

IV.1-PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE BiFeO_3 OBTENIDO POR MECANOSÍNTESIS

F. Pedro-García^{a,*}, F. Sánchez-De Jesús^a, A. M. Bolarín-Miró^a, C. A. Cortés-Escobedo^b, A. Barba-Pingarrón^c

^aÁrea Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
fsanchez@uaeh.edu.mx; abolarin@uaeh.edu.mx

^bCentro de Investigación e Innovación Tecnológica del IPN, Ciudad de México, 02250, México
claudia.alicia.cortes@gmail.com

^cFacultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Ciudad de México
arbapin5@gmail.com

* Autor de correspondencia: frnndopdro@hotmail.com

RESUMEN

Las ferritas de bismuto, BiFeO_3 (BFO) con estructura perovskita y grupo espacial $R3c$, son los únicos cerámicos multiferroicos conocidos hasta ahora que presentan orden ferromagnético y ferroeléctrico simultáneo a temperatura por encima de la ambiente. Este orden es muy frágil, y se ve afectado por el método de procesamiento, es por ello, que en este trabajo se muestra el efecto del tiempo de molienda de alta energía, desde 0 hasta 420 min, sobre la estructura cristalina y las propiedades magnéticas de BFO sintetizado mediante esta técnica. Mezclas estequiométricas de óxidos metálicos se sometieron a molienda de alta energía y posterior tratamiento térmico a 650 °C durante 2 h. Se empleó difracción de rayos X y magnetometría de muestra vibrante para caracterizar los materiales sintetizados. Se obtuvieron exitosamente partículas nanocristalinas de BFO con estructura romboedral tipo perovskita después de 270 min de molienda y tratamiento térmico. Las partículas de BFO presentaron comportamiento antiferromagnético a temperatura ambiente, con valores de magnetización similares a los reportados por otros métodos. Al incrementar el tiempo de molienda es más fácil obtener la fase pura de BiFeO_3 asistida con el tratamiento térmico.

Palabras Clave: Mecanosíntesis, BiFeO_3 , ferritas, multiferroico, magnetismo

ABSTRACT

Bismuth ferrites, BiFeO_3 (BFO) with perovskite structure and space group $R3c$ nowadays are the only multiferroic ceramic known having simultaneous ferromagnetic and ferroelectric order at temperature above ambient. This order is very fragile, and is affected by the processing method is therefore that the effect of time of high energy milling is shown in this work, from 0 to 420 min, on the crystal structure and magnetic properties BFO synthesized by this technique. Stoichiometric mixtures of metal oxides were subjected to high energy ball milling and subsequent heat treatment at 650 °C for 2 h. X-ray diffraction and vibrating sample magnetometry were used to characterize the synthesized materials. BFO nanocrystalline particles successfully obtained with rhombohedral perovskite structure after 270 min milling time and heat treatment. BFO particles showed antiferromagnetic behavior at room

temperature, with magnetization values similar to those reported by other methods. By increasing the milling time is easier to obtain pure phase BiFeO_3 assisted with heat treatment.

Keywords: Mechano-synthesis, BiFeO_3 , ferrites, multiferroic, magnetism.

1. INTRODUCCIÓN

La ferrita de bismuto con formula BiFeO_3 (BFO), tienen una estructura cristalina tipo perovskita con formula ABX_3 [1] distorsionada en la dirección [111], dicha distorsión le genera un comportamiento multiferroico, término que se le atribuye a materiales que presentan simultáneamente dos o tres comportamientos ferroicos: ferroelectricidad, ferromagnetismo y ferroelasticidad [2]. En la BFO la polarización electrónica es causada por el par electrónico libre del Bi^{3+} que ocupa el sitio A de la estructura cristalina de la perovskita, mientras que la magnetización tiene su origen de la posición B dada por el Fe^{3+} el cual posee electrones desapareados en orbitales d [3]. Además de esto, la BFO es el único material cerámico que presentan dicho comportamiento multiferroico a temperatura por encima de la temperatura ambiente, incrementado el interés en su estudio dado que este comportamiento amplía el rango de sus aplicaciones. La BFO presenta un comportamiento de orden antiferromagnético tipo G (indica que los momentos magnéticos son cancelados porque unos presentan espín paralelo y otros antiparalelo), con una elevada temperatura de transición ferroeléctrica o temperatura de Curie de 800 a 1000°C (T_c) y una alta temperatura de transición antiferromagnetismo o de Néel, de 370°C (T_N). [4]

