

ESTABILIZACIÓN DE FASE β -BiFeO₃ MEDIANTE Sr²⁺ A TEMPERATURA AMBIENTE Y SU EFECTO EN LAS PROPIEDADES MULTIFERROICAS

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

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

**Autor de correspondencia: frndopdro@hotmail.com*

RESUMEN

La ferrita de bismuto a temperatura ambiente presenta una estructura cristalina romboedra, con grupo espacial $R3c$ (α -BiFeO₃). Dicha fase presenta un comportamiento multiferroico: antiferromagnetismo y ferroelectricidad; presenta dos temperaturas de transición, la primera es de segundo orden a 370 °C, y la segunda, de primer orden, a 825 °C, asociada al cambio de fase de α -BiFeO₃ a β -BiFeO₃. El cambio de fase viene acompañado de una disminución de los parámetros de red y cambios en las posiciones atómicas, que al modificarse se esperan cambios significativos en sus órdenes ferromagnéticos y ferroeléctricos en referencia de su fase α . En este trabajo se estabilizó β -BiFeO₃ a temperatura ambiente con Sr²⁺ a partir de mezclas estequiométricas de Bi₂O₃, Fe₂O₃ y SrO, sometidas a molienda de alta energía y tratamiento térmico a 650 °C durante 2 h, los polvos obtenidos se prensaron a 900 MPa y sinterizaron a 800 °C. Los compactos obtenidos se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), magnetometría de muestra vibrante (MMV) y espectroscopia dieléctrica de banda ancha. Con DRX se corrobora la presencia de β -BiFeO₃. El incremento de concentración de estroncio inhibe la aparición de fases secundarias, problema recurrente en la síntesis de α -BiFeO₃. El incremento de concentración de estroncio mejora el comportamiento magnético de las muestras. Se observó una disminución en valores de constante dieléctrica atribuida a la conductividad inducida por el fenómeno de valencias mixtas de Fe²⁺ y Fe³⁺, así como Bi³⁺ por Sr²⁺.

Palabras Clave: Mecanoquímica, Multiferroico, Molienda de alta energía, Ferrita de bismuto, Transición de fase.

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 (α -BiFeO₃), 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]. La transición ferroeléctrica está acompañada de una transformación polimórfica de romboédrica a ortorrómbica (β -BiFeO₃) [5,6], ésta se

puede lograr a temperatura ambiente por la incorporación de algún catión dopante, en específico cualquier alcalinotérreo en las posiciones ocupadas por el Bi. Dichos cambios estructurales pueden derivar en la modificación de los órdenes ferroicos. Es por lo anterior que en el objetivo de este trabajo es sintetizar ferrita de bismuto dopada con Sr en altas concentraciones, por el método de mecano-síntesis, partiendo de mezclas estequiométricas de óxidos metálicos de bismuto, hierro y estroncio, evaluar el efecto de la concentración del Sr con estructura cristalina y comportamiento magnético y dieléctrico.

2. PARTE EXPERIMENTAL

El método para obtener la β -BiFeO₃ estabilizada a temperatura ambiente con Sr en altas concentraciones fue mediante mecano-síntesis estequiométrica de polvos de óxidos comerciales de bismuto (Bi₂O₃), hierro III (Fe₂O₃) y estroncio (SrO), durante 5 h en un molino de alta energía Spex 8000D mixer/mill, seguidos de compactación a 900 MPa y sinterizado a 800°C durante 2 h para obtener compactos cilindricos. Se utilizó difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro con fuente de Cu para comprobar la estabilización de BFO beta, seguido con su caracterización magnética mediante un magnetómetro de muestra vibrante (MMV) marca MicroSense modelo EV7 aplicando un campo máximo de 18 kOe. Finalmente se realizó espectroscopia dieléctrica de banda ancha para su caracterización dieléctrica en un rango de frecuencias de 10⁻¹ a 10⁶ en un espectrometro dieléctrico Novocontrol.

