

EFFECTO DEL Bi^{3+} SOBRE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y DIELECTRICAS DE YFeO_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 estudió el efecto del dopaje de YFeO_3 adicionando 0.2 % mol de Bi^{3+} , con la intención de modificar sus propiedades magnéticas y dieléctricas a través de la modificación de sus parámetros de red o distorsión de su estructura cristalina. La síntesis de YFeO_3 y de $\text{Y}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{FeO}_3$ se llevó a cabo mediante molienda de alta energía durante 5 h. Los polvos obtenidos fueron compactados y tratados térmicamente a 800 °C durante 6 h. Por medio de difracción de rayos X (DRX) se corroboró la formación de YFeO_3 como fase mayoritaria, con pequeñas proporciones de YIG ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, granate de hierro e itrio). Los ciclos de histéresis muestran un comportamiento antiferromagnético para la muestra sin dopaje y ferromagnético para las muestras dopadas. Las mediciones dieléctricas muestran un incremento en sus valores de permitividad relativa con respecto a la muestra sin dopar.

Palabras Clave: Multiferroico, YFeO_3 , YIG, Mecanosíntesis, Dopaje.

1. INTRODUCCIÓN

El término “multiferroico” se utiliza para referirse a aquellos materiales, mono o multifásicos, en los cuales coexiste un comportamiento ferroeléctrico con ferro-, ferri- o antiferromagnetismo [1]. Los materiales multiferroicos, y en particular aquellos que combinan ferroelectricidad y ferromagnetismo (magneto-eléctricos), han despertado un gran interés tecnológico por su posible uso en dispositivos de almacenamiento de información digital, dispositivos microelectrónicos, spintrónicos y optoelectrónicos [2,3]. En la actualidad se han estudiado diversos materiales que presentan comportamiento multiferroico, por ejemplo la ferrita de bismuto (BiFeO_3) con estructura tipo perovskita tipo ABO_3 siendo uno de los materiales de mayor interés, esto debido a que muestra un comportamiento ferroeléctrico y antiferromagnético a temperatura ambiente [4]. El comportamiento ferroeléctrico dentro de la BiFeO_3 es atribuido a la hibridación entre los enlaces Bi-O debido al par de electrones localizados en la capa $6s^2$ del Bi [5]. A pesar de lo anterior, la síntesis de la BiFeO_3 presenta inconvenientes debido a que es prácticamente imposible evitar la formación de fases secundarias las cuales afectan su comportamiento multiferroico [6]. La YFeO_3 , es un material multiferroico catalogado como de segunda generación, el cual posee una estructura centrosimétrica ortorrómbica ($Pbnm$ o $Pnma$), éste presenta un comportamiento antiferromagnético, además de bajos valores de permitividad dieléctrica [7]. Numerosos estudios reportan la modificación de las propiedades magnéticas y dieléctricas por medio de

la sustitución catiónica en posiciones A (posición del Y) con cationes Nd, Gd o Er [8,9], así como también en las posiciones B (posición del Fe) con cationes Ca, Ti, Mn [2,3,10].

En el presente trabajo tiene como objetivo la síntesis de $YFeO_3$ por medio de molienda mecánica de alta energía, así como la modificación de sus propiedades dieléctricas por medio de la sustitución parcial de los iones de Y^{3+} con iones Bi^{3+} , los cuales al poseer un radio iónico mayor se espera generen una distorsión de la estructura cambiando el antiferromagnetismo de la $YFeO_3$, además de aportar los electrones s^2 que incrementen la permitividad relativa.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Para la síntesis 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 $YFeO_3$ y $Y_{0.8}Bi_{0.2}FeO_3$ de acuerdo con las ecuaciones 1 y 2 respectivamente.



Un total de 5 g de polvos 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 1500 MPa, para obtener piezas cilíndricas de 10 mm de diámetro. A continuación, las muestras fueron sinterizadas durante 6 h a una temperatura de $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 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 ($\lambda: 1.548 \text{ \AA}$) en el rango de dos-theta desde 20 hasta 80 grados. Con la finalidad de cuantificar las fases presentes, micro-deformaciones y datos estructurales, un análisis de los patrones de difracción de rayos X (DRX) fue llevado a cabo por medio de refinamiento Rietveld empleando el software libre MAUD (Material Analysis Using Diffraction). Los datos cristalográficos empleados durante el refinamiento fueron obtenidos de la base de datos ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

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 Quorum durante 120 s. Las mediciones dieléctricas fueron realizadas usando un LCR HiTESTER marca HiOKI en un rango desde $5 \times 10^1 \text{ Hz}$ hasta $5 \times 10^6 \text{ Hz}$ con un voltaje en ac de 0.1V.