Existen diferentes formas de sintetizar la ferrita de bismuto haciendo posible obtenerla en estado nanocristalino o hasta en tamaños de partícula nanométricos, se han reportado trabajos de síntesis por combustión [5], sonoquímica [6], Sol-Gel [7], co-precipitación [8], mecano-síntesis [9-11], entre otros, de todo ellos destaca el método mecánico por su sencillez, versatilidad, no emplea ningún solvente para su síntesis, por lo tanto es un tanto más económico y no existe en él etapa de separación del sólidos.

Es por lo anterior que en el objetivo de este trabajo es sintetizar ferrita de bismuto por el método de mecano-síntesis partiendo de mezclas estequiométricas de óxidos metálicos de bismuto y hierro III, evaluar los diferentes tiempos de molienda de 0 a 420 minutos y relacionar estos tiempos con su estructura cristalina y comportamiento magnético, antes y después de ser sometidos a tratamiento térmico.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El proceso para obtener la ferrita de bismuto (BiFeO_3) fue mediante mecano-síntesis (MS) de una mezcla estequiométrica de polvos de óxidos comerciales de bismuto (Bi_2O_3) y de hierro III (Fe_2O_3), durante diferentes tiempos de molienda de 0, 1.5, 3, 5 y 7 h en un molino de alta energía Spex 8000D miller/mix, posteriormente se caracterizaron las diferentes muestras. Primero se utilizó difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro con fuente de Cu para comprobar la formación de las fases de la BFO, seguido con su caracterización magnética mediante un magnetómetro de muestra vibrante (MMV) marca Microsense modelo V7 aplicando un campo máximo de 18 kOe. Para completar la síntesis de la BFO se sometieron las mezclas molidas durante 3, 5 y 7 h, a tratamiento térmico a 650°C

durante 2 h. Las muestras tratadas térmicamente, se caracterizaron mediante DRX y MMV. Las muestras tratadas térmicamente se caracterizaron mediante DRX y MMV.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se presentan los difractogramas de las mezclas estequiométricas de polvos sometidos a molienda mecánica, incluyendo como referencia, la mezcla de los precursores sin molienda (0 h). En el difractograma correspondiente a la mezcla, tal como se esperaba, se pueden observar las fases de los óxidos de partida: óxido de bismuto (ICSD #96-901-2547) y óxido de hierro (ICSD #96-900-9783). El Bi_2O_3 presenta sus picos característicos en 27.78° y 33.41° correspondientes a los planos $(1\bar{2}0)$ y (200) , respectivamente. El Fe_2O_3 presenta sus picos característicos en 24.56° y 33.12° correspondientes a los planos (011) y (211) . Como se puede observar, el primer efecto de la molienda de alta energía es un ensanchamiento de los picos, disminución de su intensidad y un incremento del ruido, lo cual se asocia a disminución en el tamaño de cristal y proceso de amorfización de las fases cristalinas. Después de 1.5 h de molienda ya se observa estos fenómenos, junto con el comienzo de una fase, no identificada, posiblemente como un inicio en la interacción entre los precursores. Es en tiempos de molienda de 3 h donde se identifica una fase intermedia $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (ICSD #96-900-8149), la cual posee una estructura cúbica formada a partir de la distorsión de la hematita.