3. RESULTADOS

La Fig. 1 muestra los difractogramas de diferentes mezclas estequiométricas de Bi₂O₃, Fe₂O₃ y SrO, molidas durante 5 h, compactados y sinterizados a 800 °C durante 2 h para obtener diferentes concentraciones de Bi_{1-x}Sr_xFeO₃ (0 y 0.15 ≤ x ≤ 0.3, Δx=0.05). Como se puede observar, en el difractograma correspondiente a BiFeO₃ sin dopar (x=0), se aprecia una mezcla de dos fases. La fase de perovskita, α -BiFeO₃ (ICSD # 75324, *R3c*), en una mayor proporción (~97% en peso), que se caracteriza por la presencia de "picos gemelos", el más importante ubicado alrededor de 32° de 2θ, y una fase minoritaria (~3% en peso), llamada mulita, Bi₂Fe₄O₉ (ICSD # 26808, *Pbam*). La presencia de mulita se atribuye al método de síntesis, que produce pequeñas cantidades de fases secundarias. Mayor al incrementar el contenido de estroncio, x=0.15, se puede observar que las fases secundarias han sido inhibidas, y algunos picos de difracción de α -BiFeO₃ han desaparecido, esto se atribuye a la transformación polimórfica del BiFeO₃, desde la fase romboédrica, *R3c*, a la ortorrómbica, *Pbnm*. Para niveles más altos de estroncio que x=0.15, el pico correspondiente al plano (104) ha desaparecido completamente, y sólo existe el pico correspondiente al plano (110). Este fenómeno también ocurre en "picos gemelos" a lo largo del difractograma, por lo tanto, todos los "picos gemelos" se transforman en picos únicos. Es especialmente importante el análisis de "picos gemelos" ubicados a alrededor de 39° de 2θ, correspondientes a los planos (006) y (202), que permite identificar la transición de fase polimórfica.

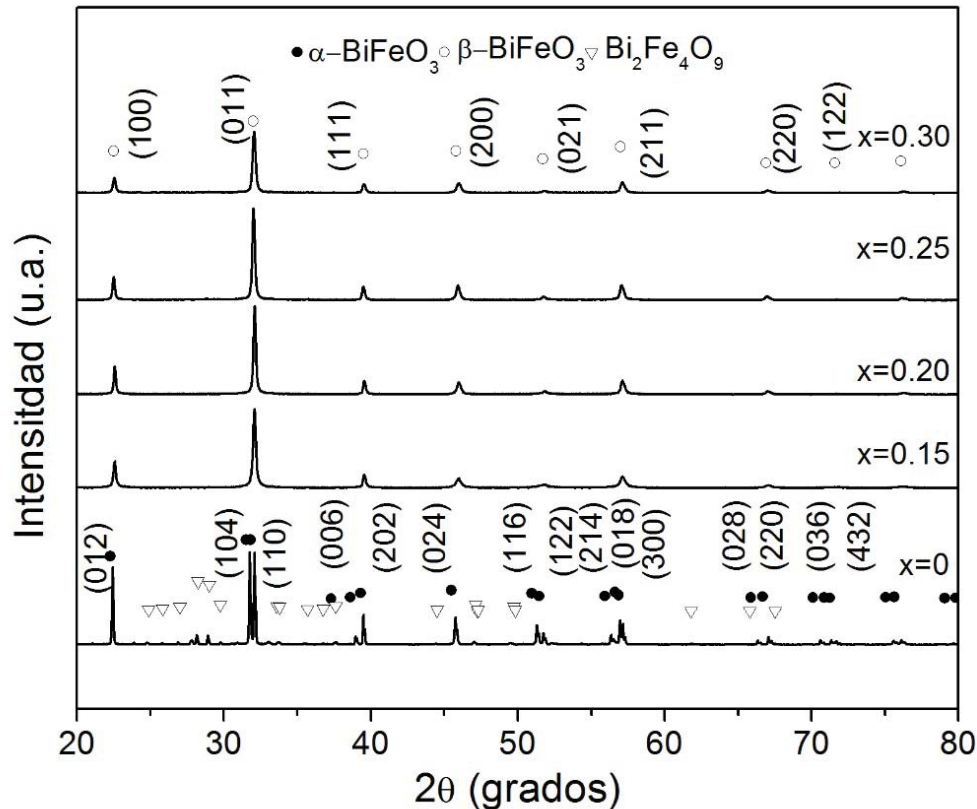


Figura 1. Patrones de difracción de compactos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.30$)

