

Multiferroicidad en LaFeO₃ sintetizada mediante molienda de alta energía

Multiferroicity in LaFeO₃ synthesized by high-energy ball milling

L.I. Olivares-Lugo ^a, A.M. Bolarín-Miró ^a, A. Martínez-Luévanos ^b, M. Ramírez-Cardona ^a
F. Sánchez-De Jesús ^{a,*}

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

^b Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, 25280, Saltillo, Coahuila, México.

Resumen

En este trabajo se presentan resultados sobre las propiedades multiferroicas de LaFeO₃ sintetizada mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico. Los resultados de difracción de rayos X (XRD) revelan la formación de una estructura ortorrómbica para la muestra tratada a 1073 K. Los ciclos de histéresis magnética muestran la transición del orden ferromagnético al orden antiferromagnético tipo-G, relacionado con la transformación de la fase amorfa a cristalina durante el tratamiento térmico. El valor de la temperatura de Néel de la LaFeO₃ monofásica obtenido fue de 715 K, valor similar a lo reportado anteriormente. Las propiedades dieléctricas, a temperatura ambiente, de LaFeO₃ muestran un comportamiento acorde con el efecto Maxwell-Wagner. Todos los resultados muestran que la LaFeO₃ sintetizada por molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico posee un comportamiento multiferroico.

Palabras Clave:

Ferrita de lantano, LaFeO₃, multiferroico, mecanoquímica, molienda de alta energía.

Abstract

In this work the multiferroic properties of LaFeO₃ synthesized by high-energy ball milling assisted by annealing is presented. X-ray diffraction (XRD) results show the formation of single-phase orthorhombic structure for the sample annealed at 1073 K. Magnetic hysteresis loops show the transition from ferromagnetic order to G-antiferromagnetic order, related to the transformation from amorphous to crystalline phase during the annealing. The Néel temperature value of the single-phase LaFeO₃ obtained was 715 K, similar value than previously reported. Dielectric behavior at room temperature of LaFeO₃ sample shows a behavior in good agreement with Maxwell-Wagner effect. All results show that LaFeO₃ synthesized by high-energy ball milling assisted with annealing possess a multiferroic behavior.

Keywords:

Lanthanum ferrite, LaFeO₃, multiferroic, mechanochemical, high-energy ball milling.

1. Introducción

Los materiales multiferroicos son de gran relevancia tecnológica, debido al amplio rango de aplicaciones (Coutinho *et al.*, 2017), ya que combinan de manera simultánea dos propiedades ferroicas, tales como el ferromagnetismo, ferroelectricidad, ferroelasticidad y antiferromagnetismo (Rosales *et al.*, 2019). Dentro de los multiferroicos destacan los denominados de segunda generación, los cuales se basan en materiales tipo perovskita de estructura ortorrómbica (Wang *et al.*, 2017) y se caracterizan por su facilidad en su síntesis, sin la presencia de fases secundarias, como ocurre durante la síntesis de la BiFeO₃ (Pedro *et al.*, 2018). De entre todas las perovskitas ortorrómbicas, destaca la LaFeO₃, debido a que es un material muy estable químicamente (Abbas *et al.*, 2018) y tiene muchos

sitios de dopaje, lo cual implica que se pueden modular sus propiedades ferroicas (Triyono *et al.*, 2020).

La LaFeO₃ presenta una estructura conformada por una red tridimensional de octaedros de oxígeno rodeando al Fe³⁺, formando unidades FeO₆, con una organización espacial del tipo perovskita distorsionada del tipo ABO₃, con cuatro unidades moleculares por celda unidad, donde los iones La³⁺ se localizan en las posiciones A, mientras que los Fe³⁺ se encuentran en posiciones B. Esta organización atómica es la que ofrece la posibilidad de realizar modificaciones en su estructura electrónica y magnética con relativa facilidad, mediante distorsiones por el método de síntesis y dopaje en las diferentes posiciones (Rosales *et al.*, 2021).