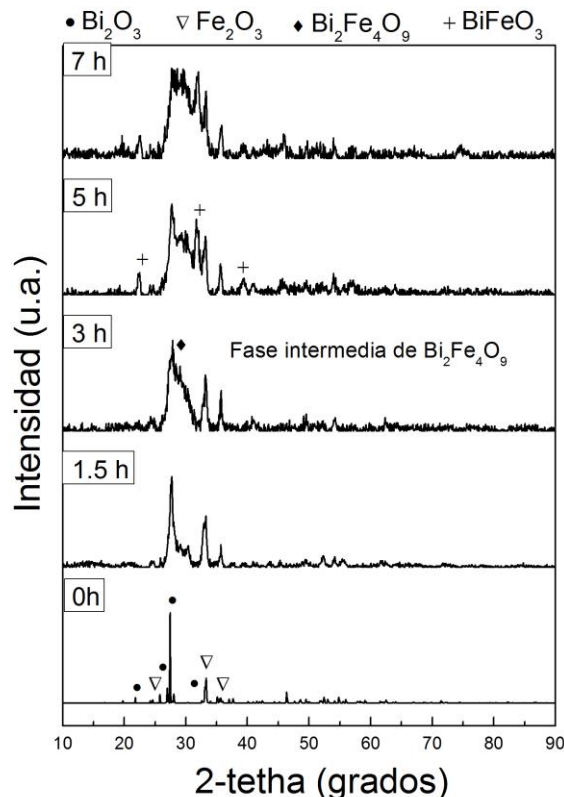


Figura 1. Difractogramas de los polvos sometidos a molienda mecánica a diferentes tiempos de molienda que van desde la mezcla. 1.5, 3, 5 y 7 horas.

Y como se puede apreciar en la Figura 1, es hasta tiempos de molienda a 5 horas donde comienza a distinguirse un pico característico de la ferrita de bismuto, la cual presenta sus picos principales a 24.36° y 32.46° . Adicionalmente, aún se observan los picos de los óxidos precursores que van perdiendo intensidad, lo cual indica la formación parcial de la BFO. Después de 7 horas de molienda, el difractograma correspondiente a esta muestra, presenta menor intensidad en los picos de los óxidos de partida al igual que un incremento de los picos característicos de la ferrita de bismuto correspondientes a los planos (1 0 2) y (2 1 0) de los ángulos 22.36° y 32.46° .

En la Figura 2 se presentan los ciclos de histéresis magnética de los polvos de partida en el cual se observa el comportamiento ferrimagnético del óxido de hierro, y el óxido de bismuto que presenta una pendiente negativa del ciclo, lo cual indica comportamiento diamagnético. Además, se presenta en la misma figura, el ciclo de histéresis magnético de la mezcla homogénea de los polvos precursores, donde se puede apreciar una disminución de la magnetización específica, debido que esta propiedad es directamente proporcional al peso de cada componente de la mezcla, por lo tanto, a la combinación de la fase ferrimagnética del Fe_2O_3 con la fase diamagnética del Bi_2O_3 produce un material ferrimagnético débil. Por proporciones de mezclas el cálculo teórico en la magnetización específica de la mezcla tiene valores aproximado de 1 emu/g, tal como obtuvo en los resultados experimentales.

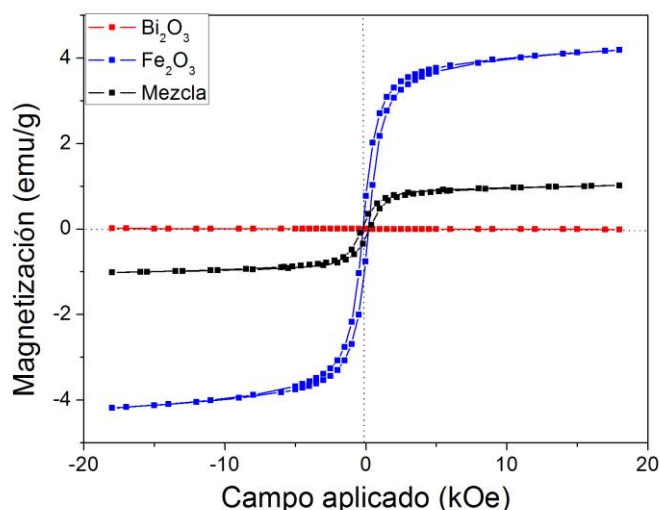


Figura 2. Ciclos de histéresis de los polvos precursores, Bi_2O_3 , Fe_2O_3 y mezcla.

