

Mejora del orden ferromagnético de LaFeO₃ mediante dopaje con Co Enhancement in the ferromagnetic order of LaFeO₃ by doping with Co

R. Rubio-López ^{a,*}, J. A. Félix-Bernabé ^a, A. M. Bolarín-Miró ^a, O. Rosales-González ^a,
F. Sánchez-De Jesús ^a, C. A. Cortes-Escobedo ^b

^a Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.
^b Instituto Politécnico Nacional, Centro de Investigación e Innovación Tecnológica, 02250 Ciudad de México, México.

Resumen

La ferrita de lantano (LaFeO₃), un cerámico con estructura tipo perovskita, es un material multiferroico que resulta atractivo por su uso en dispositivos electrónicos. A pesar de esto, presenta un orden anti-ferromagnético (AF) provocando que su magnetización específica sea pequeña a temperatura ambiente. Una manera de modificar las propiedades magnéticas es distorsionando su estructura cristalina, lo cual afecta la orientación de los momentos magnéticos. En este trabajo se modificó el orden anti-ferromagnético por medio de sustitución de cationes de Fe³⁺ por cationes Co²⁺ obteniendo LaCo_xFe_{1-x}O₃ donde ($0 \leq x \leq 0.125$, $\Delta x = 0.025$). La síntesis se realizó por medio de molineta mecánica de alta energía y tratamiento térmico a 1200 °C durante 5 h. Mediante difracción de rayos X se confirmó la introducción del Co²⁺ en la estructura cristalina de la LaFeO₃. La caracterización de magnetometría de muestra vibrante mostró que el Co²⁺ modifica el orden magnético, presentando ferromagnetismo débil. Por otro lado, el comportamiento dieléctrico, muestra una disminución general para las muestras dopadas a frecuencias menores a 10⁴ Hz.

Palabras Clave: LaFeO₃, multiferroico, dopaje, antiferromagnético.

Abstract

Lanthanum ferrite (LaFeO₃), a ceramic with perovskite-like structure, is a multiferroic material, which is attractive for its possible use in electronic devices. Despite this, it has an anti-ferromagnetic (AF) order causing its specific magnetization to be small at room temperature. One way to modify the magnetic properties is by distorting its crystal structure, which affects the orientation of the magnetic moments of Fe³⁺. In this work, the anti-ferromagnetic order was modified by substituting Fe³⁺ cations with Co²⁺ cations obtaining LaCo_xFe_{1-x}O₃ where ($0 \leq x \leq 0.125$, $\Delta x = 0.025$). The synthesis was carried out by high-energy mechanical milling and heat treatment at 1200 °C for 5 h. By X-ray diffraction the introduction of Co²⁺ in the crystal structure of LaFO₃ was confirmed. Vibrating sample magnetometry characterization showed that Co²⁺ modifies the magnetic order, presenting weak ferromagnetism. In other hand the dielectric behavior, shows a general decrease for doped samples at frequencies lower than 10⁴ Hz.

Keywords: LaFeO₃, multiferroic, doping, antiferromagnetic.

1. Introducción

Los cerámicos avanzados son un tipo especial de materiales producidos con la finalidad de optimizar propiedades específicas, tales como las ópticas, eléctricas y magnéticas, pero presentando algunas de las características de los cerámicos convencionales como son el método de procesamiento, la elevada resistencia a la temperatura, resistencia a la compresión, dureza y estabilidad química (Shackelford, 2008).

Los materiales cerámicos y específicamente los avanzados, juegan un papel importante en el desarrollo de

aplicaciones y productos, como son sensores, catalizadores, procesamiento y almacenamiento de información digital, entre otros (Borell y Salvador, 2018).

Dentro de los cerámicos avanzados, destacan las ferritas con estructura perovskita tipo ABO₃. En estas el “sitio A” tiene una coordinación tetraédrica y está ocupado por elementos de las tierras raras, mientras que el “sitio B” tiene una coordinación octaédrica y es ocupado por metales de transición.