La Fig. 2 se muestran los ciclos de histéresis magnética de las diferentes mezclas estequiométricas de Bi_2O_3 , Fe_2O_3 y SrO molidas durante 5 h, compactadas y sinterizadas a 800°C para obtener $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ variando x desde 0 a 0.30 mol. Tal como se observa, los ciclos de histéresis para la muestra $x=0$ (sin dopar), presentan orden antiferromagnético (AF), relacionado con $\alpha\text{-BiFeO}_3$ romboédrica, en congruencia con los resultados de DRX. Cuando la concentración de estroncio aumenta hasta 0.15 mol., el comportamiento magnético cambia a ferromagnetismo débil, con baja magnetización específica (~ 0.12 emu/g a 18 kOe) y baja remanencia magnética (~ 0.002 emu/g). En los ciclos de histéresis magnéticos correspondientes a valores mayores de x , tales como 0.20, 0.25 y 0.30 mol., se observa un orden ferromagnético con magnetización específica entre 0.43 y 0.66 emu/g a 18 kOe, para $x=0.30$ y 0.25, respectivamente. Además, se observa un incremento en la magnetización remanente, en referencia con menores contenidos de estroncio, logrando valores de 0.11 emu/g. Estos valores están asociados a la formación de $\beta\text{-BiFeO}_3$ (ortorrómbica, $Pbnm$), que se caracteriza por un orden ferromagnético.

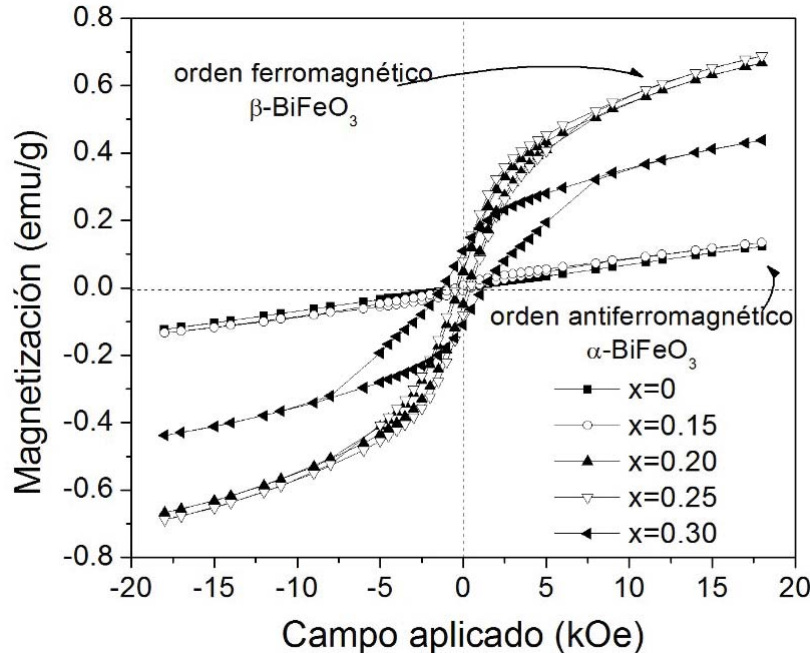


Figura 2. Ciclos de histéresis magnéticos de compactos de $Bi_{1-x}Sr_xFeO_3$ ($0 \leq x \leq 0.30$.)

El efecto de la concentración de estroncio en $BiFeO_3$ sobre la permitividad relativa frente a la frecuencia a temperatura ambiente se muestra en la Fig. 3. Puede explicarse en función de la polarización de carga espacial debido a heterogeneidades presentes en la estructura dieléctrica como fases secundarias o porosidad (atribuido al proceso de sinterizado). Para la muestra sin dopaje ($\alpha-BiFeO_3$) se observa una alta permitividad relativa en un rango de bajas frecuencias ($<10^2$). Este fenómeno concuerda con el modelo de Maxwell-Wagner, que indica que en bajas frecuencias ($<10^4$) los principales contribuyentes a la constante dieléctrica es el desplazamiento de carga, y estos se encuentran dentro de los límites de la capa dieléctrica (límites de grano, vacancias, defectos). Para concentraciones de estroncio de 0.15 a 0.30 mol., se puede observar una disminución en los valores de la permitividad dieléctrica en todo el rango de frecuencias. Este comportamiento indica una menor respuesta dieléctrica, típicamente presentada para la estructura $\beta-BiFeO_3$. Esto concuerda con la transición de fase de $R3c$ a $Pbnm$, descrita previamente por medio de DRX.