3. RESULTADOS

En la Figura 1 se presentan los difractogramas obtenidos de DRX, junto con su refinamiento mediante el método Rietveld, realizado a los patrones de difracción de la $YFeO_3$ sin dopaje y la $Y_{0.8}Bi_{0.2}FeO_3$, las cuales son denominadas YFO y YBFO-0.2 con la finalidad de facilitar su identificación. Para la YFO únicamente se detecta la fase ortorrómbica de la $YFeO_3$ ($Pnma$, ICSD #80866), sin ninguna fase secundaria, mientras que para la muestra YBFO-0.2, además de encontrar la fase ortorrómbica de la $YFeO_3$, se detectan dos fases adicionales:

Bi_2O_3 ($P1\ 21/c1$, ICSD #15072) y YIG ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $1a-3d$, ICSD #88506), como fases secundarias. La presencia de estas fases se atribuye a la desestabilización de la YFeO_3 dopada con bismuto durante el tratamiento térmico, la cual no es capaz de sustituir todo el Bi^{3+} introducido en la mezcla, generando un desplazamiento a una zona de estabilidad bifásica del diagrama de fases YIG- YFeO_3 [11].

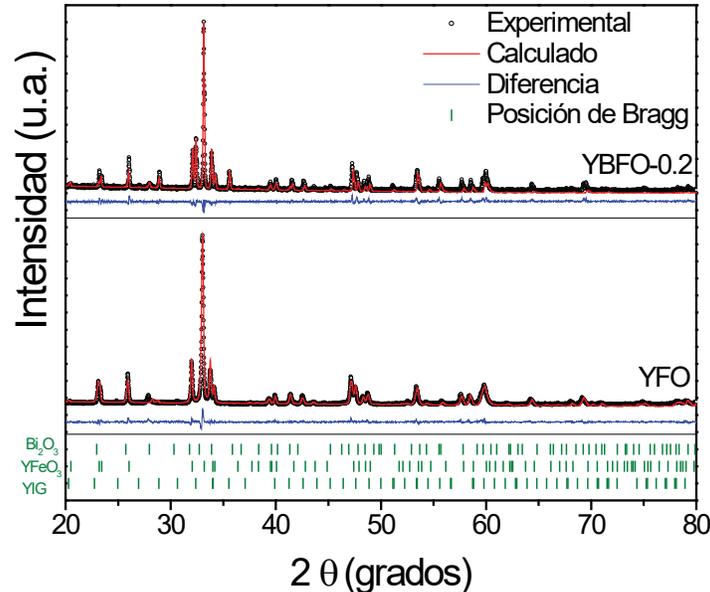


Figura 1. Refinamiento Rietveld de la YFO y YBFO-0.2 tratadas térmicamente a 800 °C.

La cuantificación de las fases detectadas mediante DRX se determinó mediante refinamiento Rietveld de los difractogramas mostrados en la Figura 1, los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 1. Tal como se aprecia en dicha tabla, la muestra correspondiente a la YFO sin dopar, presenta un 100% de la fase ortorrómbica de la YFeO_3 , mientras que, para la muestra dopada, YBFO-0.2, la cantidad de ortoferrita ha disminuido considerablemente, y se detecta como fases secundarias una mezcla de YIG, junto con pequeñas proporciones de Bi_2O_3 . Los resultados están en concordancia con lo observado anteriormente mediante DRX. Adicionalmente, en la tabla 1 se aprecia una disminución en los parámetros de red de la YFeO_3 , así como un crecimiento en el tamaño de cristal e incremento en la microdeformación, μs . Lo anterior se asocia a la sustitución de cationes Y^{3+} por cationes de Bi^{3+} los cuales poseen diferente radio iónico, Y^{3+} (0.90 Å) y Bi^{3+} (1.17 Å), promoviendo modificaciones en los parámetros y en las deformaciones internas de la estructura.

Tabla 1. Datos obtenidos del refinamiento: parámetros de red (a , b y c) tamaño de cristal, microdeformación (μs) y valores de los parámetros del refinamiento (χ^2).

