



Evidencia de relajaciones dieléctricas en BiFeO_3 dopada con Ca^{2+} y su efecto con la temperatura

Evidence of dielectric relaxations in Ca^{2+} doped BiFeO_3 and its effect with temperature

F. Pedro-García ^{a,□}, A. Barba-Pingarrón ^a

^a Centro de Ingeniería de Superficies y Acabados (CENISA), Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México

Resumen

La ferrita de bismuto es un material multiferroico que presenta múltiples fenómenos de relajaciones dieléctricas que son características a diferentes temperaturas, por ello presenta grandes valores de permitividad relativa por otro lado, las pérdidas dieléctricas son grandes debido a la corriente de fuga que inducen las fases secundarias inherentes, debido a que la BiFeO_3 es un compuesto inter metálico y para inhibirlas es necesario tener un control muy preciso de la estequiometría, y parámetros de síntesis en general. Por lo tanto se ocuparon iones de Ca^{2+} como dopante en bajas concentraciones (< 0.05 , $\text{Bi}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{FeO}_3$) para inhibir las fases secundarias, aumentar la permitividad relativa y reducir las pérdidas dieléctricas. Así mismo se evaluaron las energías de activación de las relajaciones dieléctricas y su relación con el dopaje y las valencias mixtas que este induce.

Palabras Clave:

Ferrita de bismuto, Propiedades dieléctricas, multiferroico, energía de activación.

Abstract

Bismuth ferrite is a multiferroic material that presents multiple phenomena of dielectric relaxations that are characteristic at different temperatures, therefore it presents large values of relative permittivity, but the dielectric losses are large due to the leakage current that the inherent secondary phases induce due to BiFeO_3 is an intermetallic compound and to inhibit them it is necessary to have a very precise control of the stoichiometry, and general synthesis parameters. Therefore, Ca^{2+} ions were used as a dopant to inhibit the secondary phases, increase the relative permittivity and reduce dielectric losses. Likewise, the activation energies of dielectric relaxations and their relationship with doping and the mixed valences that it induces were evaluated.

Keywords:

Bismuth ferrite, Dielectric properties, multiferroic, activation energy.

1. Introducción

El fenómeno llamado ferroelectromagnetismo en materiales multiferroicos ha atraído el interés debido a las posibles aplicaciones como dispositivos magnetoeléctricos por los comportamientos ferromagnéticos y ferroeléctricos difíciles de acoplar (Scott, 2007). Además de esto, los materiales con alta permitividad relativa ($< 10^5$) y tangente de pérdida dieléctrica baja ($> 10^{-3}$), así como, la llamada constante dieléctrica gigante (GDC), siguen aumentando el interés debido a sus amplias aplicaciones tales como: condensadores multicapa, resonadores, filtros y osciladores. La BiFeO_3 es un material multiferroico con estructura cristalina de perovskita distorsionada a romboédrica con grupo espacial $R3c$, presenta ferroelectricidad y antiferromagnetismo a temperatura ambiente; posee dos temperaturas de transición en 643 K y 1100 K, correspondientes a la transición antiferromagnética (temperatura de Néel) y transición ferroeléctrica (temperatura de Curie), respectivamente (Catalán, 2009). Por un lado, la hibridación entre los electrones de par

solitario $6s^2$ del átomo de Bi producen ferroelectricidad (Dong, 2015), mientras que las propiedades magnéticas están moduladas por la Interacción Dzyaloshinskii-Moriya (Dzyaloshinskii, 1960). Sin embargo, la ferrita de bismuto presenta algunos problemas en la síntesis de una fase pura debido a que es un material intermetálico, siguiendo el diagrama de fases $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, tiene un intervalo estrecho entre silenita ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$) y mulita ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$) que generalmente se reportan como fases secundarias (Pedro, 2017). Las fases secundarias producen bajo valor de polarización y disminución de la permitividad relativa, mientras que la posible existencia del Fe^{2+} puede inducir la alta corriente de fuga en dicho material. Una forma de evitar las fases secundarias es mediante la adición de tierras raras como La, Nd o cationes alcalinotérreos como Sr, Ca, y Ba para estabilizar la estructura romboédrica, pero un control incorrecto del nivel de dopante produce cambios estructurales como transiciones de fase y disminuye la respuesta dieléctrica (Costa, 2014). El presente trabajo estudia el efecto del Ca^{2+} en una baja concentración de 0.05 en sustitución de Bi^{3+} sobre la estructura cristalina y su efecto en