De entre las ferritas destaca la ferrita de lantano (LaFeO₃ o LFO), debido a sus excelentes propiedades eléctricas. A pesar de lo anterior las posibles aplicaciones de la LFO se

*Autor para la correspondencia: ru435902@uaeh.edu.mx

Correo electrónico: ru435902@uaeh.edu.mx (Raquel Rubio-López), fe278371@uaeh.edu.mx (Jair Alejandro Félix-Bernabé), fsanchez@uaeh.edu.mx (Félix Sánchez-De Jesús), omarsales91@gmail.com (Omar Rosales González), abolarin@uaeh.edu.mx (Ana María Bolarín-Miró), claudia.alicia.cortes@gmail.com (Claudia Alicia Cortes Escobedo)

ven limitadas debido a que presenta un comportamiento antiferromagnético tipo G, donde los cationes magnéticos de Fe^{3+} en su estructura se ordenan de una forma antiparalela entre ellos, cancelando su momento magnético (Olivares *et al.*, 2021).

Con la finalidad de modificar el comportamiento magnético de la LFO se han desarrollado múltiples investigaciones en sistemas cerámicos similares, en los que se ha demostrado que al doparlo con elementos que tengan distinto momento magnético y número de oxidación, puede influir en la estructura cristalina del material, y por consecuencia, modificar las propiedades magnéticas y eléctricas del mismo.

En este sentido, se han realizado diversas investigaciones para asegurar la modificación estructural y multiferoica de la LaFeO_3 , destaca entre ellos la posibilidad de realizar un doble dopaje, utilizando cationes de Gd^{3+} y Ti^{4+} sustituyendo a Fe^{3+} (Bhakta *et al.*, 2022), usando como factor a la temperatura, reportaron que, al incrementar la temperatura la ferrita se polariza eléctricamente, mientras que al someterla a bajas temperaturas el material presenta un comportamiento ferromagnético.

Otros estudios reportan modificaciones en las propiedades magnéticas de la LaFeO_3 dopando con Sr^{2+} (Kumar *et al.*, 2020). Concluyeron que existe un aumento en la permitividad relativa al incrementar la temperatura. Además de propiciar cambios en el orden magnético de la ferrita, pasando de un estado anti-ferromagnético a uno ferromagnético.

Por otra parte, (Aimal *et al.*, 2019) buscaron la forma de modificar la estructura cristalina de LaCoO_3 al utilizar bismuto como dopante. Sintetizaron mediante vía húmeda y reportaron la disminución de la permitividad dieléctrica al incrementarse el contenido de dopaje.

Cada una de las investigaciones anteriores se enfocaron en modificar la estructura cristalina del material, estudiando el efecto de diversas variables como: el método de síntesis, temperatura de tratamiento térmico y dopaje. Derivado de esto, se determinó que es complicado evitar la formación de fases secundarias sin un estricto control de la temperatura y el tiempo de tratamiento térmico, especialmente considerando las temperaturas de la LaFeO_3 en su diagrama de fases. A pesar de que cuenta con un alto punto de fusión de alrededor de los 2000°C , a los 1490°C se encuentra un punto eutéctico que está cercano a la línea de líquido, por lo que se tendría una mezcla de “ $\text{LaFeO}_3 + \text{Líquido}$ ”, así que hacer sinterización por debajo de los 1400°C se asegura que el material no presente ninguna deformación en los compactos o un material con fases secundarias ya que el Fe^{3+} puede reducirse a Fe^{2+} y no sintetizarse de manera correcta. (Goto *et al.* 1960).

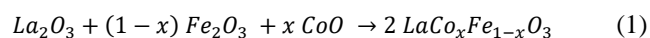
En este sentido, la molienda de alta energía asistida por tratamiento térmico ofrece una gran opción para la síntesis de materiales cerámicos avanzados, debido a que ha demostrado ser un proceso de síntesis sencillo y económico, donde los polvos activados mecánicamente requieren de una temperatura de sinterización y/o tratamiento térmico inferior (con respecto a otros métodos de síntesis) para obtener fases cristalinas sin ser necesario aproximarse al punto de fusión. Investigaciones se han centrado en los resultados de la estructura cristalina de la LaFeO_3 en función de bajas temperaturas entre los rangos de 800°C y los 600°C de

tratamiento térmico sin la presencia de fases secundarias. (Olivares *et al.* 2021). En este método se utilizan como precursores óxidos con los elementos de interés, los cuales son molidos, y por medio del control del tiempo de molienda, relación bola: polvo y posteriormente el tiempo y temperatura del tratamiento térmico se puede obtener cerámicos avanzados sin fases secundarias (Olivares *et al.*, 2022).

Con base en lo anteriormente comentado, en este trabajo se evaluó el cambio en las propiedades magnéticas y eléctricas de la LaFeO_3 en función del nivel de dopaje con cationes Co^{2+} , sintetizadas mediante molienda de alta energía y asistida por tratamiento térmico con el fin de determinar la concentración que origine un cambio de orden magnético pasando de antiferromagnético a ferromagnético.