La estructura magnética de la LaFeO₃ está determinada por los espines del Fe³⁺, los cuales se encuentran en las dos subredes

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

Correo electrónico: idalia.olivareslugo@gmail.com (L.I. Olivares-Lugo), abolarin@uaeh.edu.mx (A.M. Bolarín-Miró), aml15902@uadec.edu.mx (A. Martínez-Luévanos), mariusr@uaeh.edu.mx (M. Ramírez-Cardona), fsanchez@uaeh.edu.mx (F. Sánchez-De Jesús)*

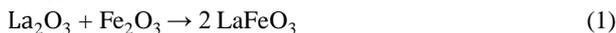
octaédricas que forman los O^{2-} , los cuales se encuentran en posiciones paralelas con orientaciones de espines opuestos, lo cual genera un orden antiferromagnético tipo G (AF), donde la magnetización neta es nula (Koehler *et al.*, 1957). A pesar de que la $LaFeO_3$ en bulk presenta orden AF, si se sintetiza mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico, es posible que distorsione las distancias intrínsecas de la red cristalina y los ángulos, haciendo inclinarse los octaédricos en su propio eje, promoviendo que los espines no quedan compensados, generando un orden débilmente ferromagnético (Mehdizadeb *et al.*, 2020).

La $LaFeO_3$ se ha sintetizado por diversos métodos, como sonoquímica (Sivakumar *et al.*, 2004), sol-gel, microondas (Wiranwetchayan *et al.*, 2019), reacción en estado sólido (Ibarra *et al.*, 2020) entre otros. Sin embargo, estos métodos requieren precursores y equipos costosos, además de un gran control. La mecanosíntesis ofrece un método sencillo para sintetizar una gran variedad de materiales en polvo a partir de óxidos metálicos, con fases de alta pureza, propiciadas por la reacción en estado sólido a temperatura ambiente (Pedro *et al.*, 2017). Una ventaja interesante de esta técnica, es que se induce la distorsión de la estructura cristalina y defectos, producidos por la alta energía de los impactos y la fricción producidos en este método, promoviendo modificaciones en sus propiedades (Rosales *et al.*, 2019).

En este trabajo se presenta un estudio de la estructura cristalina y las propiedades multiferroicas de la $LaFeO_3$ sintetizada mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico a baja temperatura ($T \leq 1073$ K). Adicionalmente, se discute el efecto de la temperatura de tratamiento de la mezcla activada mediante molienda, sobre las propiedades magnéticas, eléctricas y dieléctricas.

2. Desarrollo experimental

Polvos de Fe_2O_3 (Sigma Aldrich, 99% de pureza) y La_2O_3 (Sigma Aldrich, 99.9% de pureza) se emplearon como materiales precursores. Estos polvos se mezclaron en una relación estequiométrica para la obtención de $LaFeO_3$, de acuerdo a la ecuación:



Se preparó una mezcla de los precursores, haciendo un total de 5 g, junto con bolas de acero de 1.27 cm de diámetro dentro de un vial cilíndrico de acero con un volumen de 50 cm^3 , esta mezcla se sometió a molienda durante 5 h, en condiciones de temperatura ambiente y atmósfera de aire, utilizando un molino de alta energía (SPEX 8000D). Posteriormente, los polvos molidos se prensaron uniaxialmente aplicando una presión de 1500 MPa, para producir probetas cilíndricas de 10 mm de diámetro y alrededor de 0.5 mm de altura. Las probetas se sinterizaron a diferentes temperaturas durante 4 h, en el rango de temperatura desde 873 hasta 1073 K, con incrementos de 100 K.

La caracterización de la estructura cristalina de todos los materiales sintetizados se llevó a cabo empleando un difractómetro de rayos X (Bruker D-8) con radiación de Cu ($\lambda = 1.541874 \text{ \AA}$) en un rango 2-theta de 20 a 80 grados. Los datos cristalográficos se obtuvieron de la base de datos de estructuras cristalinas inorgánicas (JCPDS).