En la Figura 3 se presentan los ciclos de histéresis magnético para las mezclas sometidas a los diferentes tiempos de molienda, donde se puede ver que a 1.5 h de molienda se tiene un comportamiento muy similar al observado en la Figura 2 con el difractograma de la mezcla en el cual la magnetización, comportamiento ferrimagnético débil con una magnetización específica alrededor de 1 emu/g, y una coercitividad cerca de los 300 Oe, por lo que no hay un cambio significativo respecto a los valores que presentó la mezcla, lo cual se puede atribuir a que a cuando se emplea 1.5 h de molienda no se produce la síntesis de ninguna nueva fase, sólo un refinamiento de tamaño de partícula y de cristal. Después de 3 horas de molienda, de acuerdo a los DRX mostrados en la Figura 1, se distingue la presencia de una fase de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, la cual produce el aumento de la magnetización específica, lo cual coincide con los resultados obtenidos en el ciclo de histéresis. Con 5 horas de molienda se percibe una disminución en la magnetización específica, dicho decremento se atribuye, en concordancia con los resultados de DRX, que ya inicia la cristalización de la fase de BiFeO_3 , la cual tiene un comportamiento antiferromagnético tipo G a temperatura ambiente, esto por el ordenamiento

de los iones de Fe^{3+} . Cuando la mezcla se somete a 7 horas de molienda, el comportamiento antiferromagnético es más evidente, debido a que disminuye notablemente la magnetización específica, pero aún se aprecia un comportamiento ferrimagnético débil, lo cual confirma los resultados de DRX, que la BFO no se ha formado.

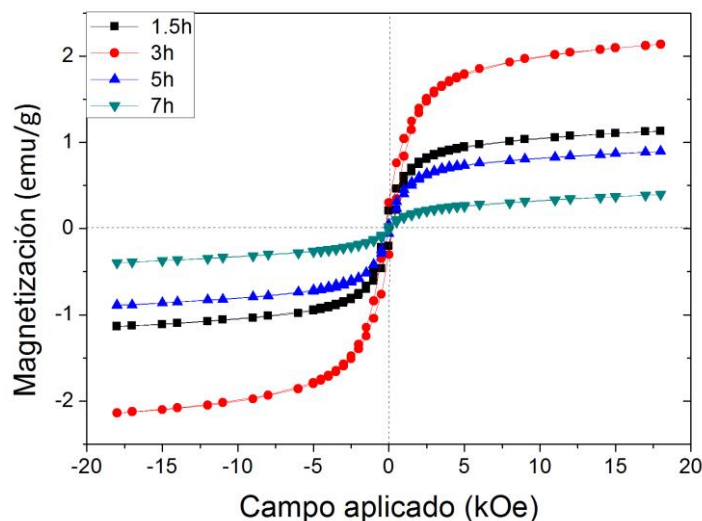


Figura 3. Ciclos de histéresis magnética de mezclas de óxidos sometidos a diferentes tiempos de molienda: 0, 1.5, 3, 5 y 7 horas.

En la Figura 4 se presenta una ampliación del ciclo de histéresis magnético para observar el comportamiento de la coercitividad, donde se observa que se produce una disminución en la coercitividad al incrementar el tiempo de molienda, desde 200 Oe hasta 100 Oe para 7h y 1.5 h, respectivamente.

