_3 posee un comportamiento antiferromagnético tipo G donde todos los momentos magnéticos, aportados por el catión Fe^{3+} , se encuentran orientados de manera antiparalela entre sí, produciendo un momento magnético neto nulo [8,9]. Una manera de propiciar un comportamiento ferromagnético en la BiFeO_3 es por medio de la sustitución catiónica de Bi^{3+} o Fe^{3+} por tierras raras o metales de transición [6,10]. Kaczkowski [9] proporciona un estudio teórico de las propiedades ferroeléctricas de la $\text{Bi}_{1-x}\text{Re}_x\text{FeO}_3$ ($\text{Re}=\text{Y}$ y La), mediante el cual se prevé un incremento de las propiedades ferroeléctricas para la BiFeO_3 , debido al desplazamiento de los átomos de Y^{3+} y O^{2-} con respecto al centro, propiciado por la diferencia de radio iónico de Y^{3+} (0.90 \AA) y Bi^{3+} (1.03 \AA). Adhlakha y colaboradores [6] reportan un incremento en las propiedades magnéticas de la BiFeO_3 por medio del dopaje, en bajas concentraciones, de Y^{3+} atribuido a la distorsión en la estructura y especialmente a la modificación del enlace Fe-O-Fe. En el presente trabajo se reporta el estudio de las propiedades magnéticas y dieléctricas de la BiFeO_3 dopada con Y^{3+} . La síntesis los materiales de $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$, $\Delta x = 0.1$) se realizó por medio de molienda mecánica de alta energía asistida por tratamiento térmico.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Para la síntesis de $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ se emplearon polvos de óxidos metálicos como precursores Fe_2O_3 (Sigma Aldrich, pureza 99%), Y_2O_3 (Sigma Aldrich, pureza 99%) y Bi_2O_3 (Sigma Aldrich, pureza 99%). Estos polvos fueron mezclados en cantidades estequiométricas para obtener BiFeO_3 y $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ de acuerdo con las ecuaciones 1 y 2 respectivamente.



Un total de 5 g de mezcla de los polvos precursores, junto con bolas de 1.27 cm de diámetro fueron introducidos en un vial cilíndrico de acero (50 cm^3) a temperatura ambiente y fueron molidos por 5 h usando un molino de alta energía (SPEX modelo 8000D). Los polvos fueron compactados aplicando una presión uniaxial de 900 MPa, para obtener piezas cilíndricas de 10 mm de diámetro. A continuación, las muestras fueron sinterizadas durante 2 h a una temperatura de $700 \text{ }^\circ\text{C}$ usando una rampa de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

La caracterización de la estructura cristalina de los materiales se llevó a cabo empleando difractómetro de rayos-X marca Bruker D-8 con una radiación de Cu con longitud de onda $\lambda: 1.548 \text{ \AA}$ desde 20° hasta 70° de $2-\theta$.

La caracterización magnética de los compactos fue llevada a cabo a temperatura ambiente por medio de magnetometría de muestra vibrante (VSM) en un magnetómetro Microsense EV7 en un rango de campo de $\pm 18 \text{ kOe}$. Para la medición de las propiedades dieléctricas las superficies circulares de los compactos fueron recubiertas mediante

sputtering usando un blanco de una aleación de Au-Pt en un equipo marca Quarom durante 120 s. Las mediciones dieléctricas fueron realizadas usando un LCR HiTESTER marca HiOKI en un rango desde 1×10^2 Hz hasta 5×10^6 Hz con un voltaje en ac de 1.0 V.