Los estudios de magnetización se realizaron a temperatura ambiente utilizando un magnetómetro de muestra vibrante (MMV), marca MicroSense, modelo EV7, aplicando un campo máximo de ± 18 kOe. Además, se determinó la temperatura de Néel aplicando un barrido de temperatura desde 300 hasta 873 K con un campo magnético constante de 10 kOe. La caracterización

dieléctrica se realizó utilizando un medidor de inductancia, capacitancia y resistencias, medidor LCR, marca Hioki, modelo 3532-50 en condiciones de temperatura ambiente y un rango de frecuencia desde 45 hasta 5×10^6 Hz, previamente se recubrieron ambos lados de las probetas con una aleación de Au-Pt por medio del proceso de depósito por pulverización catódica (sputtering en inglés).

3. Resultados y discusión

3.1 Estructura cristalina

En la figura 1 se presenta el difractograma de rayos X de las muestras sintetizadas mediante molienda de alta energía de mezclas estequiométricas de La_2O_3 y Fe_2O_3 para obtener $LaFeO_3$, tratadas térmicamente a temperaturas entre 873 K y 1073 K durante 2 h. Tal como se observa en los difractogramas, la mezcla solamente molido, sin tratamiento térmico, muestra picos anchos, los cuales se identificaron y corresponden a la $LaFeO_3$ con estructura ortorrómbica monofásica (JCPDS 37-1493, *Pbmm*). Adicionalmente, no se observa la presencia de picos de difracción correspondiente a los óxidos precursores, lo cual ayuda a concluir que se sintetizó exitosamente la $LaFeO_3$ durante la molienda. Sin embargo, se observa que los picos de difracción son más anchos en la muestra sin tratamiento térmico, lo cual se atribuye al menor tamaño de cristalito que posee este material, y al bajo grado de cristalinidad (amorfo), lo cual se asocia al método de síntesis empleado, molienda de alta energía, la cual produce una solución sólida con escaso orden atómico de largo alcance (Rosales *et al.*, 2019)

En la misma Figura 1 se aprecia que, al incrementar la temperatura de tratamiento, desde 873 hasta 1073 K, se produce un estrechamiento de los picos de difracción, atribuido al crecimiento de cristalito, junto con un incremento de la cristalinidad del material y la relajación de los defectos inducidos por la molienda de alta energía, pero en todos los casos se observan los mismos picos ubicados en los mismos valores de 2 theta .

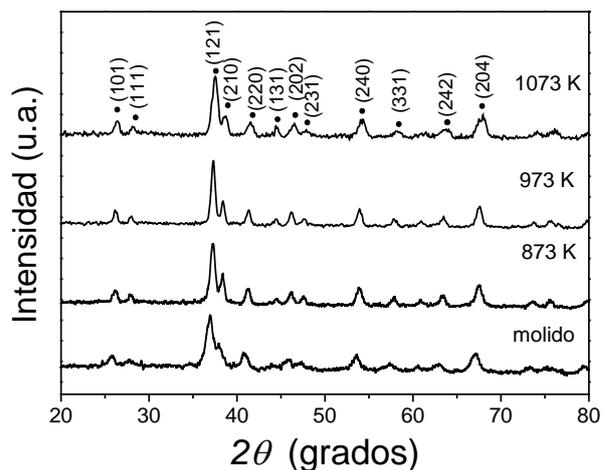


Figura 1: Difractogramas de mezclas de Fe_2O_3 y La_2O_3 molidas durante 5 h y tratadas térmicamente a diferentes temperaturas.

3.2 Propiedades magnéticas

La figura 2 muestra los ciclos de histéresis magnética de las muestras sintetizadas mediante molienda de alta energía de mezclas estequiométricas de La_2O_3 y Fe_2O_3 para obtener $LaFeO_3$, tratadas térmicamente a temperaturas entre 873 K y 1073 K durante 2 h. El comportamiento que presenta el polvo obtenido