Muestra	Fase	Grupo espacial	Contenido (%)	Parámetros de red			Tamaño de cristal (nm)	μs	χ^2
				a	b	c			
YFO	YFeO_3	Pnma	100.00	5.3029	5.5884	7.6355	151.11	4.88	1.27
YBFO-0.2	YFeO_3	Pnma	77.92	5.2826	5.5724	7.5988	400.00	7.08	1.26
	YIG	$1a-3d$	21.15	12.3382	*	*	265.80	8.13	
	Bi_2O_3	P-421c	0.93	7.7843	*	5.5359	98.86	6.00	

En la Figura 2 se presentan los ciclos de histéresis obtenidos, se incluyen los valores de magnetización de saturación (M_s), magnetización remanente (M_r) y campo coercitivo (H_c) obtenido para ambas muestras. Se puede observar el comportamiento antiferromagnético característico de la $YFeO_3$ con estructura ortorrómbica. La magnetización observada en la YBFO-0.2 puede ser atribuida a la interacción tipo Dislayoshiki-Moriya, la cual se origina por la interacción de superintercambio que sucede en el enlace Fe-O-Fe existente en el vértice compartido por dos octaedros formado por seis iones O los cuales rodean al Fe. La interacción Dislayoshiki-Moriya manera produce una inclinación dentro de la estructura cristalina especialmente en los sitios ocupados por el Fe^{3+} , propiciando que los momentos magnéticos aportados por este no sean cancelados completamente [12]. Un efecto similar puede ser atribuido a la sustitución de iones Y^{3+} (0.90 Å) por Bi^{3+} (1.17 Å) los cuales al poseer un radio iónico mayor de igual manera producen distorsión dentro de la estructura cristalina modificando la magnetización [8]. No obstante, el mayor aporte a la magnetización observada puede ser atribuido a la presencia de YIG, el cual posee grandes magnetizaciones específicas con campos coercitivos pequeños (M_s : ~28 emu/g, H_c : 20 Oe [13]), siendo en nuestro caso proporcionales a la cantidad obtenida de esta fase.

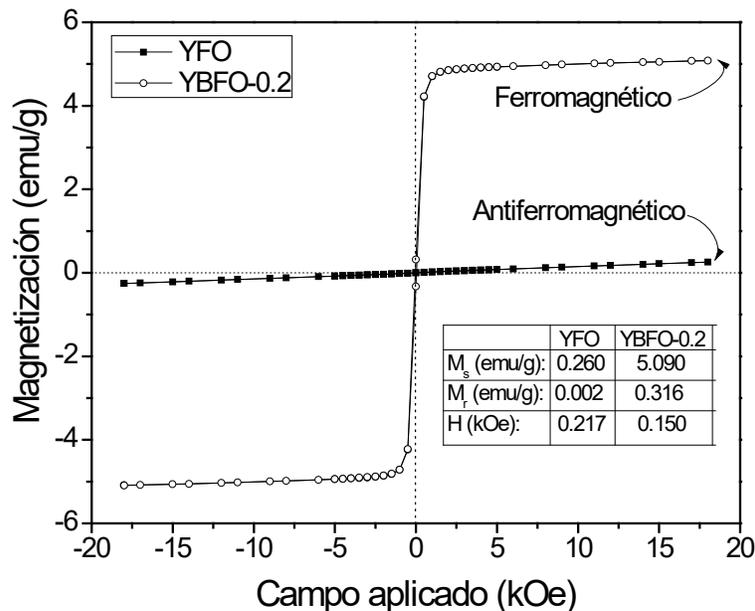


Figura 2. Ciclos de histéresis de $YFeO_3$ y YBFO-0.2 tratadas térmicamente a 800 °C.

En la Figura 3 (a) se presentan los valores de constante dieléctrica en función de la frecuencia. La constante dieléctrica en ambas muestras disminuye de forma gradual con el incremento de la frecuencia encontrando un menor valor inicial para la muestra YBFO-0.2 en comparación con la muestra sin dopaje a la frecuencia más baja, no obstante, muestra valores superiores hasta alcanzar frecuencias mayores a 7×10^3 Hz donde adquiere un comportamiento lineal y sus valores se mantienen muy cercanos a los de la YFO. Las pérdidas ($\tan \delta$) se muestran en la Figura 3 (b) en la cual se observan mayores valores en la muestra dopada en prácticamente todo el rango de frecuencias siendo más notable el incremento observado a $\sim 2 \times 10^3$ Hz donde se alcanza una diferencia cercana a 5 con respecto a la YFO, esto puede ser atribuido a la presencia de las fases secundarias observadas anteriormente en los refinamientos.