3. RESULTADOS

La Figura 1 muestra los patrones de difracción de rayos X (DRX) de las muestras $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ con $0 \leq x \leq 0.4$. Para la muestra con $x=0$ se identifica la fase BiFeO_3 (*R3c*, ICSD #75324), cuando se incrementa el contenido de Y^{3+} , se produce la aparición de fases secundarias como $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (*Pbam*, ICSD #26808) y $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (*I23*, ICSD #41937). La presencia de fases secundarias ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ y $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$) suele ser un problema frecuente en la síntesis de BiFeO_3 generalmente asociado a la alta volatilidad del Bi^{3+} durante el tratamiento térmico [1,11]. Para las muestras con $x \geq 0.2$ se puede identificar la fase de $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (*Ia3d*, ICSD #60167) con los picos desplazados hacia menores valores de 2θ . Se puede observar un incremento de intensidad de los picos de $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ cuando se incrementa el contenido de Y^{3+} hasta $x=0.4$, indicando un aumento en la cantidad de esta fase. La formación de $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ generalmente se reporta a temperaturas mayores a 1000 °C [12]. Baños y colaboradores [13] estudiaron la síntesis de $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ obtenida por molienda de alta energía encontrando que la molienda incrementa la energía interna del material, siendo necesaria menor cantidad de energía para la obtención de $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ en comparación con otros métodos. De igual manera Zhao y colaboradores reportan la modificación de la temperatura de formación de $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ debido al dopaje con cationes de bismuto [13]. En este caso la presencia y el desplazamiento de los picos de $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ pueden ser asociados a la introducción de Bi^{3+} en la estructura. La reducción en la temperatura de formación es atribuida tanto al método de síntesis, como a la introducción de cationes de Bi^{3+} en la estructura de $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Tanto la formación de la $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, así como la difusión de los cationes de Bi^{3+} se ven propiciados por la temperatura de tratamiento térmico.

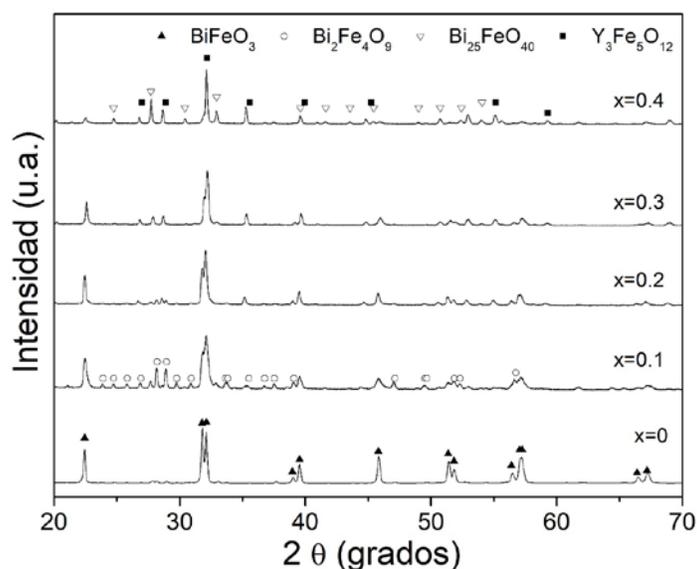


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X de las muestras de $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ con $0 \leq x \leq 0.4$ tratadas térmicamente a 700 °C.

La Figura 2 presenta los ciclos de histéresis magnética de las muestras de $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$. La BiFeO_3 con estructura romboédrica posee un comportamiento antiferromagnético tipo G donde cada momento magnético aportado por el catión de Fe^{3+} es cancelado por otro momento magnético de misma magnitud, pero sentido antiparalelo aportado por otro Fe^{3+} en la estructura [12].

Para la muestra de $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ con $x=0$ se observa un comportamiento antiferromagnético, característico de la fase romboédrica de la BiFeO_3 . La fase $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ha posee un comportamiento ferromagnético con valores de magnetización arriba de 20 emu/g con bajos valores de campo coercitivo [14].

Un comportamiento ferromagnético es observado para las muestras con dopaje $0.1 \leq x \leq 0.4$ asociado a la presencia de la fase ferromagnética $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Los valores de magnetización de saturación se incrementan cuando el dopaje aumenta encontrando valores de ~ 2 emu/g para $x=0.1$ y de ~ 17 emu/g para $x=0.4$. El incremento en los valores de magnetización es asociado con el incremento de la fase ferromagnética de $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ como se pudo observar de manera cualitativa en la Figura 1. La tabla 1 resume los datos de: magnetización específica (M_s), susceptibilidad magnética en masa (X_s), magnetización remanente (M_r) y campo coercitivo (H_c) obtenidos de los ciclos de histéresis magnéticos.