de molienda, sin tratamiento térmico, es débilmente ferrimagnético, mostrando una magnetización específica (M_s) a 18 kOe de 0.65 emu/g y un campo coercitivo de 2.5 kOe. Este resultado es razonable, debido a que, aunque el material presenta teóricamente orden AF tipo G (Lee *et al.*, 2014), el material sintetizado mediante molienda de alta energía posee una estructura cristalina distorsionada, provocando que no todos los momentos magnéticos de los espines desapareados estén totalmente alineados en sentido antiparalelo y en consecuencia el momento magnético neto es distinto de cero generando un orden ferromagnético débil. Al someter el polvo molido a tratamiento térmico, se observa que, independiente de la temperatura de tratamiento, se cancela el orden ferromagnético y ahora el material se comporta como un material con orden AF-G, lo cual se ha observado en cerámicos similares procesados con molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico (Pedro-García *et al.* 2017), ya que la energía térmica reduce la distorsión de la estructura cristalina y los momentos magnéticos de los espines desapareados tienden a alinearse en sentido antiparalelo.

Es interesante remarcar que los materiales tratados térmicamente muestran pequeños valores de coercitividad y remanencia magnética, lo cual es inusual para este tipo de ferritas ortorrómbicas, y se puede atribuir a microdeformaciones y defectos inducidos durante el proceso de molienda, ya que estos defectos pueden actuar como centros para la fijación de dominios magnético (Goodenough *et al.*, 1978). Este fenómeno también se puede explicar en términos del mecanismo de intercambio antisimétrico, el cual acepta que se produce un ligero canteo de los huecos octaédricos en estructuras ligeramente distorsionadas, ya sea por factores externos o dopaje, lo cual induce que los momentos magnéticos del Fe^{3+} no se cancelen completamente. Aunque, también se puede atribuir a la presencia, en muy pequeñas cantidades, de precursores sin reaccionar, específicamente Fe_2O_3 , no detectables mediante difracción de RX, debido al límite de detección del equipo.

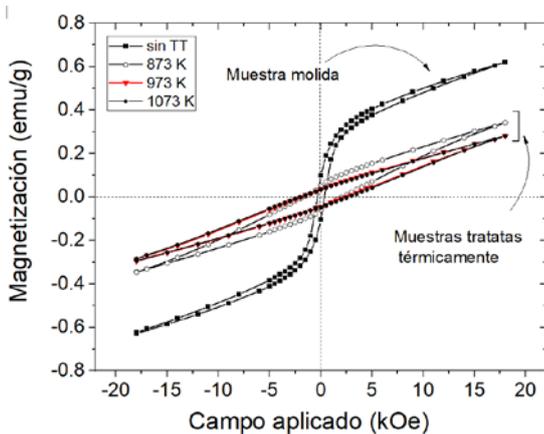


Figura 2: Ciclos de histéresis magnética de mezclas de Fe_2O_3 y La_2O_3 molidas durante 5 h y tratadas térmicamente a diferentes temperaturas.

A partir de los resultados de difracción de rayos y magnetometría de muestra vibrante mostrados en la figura 1 y 2, se puede sugerir la estructura magnética de la LaFeO_3 que tiene el material sintetizado después de ser tratado térmicamente, la cual se presenta en la figura 3.

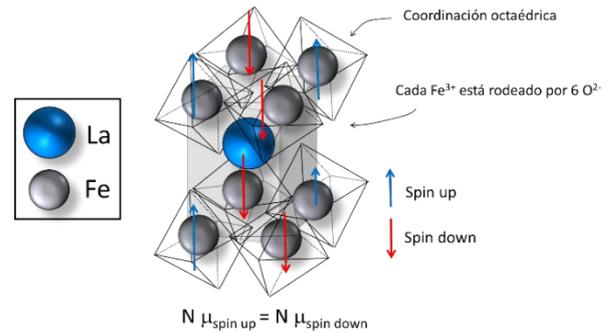


Figura 3: Orden G-antiferromagnético de la LaFeO_3 sintetizada mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico a temperatura superior a 873 K.