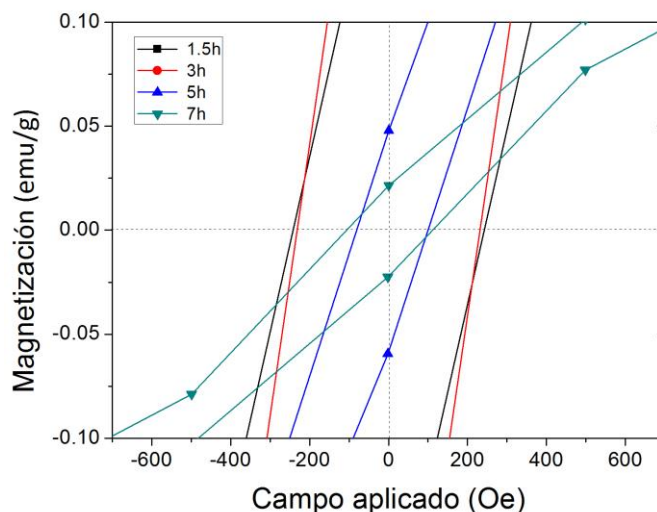


Figura 4. Acercamiento al ciclo de histéresis magnética de mezclas de óxidos de bismuto y hierro sometidos a molienda de alta energía durante 0, 1.5, 3 5 y 7 horas.

Los resultados mostrando hasta el momento confirman que con molienda de alta energía, en las condiciones analizadas, no es suficiente para sintetizar completamente la BFO, motivo por el cual, los polvos molidos se sometieron a tratamiento térmico a 650°C durante 2 h. En la Figura 5 se muestran los difractogramas de las mezclas de polvos sometido a 3, 5 y 7 horas seguido de un tratamiento térmico a 650°C durante 2 h, donde se observa que a tiempos de molienda de 5 y 7 horas, se obtuvo la fase pura de ferrita de bismuto, BiFeO_3 (ICSD #86-900-1518) con estructural romboedral, grupo espacial $R3c$. Sin embargo, para tiempo de molienda de 3 horas, se aprecia la presencia de pequeñas proporciones de las fases precursoras: óxidos de bismuto y hierro, lo cual se atribuye a que la activación mecánica no fue suficiente para las condiciones de tratamiento térmico, por lo que es preciso emplear tiempos de molienda mayores de 3h para garantizar la síntesis de 100% de BFO, aún a tiempos de molienda de 5 h se puede apreciar que la intensidad del pico ubicado en el ángulo 24.36° presenta un incremento en su intensidad que en el difractograma a 7 h en el que vuelve a perder intensidad, este fenómeno se atribuye a que a tiempos de molienda de 5 h no se completa en su totalidad la fase estable de ferrita de bismuto.

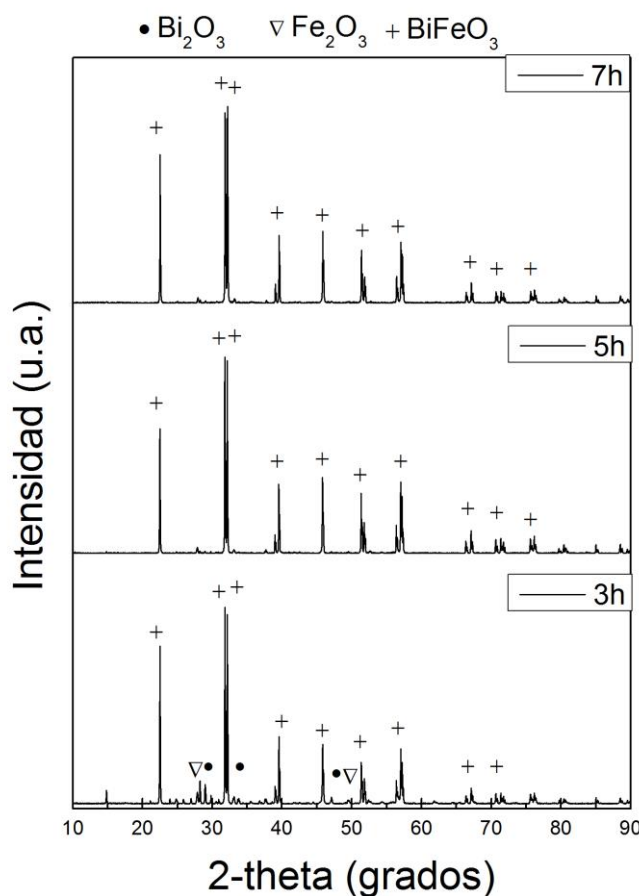


Figura 5. Difractogramas de mezcla de polvos sometidos a molienda durante 3, 5 y 7 h seguido de tratamiento térmico a 650°C durante 2h.