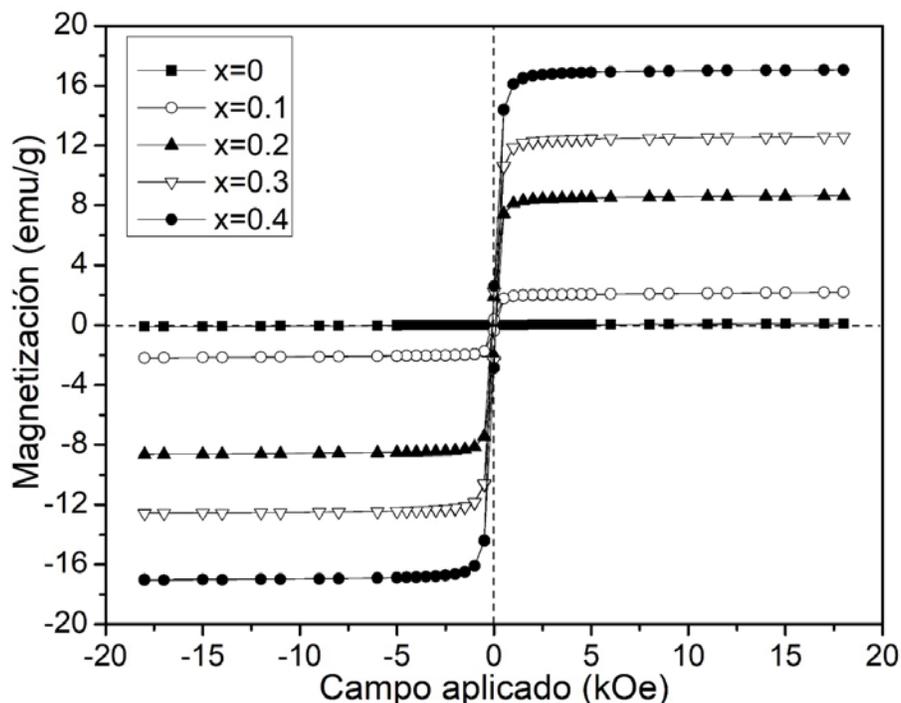


Figura 2. Ciclos de histéresis magnética a temperatura ambiente de las muestras de $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ con $0 \leq x \leq 0.4$ tratadas térmicamente a 700°C .

Tabla 1. Magnetización específica (M_s), susceptibilidad magnética en masa (X_s), magnetización remanente (M_r) y campo coercitivo (H) de las muestras de $Bi_{1-x}Y_xFeO_3$ tratadas a 700 °C.

Contenido de Y^{3+} $x=$	$X_s \times 10^{-8}$ (m^3/kg)	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
0	7.65	-	-	-
0.1	-	2.19	0.37	169.81
0.2	-	8.63	1.90	259.78
0.3	-	12.58	2.21	262.27
0.4	-	17.98	2.60	176.65

Las Figuras 3(a) y 3(b) presentan la permitividad relativa (ϵ_r) y las pérdidas dieléctricas ($\tan \delta$) respectivamente. Para todas las muestras los valores de ϵ_r disminuyen en función de la frecuencia, esto se puede relacionar con el fenómeno Maxwell-Wagner en el cual a frecuencias menores a 100kHz los acumuladores de carga (límites de grano, porosidad, vacancias y defectos) son los principales contribuyentes en la permitividad [7, 15]. Cuando la frecuencia se encuentra sobre los valores propuestos para el efecto Maxwell-Wagner los dipolos no tienen el suficiente tiempo para relajarse siendo esto observado como una disminución en los valores de permitividad. Se puede observar un decremento en los valores de ϵ_r , encontrando los menores valores para $x=0.1$. Cuando se incrementa el contenido de Y^{3+} los valores de ϵ_r se incrementan con respecto a $x=0.1$. La reducción en los valores de permitividad frecuentemente se atribuyen a la presencia de fases secundarias y a las vacancias de oxígeno [7].