Tal como se observa en la estructura propuesta en la figura 3, la estructura magnética se organiza en una estructura cristalina ortorrómbica, donde los huecos octaédricos que forman los O^{2-} están ocupados por los iones magnéticos, el Fe^{3+} , los cuales presentan espines hacia arriba ($\mu_{\text{spin up}}$) y hacia abajo ($\mu_{\text{spin down}}$) de manera alternada, cancelando todos los momentos magnéticos ($\mu_{\text{spin up}} = -\mu_{\text{spin down}}$), por lo tanto dando como resultado un momento magnético neta nulo, lo cual caracteriza a un orden AF-G.

Para conocer el comportamiento magnético del material sintetizado, y así establecer el rango de trabajo para sus aplicaciones tecnológicas, se determinó la temperatura de Néel (T_N), que es la temperatura a partir del cual los momentos magnéticos de la estructura magnética pierden su orientación antiparalela, por lo que el material adquiere un orden paramagnético. Para su determinación se graficó el cambio de la susceptibilidad magnética respecto la temperatura, el cual se presenta en la figura 4, de tal modo que el cambio en la pendiente de dicha curva, representa la T_N . de acuerdo a los resultados, la T_N experimental es de 715 K, en acuerdo con lo reportado en estudios de este mismo material sintetizado por otros métodos

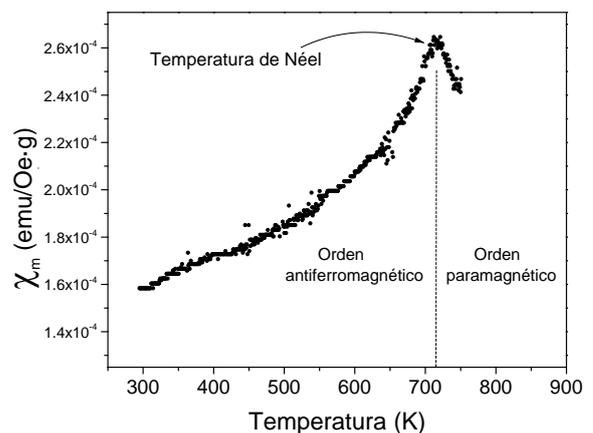


Figura 4: Variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura de mezclas de Fe_2O_3 y La_2O_3 para obtener LaFeO_3 molidas durante 5 h y tratadas térmicamente a 1073 K.

3.2 Propiedades dieléctricas

Finalmente, para confirmar el carácter multiferroico del material, se determinaron algunas propiedades dieléctricas, particularmente la permitividad relativa y las pérdidas dieléctricas o $\tan\delta$, los cuales se presentan en las figuras 5 y 6, respectivamente.

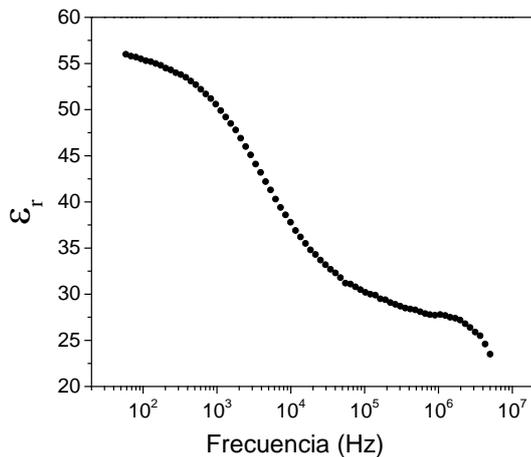


Figura 5: Permitividad relativa de mezclas de Fe_2O_3 y La_2O_3 para obtener LaFeO_3 molidas durante 5 h y tratadas térmicamente a 1073 K.

En la figura 5, en la que se presenta la variación de la permitividad relativa con la frecuencia de la LaFeO_3 sintetizada a 1073 K, se observa que la permitividad relativa se encuentra en un rango de 25 a 55, para frecuencias de 50 y 5×10^6 Hz, respectivamente. Aunado a lo anterior, se aprecia una disminución continua y muy rápida (elevada pendiente) de la permitividad relativa (ϵ_r) con el incremento en la frecuencia, a frecuencias inferiores a 3×10^4 Hz, lo cual se atribuye al efecto Maxwell-Wagner, el cual sostiene que a bajas frecuencias, el factor que tiene mayor contribución a la permitividad relativa es el desplazamiento de cargas, lo cual se produce en los límites de grano, vacancias y defectos. A mayores frecuencias, se observa una región de disminución más lenta de los valores de permitividad relativa.