2. Desarrollo experimental

Se utilizaron polvos precursores de óxido de hierro III (Fe_2O_3 , Sigma Aldrich, 99% de pureza), óxido de lantano (La_2O_3 , Sigma Aldrich, 99% de pureza) y óxido de cobalto II (CoO , Sigma Aldrich, 99% de pureza), los cuales cuentan con un tamaño de partícula de $5\mu\text{m}$ (de acuerdo con datos del proveedor). Los precursores fueron mezclados en proporciones adecuadas con el fin de obtener $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ con dopajes de $0 \leq x \leq 0.125$ con $\Delta x = 0.025$, de acuerdo a la siguiente reacción estequiométrica:



La síntesis se llevó a cabo por medio de molienda de alta energía durante 5 h, en un molino marca SPEX 8000D, empleando una relación en peso de bolas:polvo de 10:1. Después los polvos fueron recolectados y compactados en una prensa hidráulica aplicando una presión de 1000 MPa durante 15 minutos para obtener muestras de forma cilíndrica con un espesor promedio de 1.5 mm y un diámetro de alrededor de 10 mm. Posterior a ello, los compactos fueron sinterizados a una temperatura de 1200°C durante 5 horas en un horno eléctrico de mufla tubular en atmósfera oxidante.

La caracterización estructural se llevó a cabo en un difractor de rayos X marca Inel modelo Equinox 2000 con radiación de Co ($\lambda = 1.789010 \text{ \AA}$). Los ensayos de magnetización se hicieron en un magnetómetro de muestra vibrante (MMV), marca MicroSense, modelo EV7, realizando las pruebas aplicando un campo de $\pm 18 \text{ kOe}$ a temperatura ambiente. Las pruebas dieléctricas se realizaron en un equipo LCR, modelo Hioki 3532-50, en un rango de frecuencia de 50 Hz a 5 MHz.

3. Resultados y discusión

3.1 Difracción de rayos X.

En la Figura 1 se presentan los difractogramas correspondiente a las ferritas dopadas con diferentes niveles de cobalto. La LaFeO_3 sin dopar ($x=0$) se identificó con una estructura ortorrómbica y un grupo espacial $Pnma$ (COD 96-156-1807). Al incrementar el contenido de cobalto, el pico

principal, ubicado aproximadamente en 37 °, se desplaza hacia ángulos de difracción mayores (2-theta), lo cual se aprecia en la ampliación mostrada en la misma Figura 1, de lo que se puede inferir de que se produce una deformación de la estructura cristalina, ocasionada por la introducción de los iones de Co^{2+} en la estructura de la LaFeO_3 , debido a la diferencia de radios iónico, para el Fe^{3+} (0.64 Å) y Co^{2+} (0.745 Å), respectivamente, formando una solución sólida, provocando distorsiones y micro deformaciones en la estructura cristalina. Adicionalmente, y debido a que el Fe^{3+} y el Co^{2+} poseen diferente radio iónico y distinto momento magnético tal como se observa, los difractogramas presentan cambios en los picos principales de la LaFeO_3 , conforme aumentan los porcentajes de dopaje.

En la Figura 2 se presenta una representación gráfica de la estructura magnética de la LaFeO_3 donde las flechas blancas representan los momentos magnéticos del Fe^{3+} y las flechas negras los momentos del Co^{2+} . Como se puede observar se espera que al dopar con Co^{2+} , el orden antiferromagnético se ve afectado, cambiando su orden a ferromagnético, lo cual se atribuye a que no se cancelarán de manera completa sus momentos magnéticos, debido a la diferencia en los momentos intrínsecos del Fe^{3+} (5.9 μ_B) y el Co^{2+} (5.2 μ_B).