Tabla 1. Resultados del refinamiento Rietveld

	Resultados
Tamaño de cristal	70 nm
Parametro de red a	3.952 Å
Ángulo	98.6°

Con el fin de confirmar la síntesis de la BFO con estructura perovskita (romboedral), que es la que presenta el comportamiento multiferroico, se analizaron las mezclas molidas durante diferentes tiempos (3, 5 y 7 h) y tratadas térmicamente a 650°C durante 2 h a través del ciclo de histéresis magnético a temperatura ambiente, los cuales se muestran en la Figura 6. En los ciclos de histéresis se observa que para todos los casos, independiente del tiempo de molienda, al aplicar el tratamiento térmico el material cambia de un comportamiento ferrimagnético débil a un comportamiento antiferromagnético tipo G, típico de la ferrita de bismuto pura con estructura romboedral, presentando en todos los casos una magnetización a 18 kOe de 0.1 emu/g y una coercitividad de 0.2 kOe.

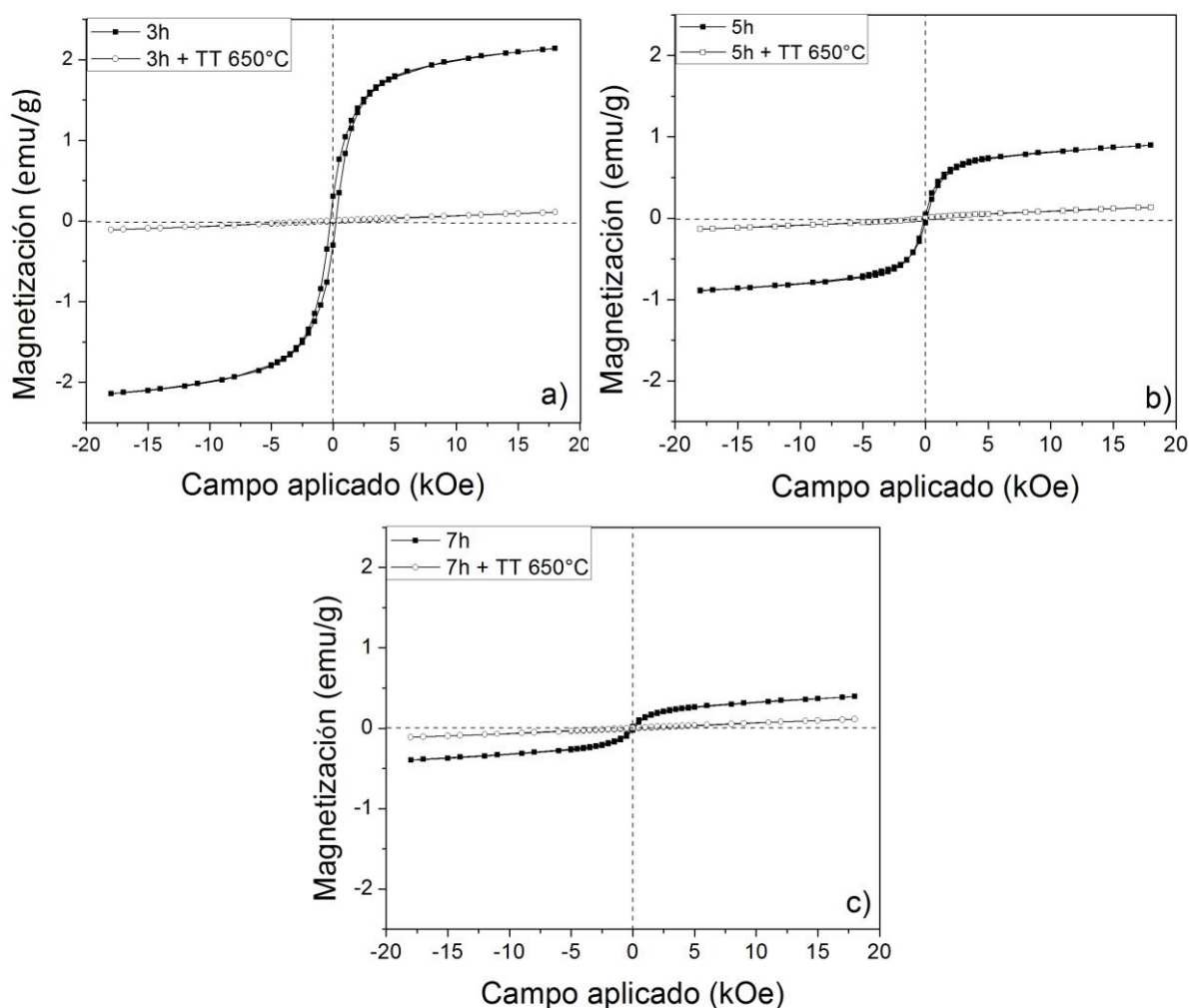


Figura 6. Ciclos de histéresis magnéticos de mezclas de polvos sometidos a diferentes tiempos de molienda: (a) 3, (b) 5 y (c) 7 horas y tratados térmicamente a 650 °C durante 2h.

4. CONCLUSIONES

La molienda de alta energía de mezclas de óxidos durante tiempos inferiores a 7 h, no es suficiente para promover la formación de la BFO, siendo necesaria la aplicación de un tratamiento térmico de la mezcla activada mecánicamente. Es posible obtener ferrita de bismuto (BiFeO_3) pura mediante molienda de alta energía durante 5 horas seguido de un tratamiento térmico durante 2 horas a 650°C . A su vez se concluye que la molienda de energía por tiempos inferiores a 3 h y tratamiento térmico a 650°C no forma completamente