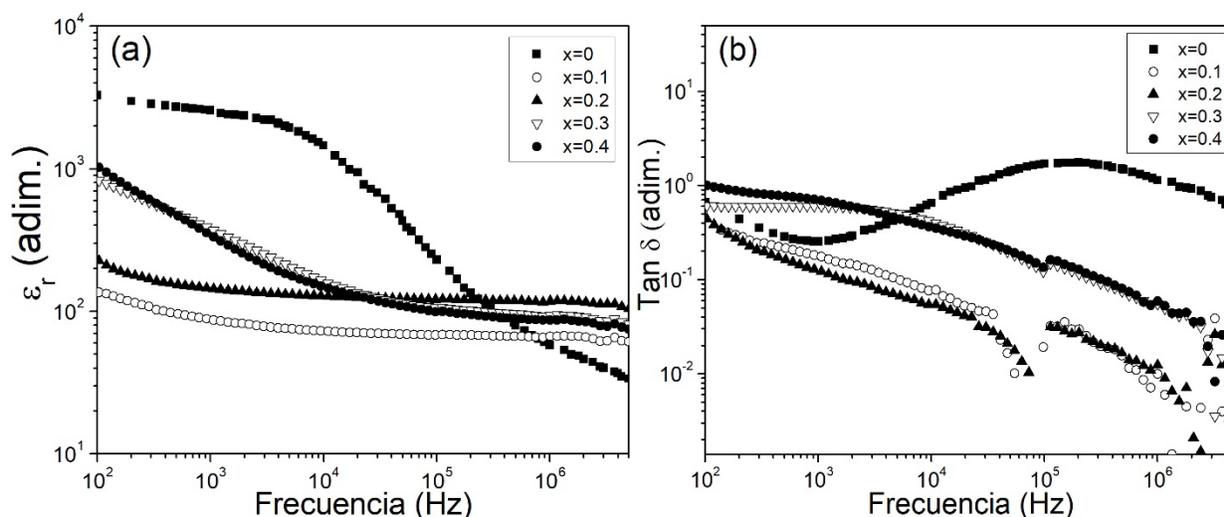


Figura 3. (a) Permitividad relativa y (b) pérdidas dieléctricas a temperatura ambiente de las muestras de $Bi_{1-x}Y_xFeO_3$ con $0 \leq x \leq 0.4$ tratadas térmicamente a 700 °C.

Las pérdidas dieléctricas representadas por la $\tan \delta$ son presentadas en las Figura 3 (b). Para la muestra sin dopaje se observa un incremento en los valores a alta frecuencia este comportamiento se relaciona con un proceso de relajación reportado en estudios previos para la $BiFeO_3$ [16]. Las muestras dopadas con $x=0.1$ y $x=0.2$ muestran una reducción

en sus valores de pérdidas, con respecto a $x=0$, de igual manera se observa un decremento cuando la frecuencia es aumentada. Para las muestras dopadas se observan dos perturbaciones, la primera cercana a 1×10^5 Hz y la segunda sobre 1×10^6 Hz. Dichas perturbaciones pueden ser atribuidas por la presencia de vacancias de oxígeno, así como a las fases secundarias.

La Figura 4 muestra la relación de la conductividad eléctrica en función de la frecuencia para las muestras de $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$. La muestra sin dopaje muestra una conductividad en un rango de 1×10^{-4} S/m a 8×10^{-6} S/m. La conductividad se ve incrementada para las muestras con contenidos $x=0.1$ y $x=0.2$, para posteriormente disminuir en $x=0.3$ y $x=0.4$. El incremento en la conductividad generalmente es asociado a un incremento en los portadores de carga producidos por la presencia o incremento de vacancias de oxígeno en el material. Las vacancias de oxígeno se pueden generar de varias maneras, siendo comúnmente asociadas al tratamiento térmico de los materiales y distorsión en la estructura [17]. De igual manera la presencia de fases secundarias propiciada por la volatilización del Bi^{3+} durante el tratamiento térmico.

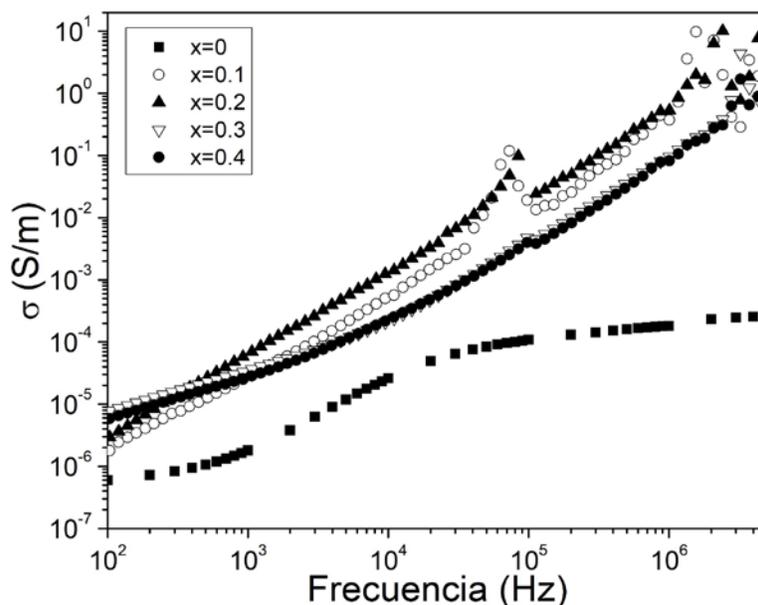


Figura 4. Conductividad eléctrica a temperatura ambiente de las muestras de $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ con $0 \leq x \leq 0.4$ tratadas térmicamente a 700°C .