*Autor para la correspondencia: frmdopdro@hotmail.com

Correo electrónico: frmdopdro@hotmail.com (F. Pedro García), arbapin5@gmail.com (A. Barba Pingarrón)

las relajaciones dieléctricas características de BiFeO₃ (LTDR, MTDR y HTDR, por sus siglas en inglés, low, middle and high temperature dielectric relaxation) mediante espectroscopia dieléctrica de banda ancha.

2. Desarrollo experimental

Se usaron polvos de Fe₂O₃ (Sigma Aldrich, 99% de pureza), Bi₂O₃ (Sigma Aldrich, 99,9% de pureza) y CaO (Sigma Aldrich, 99% de pureza) como materiales precursores. Estos polvos se mezclaron en una proporción estequiométrica y se introdujeron en un vial de acero que contenía bolas del mismo material, a continuación se molió durante 5 h, en condiciones de temperatura ambiente y atmosfera de aire, usando un molino SPEX 8000D. Los polvos molidos se prensaron uniaxialmente a una presión de 900 MPa y se sinterizaron a 1073 K durante 2 h en atmósfera de aire. Las fases cristalinas se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD) utilizando una radiación CoK α . Los refinamientos de Rietveld se llevaron a cabo en los patrones de difracción de rayos X utilizando el software MAUD para obtener los porcentajes de las diferentes fases, tamaños de cristalitas y la microdeformación de los polvos. Los datos cristalográficos se obtuvieron de la base de datos de estructura cristalina inorgánica (ICSD). Las propiedades dieléctricas se midieron a temperatura ambiente usando un espectrómetro dieléctrico de banda ancha Novocontrol en el rango de frecuencia de 10⁻¹ a 10⁶ Hz.

3. Resultados y discusión

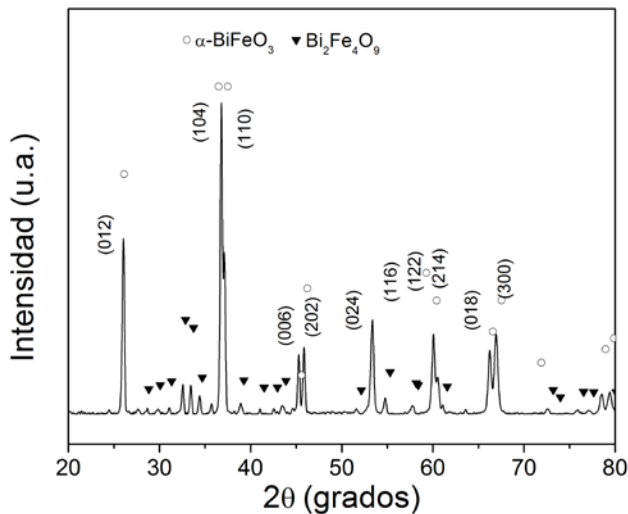


Figura 1: Patrones de difracción de rayos X de muestras de Bi_{0.95}Ca_{0.05}FeO₃.