la BFO, siendo necesario mayor activación. La ferrita de bismuto obtenida por activación mecánica asistida por tratamiento térmico presenta un comportamiento antiferromagnético tipo G, con valores de magnetización específica y campo coercitivo similar a los reportados para este material por otros métodos.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] R.H. Mitchell: Perovskites, modern and ancient. Thunder Bay, Ontario: Almaz Press; 2002.
- [2] O. Muller and R. Roy: The major ternary structural families. Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag; 1974.
- [3] L.G. Tejuca and J.L.G Fierro: Properties and applications of perovskite-type oxides. New York: Marcel Dekker, Inc; 1993.
- [4] A. Navrotsky and D.J. Weidner DJ. Perovskite: a structure of great interest to geophysics and materials science. Geophysical monograph series, vol. 45. American Geophysical Union; 1989.
- [5] T.J. Park, G.C. Papaefthymiou, A.J. Viescas, A.R. Moodenbaugh and S.S. Wong: Nano Lett, 2007, vol. 7, pp. 766-72.
- [6] N. Das, R. Majumdar, A. Sen and H. S, Maiti: Mater Lett., 2007, vol.61, pp.2100-4.
- [7] S. Ghosh, S. Dasgupta, A. Sen, H.S. Maiti: Am. J. Ceram. Soc., 2005, vol. 88, pp. 1349-52.
- [8] D.P. Dutta, O.D. Jayakumar, A.K. Tyagi, K.G. Girija, C.G.S. Pillai, G. Sharma: Nanoscale, 2010, vol. 2, pp. 1149-54.
- [9] A. Moure, J. Tartaj, C. Moure: Journal of Alloys and Compounds, 2011, vol. 2, pp. 7042–7046.
- [10] I. Szafraniak, M. Połomska, B. Hilczer, A. Pietraszko, L. Kepínski: Journal of the European Ceramic Society, 2007, vol. 27, pp. 4399–4402.
- [11] A.A. Cristóbal, P.M. Botta: Materials Chemistry and Physics., 2013, vol.139, pp.931-935.