4. CONCLUSIONES

La adición de Y^{3+} en la estructura de la BiFeO_3 propicia la formación de las fases secundarias de $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ y $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Se observa un comportamiento ferromagnético atribuido a la presencia de $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ como fase secundaria, el incremento en los valores de magnetización se encuentra directamente relacionado al incremento de esta fase, como se pudo observar de manera cualitativa en los patrones de difracción. Una disminución en los valores de permitividad relativa es observado para las muestras con contenido de Y^{3+} , esto se debe principalmente a la presencia de fases secundarias y el

incremento de vacancias de oxígeno. Las muestras dopadas muestran menores valores de $\tan \delta$ y una mayor conductividad eléctrica con respecto a la muestra con $x=0$.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. N.I. Ilić, J.D. Bobić, B.S. Stojadinović, A.S. Džunuzović, M.M. Vijatović Petrović, Z.D. Dohčević-Mitrović, B.D. Stojanović. *Mater. Res. Bull.* 77 (2016) 60–69.
- [2]. A.R. Akbashev, A.R. Kaul. *Russ. Chem. Rev.* 80 (2011) 1159–1177.
- [3]. M.S. Alam, R. Hossain, M.A. Basith. *Ceram. Int.* 44 (2018) 1594–1602.
- [4]. L. Luo, W. Wei, X. Yuan, K. Shen, M. Xu, J. *Alloys Compd.* 540 (2012) 36–38.
- [5]. S.H. Song, Q.S. Zhu, L.Q. Weng, V.R. Mudinepalli. *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 131–138.
- [6]. N. Adhlakha, K.L. Yadav. *Sci. Adv. Mater.* 5 (2013) 947–959.
- [7]. L.G. Betancourt-Cantera, A.M. Bolarín-Miró, C.A. Cortés-Escobedo, L.E. Hernández-Cruz, F. Sánchez-De Jesús. *J. Magn. Magn. Mater.* 456 (2018) 381–389.
- [8]. M.S. Bernardo. *Bol. La Soc. Esp. Ceram. y Vidr.* 53 (2014) 1–14.
- [9]. J. Kaczkowski. *Comput. Mater. Sci.* 152 (2018) 183–191.
- [10]. F. Pedro-García, A.M. Bolarín-Miró, F. Sánchez-De Jesús, C.A. Cortés-Escobedo, Z. Valdez-Nava, G. Torres-Villaseñor. *Ceram. Int.* 44 (2018) 8087–8093.
- [11]. Q. Tan, Q. Wang, Y. Liu. *Materials (Basel)*. 11 (2018) 985–992.
- [12]. F. Pedro-García, F. Sánchez-De Jesús, C.A. Cortés-Escobedo, A. Barba-Pingarrón, A.M. Bolarín-Miró. *J. Alloys Compd.* 711 (2017) 77–84.
- [13]. A. V Anupama, R. Kumar, H. Kumar, B. Sahoo. *Ceram. Int.* 44 (2018) 3024–3031.
- [14]. F. Sánchez-De Jesús, C.A. Cortés, R. Valenzuela, S. Ammar, A.M. Bolarín-Miró. *Ceram. Int.* 38 (2012) 5257–5263.
- [15]. E. Baños-López, C.A. Cortés-Escobedo, F.S.-D. Jesús, A. Barba-Pingarrón, A.M. Bolarín-Miró. *J. Alloys Compd.* 730 (2018) 127–134.
- [16]. S. Hunpratub, P. Thongbai, T. Yamwong, R. Yimnirun, S. Maensiri. *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 062904.
- [17]. O. Rosales-González, F. Sánchez-De Jesús, F. Pedro-García, C.A. Cortés-Escobedo, M. Ramírez-Cardona, A.M. Bolarín-Miró. *Materials (Basel)*. 12 (2019) 2054–2059.