La figura 1 muestra los patrones de difracción de rayos X (XRD) de los polvos de Bi₂O₃, Fe₂O₃ y CaO, estas se molieron durante 5 h, se compactaron y sinterizaron a 800 C durante 2 h con el fin de obtener Bi_{0.95}Ca_{0.05}FeO₃. Como se puede observar, la muestra presenta ferrita de bismuto romboédrica como fase mayoritaria (α -BiFeO₃, ICSD # 75324, R3c) y mullita de fase secundaria (Bi₂Fe₄O₉, ICSD # 26808, Pbam). La BiFeO₃ es un compuesto intermetálico; significa que un cambio mínimo en la relación estequiométrica promueve la presencia de otras fases como mullita o silenita (Bi₂₅FeO₄₀, ICSD # 68627, I23). Sin embargo, estas fases son inevitables cuando se utiliza la molienda mecánica como proceso de síntesis.

Tabla 1: Resultados del análisis Rietveld de muestras de Bi_{0.95}Ca_{0.05}FeO₃

Muestra	x=0.05	
	BiFeO ₃ , R3c	Bi ₂ Fe ₄ O ₉ , Pbma
Fase, grupo espacial		
% en peso	93.274 ± 1.915	6.725 ± 2.793
Tamaño. Cristal (nm)	125.011 ± 9.449	97.963 ± 1.516
Microstrain (×10 ⁻⁴)	16.479 ± 0.938	7.493 ± 1.395
a	5.621 ± 0.003	8.022 ± 0.005
b	5.621 ± 0.003	8.501 ± 0.002
c	13.939 ± 0.001	6.052 ± 0.001
Parámetros de red		
α	90 °	90 °
β	90 °	90 °
γ	120 °	90 °
R _{wp}		23.89
χ^2		1.7

Con el fin de cuantificar los cambios en la estructura cristalina de BiFeO₃ producidos por el dopaje con Ca²⁺, microdeformación, parámetros de la red, tamaño de cristallito y porcentajes de las fases, se utilizó el refinamiento de Rietveld de los patrones XRD, cuyos resultados se presentan en la Tabla 1. Tamaños de cristallito de aproximadamente 125 nm, para la fase α -BiFeO₃, se calculó mediante el refinamiento de Rietveld a partir de los patrones XRD. Por otro lado, los valores de microesfuerzo presentan valores alrededor de 15×10⁻⁴, valores típicos para muestras dopadas. Los parámetros de refinamiento muestran un buen ajuste, como se puede observar en la Tabla 1, que da los valores de R_{wp} y χ^2 .

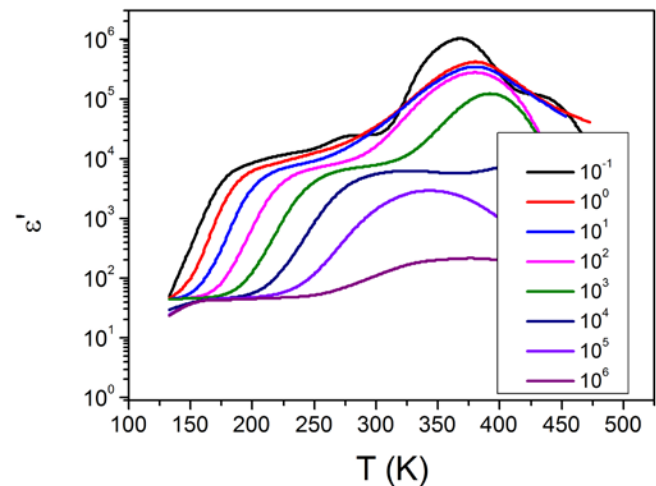


Figura 2: Dependencia de la parte real de la permitividad relativa con la temperatura a diferentes frecuencias de muestras de Bi_{0.95}Ca_{0.05}FeO₃.