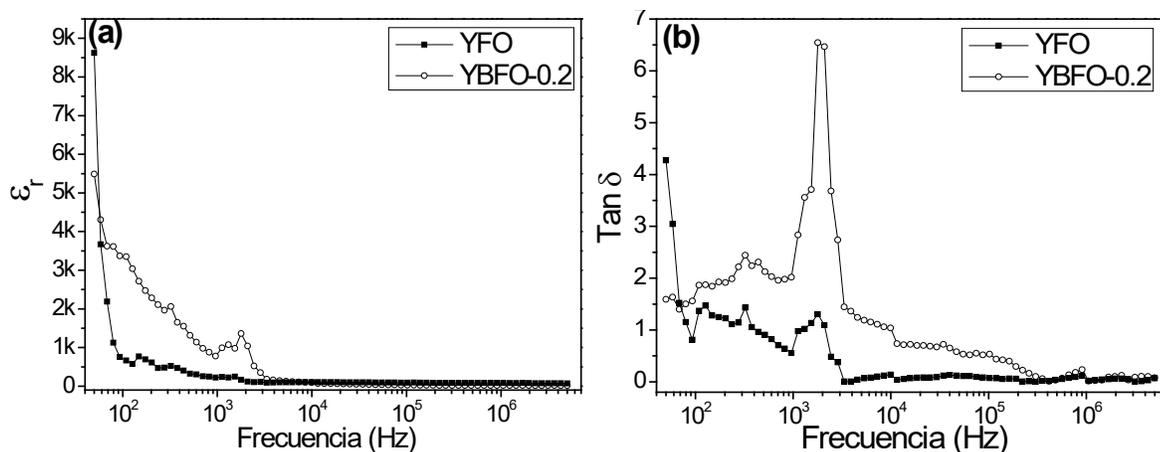


Figura 3. (a) Constante dieléctrica relativa (ϵ_r) y (b) pérdidas ($\text{Tan } \delta$) en función de la frecuencia a temperatura ambiente de YFO y YBFO-0.2 tratadas térmicamente a 800 °C.

4. CONCLUSIONES

Por medio de molienda mecánica de alta energía se obtuvieron polvos de YFeO_3 y $\text{Y}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{FeO}_3$, se compactaron y trataron térmicamente a 800 °C. Se encontró que para la YFeO_3 se obtiene una estructura ortorrómbica sin fases secundarias, mientras que cuando se adiciona Bi hay una desestabilización propiciando la aparición de YIG como fase secundaria, así como también de Bi_2O_3 sin reaccionar. Los ciclos de histéresis muestran un claro comportamiento antiferromagnético para la YFeO_3 sin dopaje, mientras que para la muestra dopada los valores de magnetización incrementan debido a las diversas interacciones que se llevan a cabo estructuralmente y a la presencia de la fase ferromagnética de YIG. El comportamiento dieléctrico muestra incremento en la permitividad relativa a frecuencias por debajo de los 2×10^3 Hz esto es atribuido a la presencia de Bi^{3+} dentro de la estructura de la ortoferrita de itrio, sin embargo, las pérdidas obtenidas muestran de igual manera un incremento asociado a la presencia de Bi_2O_3 y YIG como fases secundarias.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Meier, M. Trassin. *Nat. Rev. Mater.* 1 (2016) 1–14.
- [2] C. Zhang, X. Wang, Z. Wang, H. Yan, H. Li, L. Li. *Ceram. Int.* 42 (2016) 19461–19465.
- [3] S. Madolappa, B. Ponraj, R. Bhimireddi, K.B.R. Varma. *J. Am. Ceram. Soc.* 100 (2017) 2641–2650.
- [4] 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.
- [5] R. Safi, H. Shokrollahi. *Prog. Solid State Chem.* 40 (2012) 6–15.
- [6] 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.
- [7] M. Wang, T. Wang, S. Song, M. Tan. *Materials (Basel)*. 10 (2017) 626.
- [8] A.M. Bolarín-Miró, F. Sánchez-De Jesús y col. *J. Alloys Compd.* 586 (2014) S90–S94.
- [9] H. Song, G. Jiang. *J. Supercond. Nov. Magn.* (2017).
- [10] B. Deka, S. Ravi, A. Perumal, D. Pamu. *Ceram. Int.* 43 (2017) 1323–1334.
- [11] H.J. Van Hook. *J. Am. Ceram. Soc.* 45 (1962) 162–165.
- [12] P. V. Coutinho, F. Cunha, P. Barrozo. *Solid State Commun.* 252 (2017) 59–63.
- [13] E. Baños-López, C. A. Cortés-Escobedo y col. *J. Alloys Compd.* 730 (2018) 127–134.