El efecto de la concentración de estroncio en $BiFeO_3$ sobre la disipación o pérdida dieléctrica frente a la frecuencia, a temperatura ambiente, se muestra en la Fig. 4. La curva correspondiente a $x=0$ ($\alpha-BiFeO_3$) muestra dos relajaciones dieléctricas, indicadas para los valores máximos de $\tan \delta$, la primera corresponde a la relajación dieléctrica de temperatura media (MTDR, por sus siglas en inglés), y la segunda a la relajación dieléctrica a baja temperatura (LTDR, por sus siglas en inglés), siguiendo la nomenclatura de Hunpratub [7]. Para niveles de dopaje de $x=0.15$ a 0.30 mol., el MTDR no está presente, sólo aparece la relajación correspondiente a LTDR. Esto puede estar relacionado con la valencia mixta del Fe^{2+} , Fe^{3+} y la sustitución de iones Bi^{3+} a Sr^{2+} , el fenómeno se explica por la transferencia de carga entre iones 2+ y 3+ que induce la conducción por salto del portador de carga.

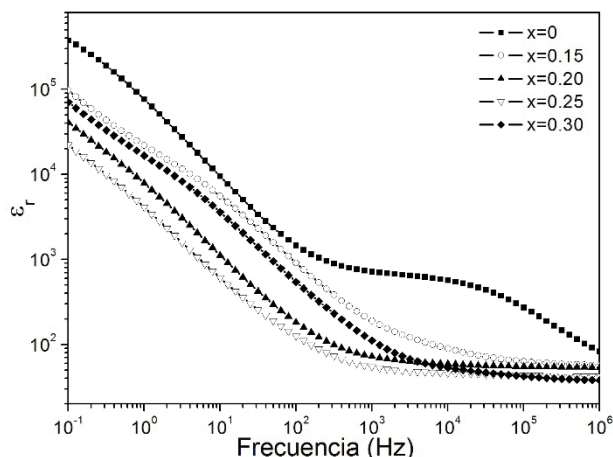


Figura 3. Dependencia de la permitividad relativa de compactos de $Bi_{1-x}Sr_xFeO_3$ ($0 \leq x \leq 0.30$) con la frecuencia.

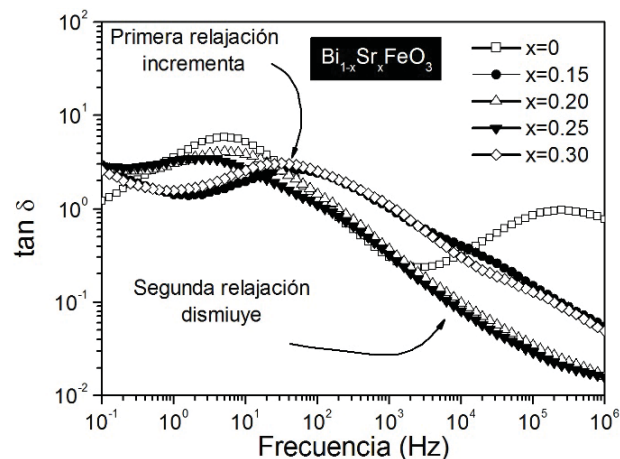


Figura 4. Dependencia de la $\tan \delta$ de compactos de $Bi_{1-x}Sr_xFeO_3$ ($0 \leq x \leq 0.30$) con la frecuencia.

4. CONCLUSIONES

Se sintetizaron compactos de β - $BiFeO_3$ 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 α - $BiFeO_3$ para la muestra sin dopar, y a altas concentraciones de Sr como dopante en los sitios A de la estructura cristalina, se pudo confirmar la formación de β - $BiFeO_3$. Mediante MMV se determinó el cambio de orden magnético, de antiferromagnético, para la muestra sin dopar, a ferromagnético, para las muestras con dopaje mayor a $x=0.15$; esto acompañado de un incremento gradual en magnetización de saturación y remanencia. El comportamiento dieléctrico, mediante la medición de permitividad relativa, se vio disminuido al incrementar el nivel de dopaje, así mismo se pudo observar cambios en los fenómenos de relajación, con una disminución en la segunda relajación, está atribuida a la transición de fase de romboédrica a ortorrómbica.

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. Kepínski. 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 Sciencie. 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] S. Hunpratub, P. Thongbai, T. Yamwong, R. Yimnirun, S. Maensiri. Applied Physics Letters. 94 (2009).