Para definir las regiones LTDR y MTDR y corroborar la constante dieléctrica gigante las figura 2 y 3 muestran la parte real e imaginaria permitividad relativa, respectivamente versus la temperatura a diferentes frecuencias, por debajo de 153 K se puede observar el aumento de permitividad intrínseca con el aumento de calcio, $\epsilon' \approx 80$, para x=0.05. A temperaturas más altas, las dos partes de la permitividad dieléctrica aumentan

notablemente debido a la contribución de dos procesos de relajación dieléctrica que ocurren en los rangos de temperatura: 223–333 K (LTDR) y 333–473 K (MTDR), las relajaciones dieléctricas de temperatura media se caracterizan por una fuerte dispersión, lo que significa que una disminución en el valor de ϵ' entre procesos de relajación sucesivos es característica de los llamados materiales de constante dieléctrica gigante. Al aumentar la frecuencia, los máximos de pérdida dieléctrica de LTDR y HTDR se desplazan hacia temperaturas más altas, mientras que el máximo relacionado con el HTDR depende solo débilmente de la temperatura.

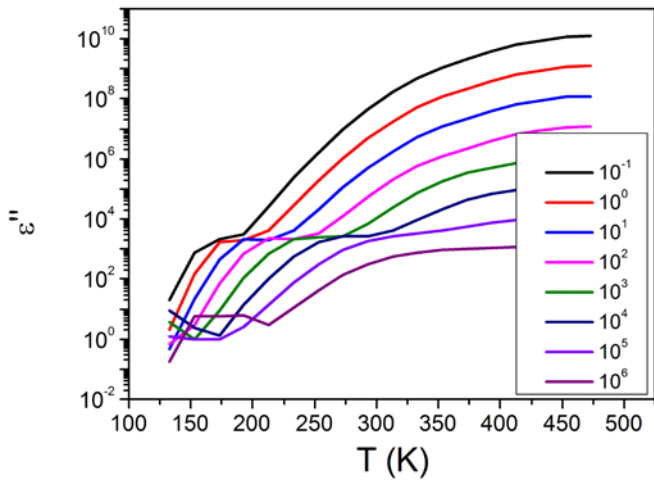


Figura 3: Dependencia de la parte imaginaria de la permitividad relativa con la temperatura a diferentes frecuencias de muestras de $\text{Bi}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{FeO}_3$.

Para verificar que las relajaciones continúan contribuyendo a la polarización de la BiFeO_3 , los picos máximos en $\tan \delta$ versus gráficas de frecuencia a diferentes temperaturas se pueden linealizar mediante la ley de Arrhenius y obtener las energías de activación de cada relajación. La Tabla 2 muestra los datos de frecuencias y pérdida dieléctrica para los dos tipos de relajaciones observadas en las gráficas de permitividad real e imaginaria.

Tabla 1: Valores máximos de los picos de pérdidas dieléctricas a diferentes temperaturas de muestras de $\text{Bi}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{FeO}_3$.

		x=0.05	
T (K)		Frecuencia (Hz)	$\tan \delta$
LTDR	193	199.53	2.286
	213	1995.3	2.4021
	233	12589	2.4938
	253	63089	2.6048
	273	251190	2.8398
	293	794330	3.3913
	313	*	*
MTDR	333	*	*
	353	2511.9	6.1319
	373	7943.3	8.0821
	393	19953	11.91
	413	39811	19.151
	433	79433	33.676

$\left| \begin{array}{ccc} 453 & 79433 & 52.175 \end{array} \right|$
 Las energías de activación para LTDR y MTDR de $\text{Bi}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{FeO}_3$ obtenidas de la Tabla 2 por ley de Arrhenius se observan en la Figura 5

$$\ln(f) = f_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad \text{Ec. 1}$$

Donde f_0 denota el factor preexponencial, E_a es la energía de activación requerida para el proceso de relajación y k_B es la constante de Boltzmann. Los valores de energía de activación E_a calculados a partir de la Ec. 1 a LTDR son 0.4047 eV. El valor de la energía de activación de LTDR es característico del proceso originado a partir del ordenamiento de las valencias mixtas de Fe^{2+} y Fe^{3+} y se reduce con el aumento de Ca^{2+} en la disposición de simetría polar. El proceso de salto de la transferencia de carga entre Fe^{2+} y Fe^{3+} y entre Bi^{3+} y Ca^{2+} y al salto del portador de carga localizado dentro del grano. Los valores de E_a ($\approx 0,4$ eV) son similares para otras cerámicas con constante dieléctrica gigante como 0.21 eV para YFeO_3 y 0.29 eV para LuFe_2O_4 .