Finalmente, en la figura 6 se presentan las pérdidas dieléctricas ($\tan\delta$) en función de la frecuencia, donde se observa un fenómeno de relajación, a una frecuencia de $\sim 5 \times 10^3$ Hz, tal como se señala en la figura 6, la cual, según la nomenclatura de Hunpratub (Pedro et al., 2017), corresponde a la relajación dieléctrica de media temperatura (MTDR). Adicionalmente se observa que las pérdidas dieléctricas adquieren valores en el rango de 7×10^{-3} a 2×10^{-1} .

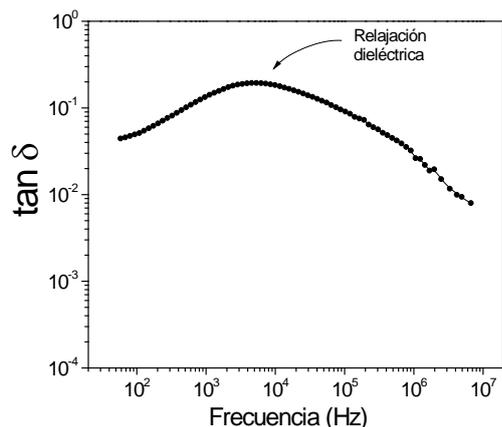


Figura 6: Pérdidas dieléctricas ($\tan\delta$) de mezclas de Fe_2O_3 y La_2O_3 para obtener LaFeO_3 molidas durante 5 h y tratadas térmicamente a 1073 K.

4. Conclusiones

Se sintetizó exitosamente LaFeO_3 mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico a baja temperatura, 1073

K. Tratamientos a temperaturas inferiores favorecen la prevalencia de fases amorfas, obtenidas durante la molienda. La estructura cristalina presentada por la LaFeO_3 sintetizada se determinó mediante DRX como una fase tipo perovskita con estructura ortorrómbica y grupo espacial *Pbnm*. Los ciclos de histéresis magnéticos muestran que el comportamiento magnético tiende a mostrar un orden antiferromagnético a medida que la estructura cristaliza a estructura ortorrómbica. La temperatura de Néel se determinó en 715 K, inferior a la reportada en otros trabajos de investigación. La caracterización dieléctrica muestra una dependencia de la permitividad relativa con la frecuencia, la cual tiende a disminuir a medida que aumenta la frecuencia. Las pérdidas dieléctricas muestran una tendencia similar a la constante dieléctrica. Con lo anterior se confirma el comportamiento multiferroico de la LaFeO_3 sintetizada.

Agradecimientos

L.I. Olivares agradece CONACyT la beca número 772445 otorgada para realizar estudios de posgrado en la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

Conflicto de intereses

Los autores declaran que no existen conflictos de intereses.