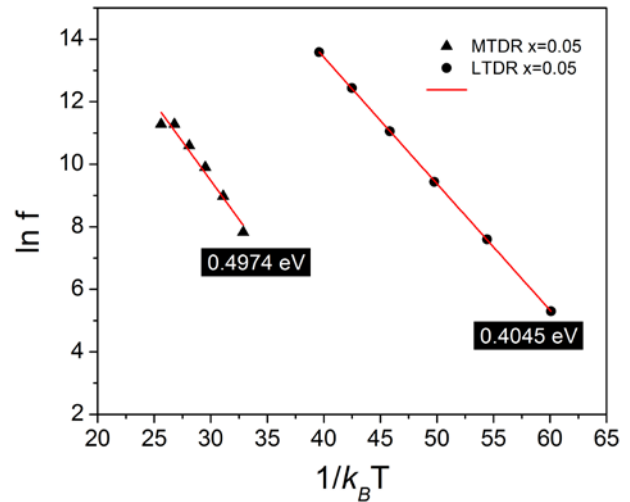


Figura 4: Energías de activación de los procesos de LTDR y MTDR obtenidos del recíproco de la temperatura de muestras de $\text{Bi}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{FeO}_3$.

4. Conclusiones

Los compactos de BFO dopados con calcio se obtuvieron con éxito mediante molienda asistida de bolas de alta energía seguida de prensado y sinterización a 1073 K. El análisis XRD determinó la influencia del Ca^{2+} en la estructura cristalina de BiFeO_3 . Para el contenido de Ca^{2+} ($x=0.05$), se identificó una estructura cristalina romboédrica (α - BiFeO_3 , $R3c$) acompañada de mulita ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$) como fase secundaria. Además, el Ca^{2+} no estabiliza la estructura cristalina romboédrica como indican algunos informes anteriores y tampoco inhibe la fase secundaria de la mulita. La microdeformación y la distorsión del cristal aumentan sistemáticamente con el contenido de calcio. El comportamiento dieléctrico también muestra dos tipos de curvas dependiendo de la estructura del cristal. Para las muestras de α - BiFeO_3 , se identificaron dos relajaciones de tipo Debye como LTDR y MTDR.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado parcialmente gracias al apoyo de la beca posdoctoral UNAM-DGAPA 2021-2022.

Conflicto de intereses

Los autores declaran que no existen conflictos de intereses.

Referencias

- Catalan G., Scott J.F., Physics and applications of bismuth ferrite, *Adv. Mater.* 21, 2463-2485, DOI: 10.1002/adma.200802849.
- Costa L.V., Deus R.C., Foschini C.R., Longo E., Cilense M., Simoes A.Z., Experimental evidence of enhanced ferroelectricity in Ca doped BiFeO₃, *Mater. Chem. Phys.* 144, 476-483. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2014.01.022.
- Dong S., Liu J.-M., Cheong S.-W., Ren Z., Multiferroic materials and magnetoelectric physics: symmetry, entanglement, excitation, and topology, *Adv. Phys.* 64. DOI: 10.1080/00018732.2015.1114338, 519-626.
- Dzyaloshinskii, On the magneto-electrical effect in antiferromagnets, *Sov. Phys. JETP* 10, 628-629, DOI_10.1016/0041-624x(70)90745-6.
- Pedro-García F., Sánchez-De Jesús F., Cortes-Escobedo C.A., Barba-Pingarrón A., Bolarín-Miró A.M., Mechanically assisted synthesis of multiferroic BiFeO₃: effect of synthesis parameters, *J. Alloys Compd.* 711, DOI:10.1016/j.jallcom.2017.03.292.
- Scott J.F., Data storage. Multiferroic memories, *Nat. Mater.* 6 (2007) 256-257, DOI10.1038/nmat1868.