Referencias

- Abbas Y. M., Mansour A. B., Ali S. E., Ibrahim A. H. (2018) Synthesis, Structure and Magnetic Characterization of Orthoferrite LaFeO_3 Nanoparticles. *Journal of Advances in Physics*, 14, 5664-5681. Doi: 10.24297/jap.v14i3.7693.
- Coutinho P. V., Cunha F., Barrozo P. (2017) Structural vibrational and magnetic properties of the orthoferrites LaFeO_3 and YFeO_3 : A comparative study. *Solid State Commun* 252, 59–63. Doi: 10.1016/j.ssc.2017.01.019.
- Goodenough J.B., Longo J.M. (1978) Magnetic and other properties of oxides and related compounds, Pt. A, in: K.H. Hellwege, A.M. Hellwege (Eds.), *LandoltBornsten, Group III*, vol. 4Springer, New York, p.126.
- Ibarra Rodríguez L.I, Huerta Flores A.M., Mora Hernández J.M., Torres-Martínez L.M. (2020). Photocatalytic evolution of H_2 over visible-light active LaMO_3 (M: Co, Mn, Fe) perovskite materials: Roles of oxygenated species in catalytic performance. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 136, 109189 1-10. Doi:10.1016/j.jpcs.2019.109189.
- Koehler C., Wollan E.O. (1957) Neutron-diffraction study of the magnetic properties of perovskite-like compounds LaBO_3 , *J. Phys. Chem. Solids*. 2 100–106. Doi:10.1016/0022-3697(57)90095-1.
- Lee W.Y., Yun H.J., Yoon J.W. (2014) Characterization and magnetic properties of LaFeO_3 nanofibers synthesized by electrospinning. *J. Alloys Compd.* 583 320–324. Doi:10.1016/j.jallcom.2013.08.191.
- Mehdizadeh P., Amiri O., Rashkic S., Salavati-Niasaria M., Salimiand M. Foonge L. K. (2020) Effective removal of organic pollution by using sonochemical prepared LaFeO_3 perovskite under visible light. *Ultrasonics Sonochemistry* 62- 104848. Doi:10.1016/j.ulsonch.2019.104848.
- Pedro García F., Bolarín Miró A.M., Sánchez De Jesús F., Cortés Escobedo C.A., Valdez-Nava Z., Torres-Villaseñor G. (2018) Stabilization of α - BiFeO_3 structure by Sr^{2+} and its effect on multiferroic properties. *Ceram. Int.* 44 8087–8093. Doi: 10.1016/j.ceramint.2018.01.251.
- Pedro-García F., Sánchez-De Jesús F., Cortés-Escobedo C.A., Barba-Pingarrón A., Bolarín-Miró A.M. (2017) Mechanically assisted synthesis of multiferroic BiFeO_3 : Effect of synthesis parameters. *J. Alloys Compd.* 711, 77–84. Doi:10.1016/j.jallcom.2017.03.292.
- Rosales-González O., Pedro-García F., Sánchez-De Jesús F., Barba-Pingarrón A., Ramírez-Cardona M., Bolarín-Miró A.M. (2021) Temperature and frequency dependence of dielectric relaxations in YFeO_3 . *Ceramics International* 47, 9834–9841. Doi: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.124
- Rosales-González O., Bolarín-Miró A.M., Cortés-Escobedo C.A., Sánchez-De Jesús F. (2019) Modificación de las propiedades multiferroicas de BiFeO_3

- dopada con Y^{3+} . *Tópicos de Investigación en Ciencias de la Tierra y Materiales* 6, 1-7. Doi:10.29057/aactm.v6i6.5026.
- Sivakumar M., Gedanken A., Zhong W., Jiang Y. H. Du Y. W., Brukenta I. Bhattacharya D., Yeshurunc Y., Nowikd I. (2004) Sonochemical synthesis of nanocrystalline $LaFeO_3$ *J. Mater. Chem.*, 1 4, 764–769. Doi: 10.1039/b310110j.
- Triyono D., Hanifah U., Laysandra H. (2020) Structural and optical properties of Mg-substituted $LaFeO_3$ nanoparticles prepared by sol-gel method. *Results in Physics* 16 (2020) 102995. Doi:10.1016/j.rinp.2020.102995
- Wang M., Wang T., Song S., Ravi M., Liu R., Ji S. (2017) Effect of calcination temperature on structural, magnetic and optical properties of multiferroic $YFeO_3$ nanopowders synthesized by a low temperature solid-state reaction. *Ceram. Int.* 43, 115-121 Doi:10270–10276. 10.1016/j.ceramint.2017.05.056.
- Wiranwetchayan O, Promnopas S., Phadungdhithidhada S., Phuruangrart A., Thongtem T., Singjai P., Thongtem S. (2019). Characterization of perovskite $LaFeO_3$ synthesized by microwave plasma method for photocatalytic application. *Ceramics International*, 45, 4802-4809. Doi:10.1016/j.ceramint.2018.11.175.