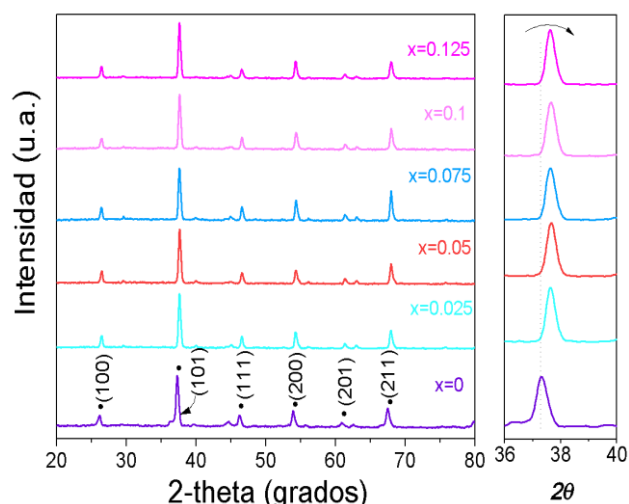


Figura 1. Difractogramas de mezclas estequiométricas de polvos para obtener $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.125$, $\Delta x = 0.025$), molidas durante 5 h, compactadas a 1000 MPa y sinterizadas hasta 1200 °C durante 5h.

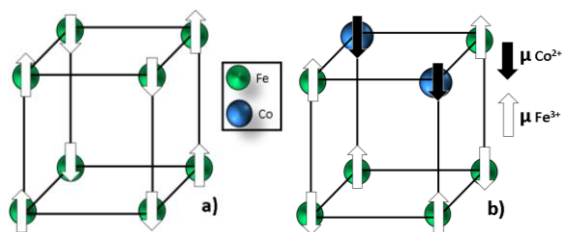


Figura 2. (a) Estructura magnética de LaFeO_3 sin dopaje, (b) estructura magnética de la ferrita dopada con cationes de Co^{2+} .

3.2 Comportamiento magnético

En la Figura 3 se muestran los ciclos de histéresis magnética para $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$, La LaFeO_3 sin dopar ($x=0$) muestra un comportamiento anti-ferromagnético característico de esta ferrita (Olivares *et. al*, 2021), lo cual

deriva de la organización espacial de los iones magnéticos, en este caso Fe^{3+} , mostrados en la Figura 2, en la que su organización en posiciones octaédrica con espines en la misma dirección, pero sentidos opuestos, hace que se cancelen, resultando en una magnetización neta nula, típicamente antiferromagnética. Al añadir cobalto sustituyendo posiciones del Fe^{3+} , las muestras comienzan a tener un orden ferromagnético. Presentando valores de magnetización específica entre 0.5 y 1 emu/g, por lo tanto, la adición de cobalto induce el ferromagnetismo.

La LFO dopada con Co^{2+} , presenta ferromagnetismo, atribuido a las distorsiones de los huecos octaédricos. Al sustituir cationes de Fe^{3+} por Co^{2+} se modifica la orientación y la magnitud de los momentos magnéticos, evitando su cancelación total.

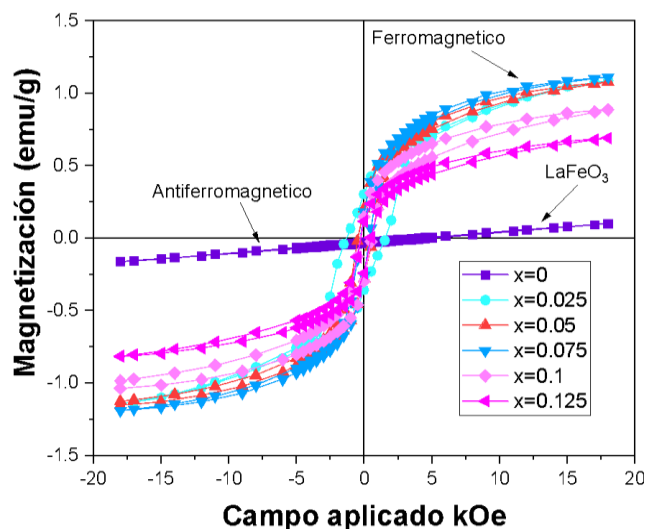


Figura 3. Ciclos de histéresis magnética de mezclas estequiométricas de polvos para obtener $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.125$, $\Delta x = 0.025$), molidas durante 5 h, compactadas a 1000 MPa y sinterizadas hasta 1200 °C durante 5h.

En la tabla 1 se presentan los valores de algunas de las propiedades magnéticas más relevantes, tales como campo coercitivo (H_c), magnetización de específica a 18 kOe (M_s) y la magnetización remanente (M_r) de la $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ con x desde 0 hasta 0.1 mol cobalto. Se observa que a bajos niveles de dopaje se incrementa los valores de M_s , M_r . Por otro lado, al incrementar el contenido de cobalto, estos valores comienzan a disminuir. Este comportamiento se asocia a los posibles cambios de estados de valencia, los cuales inducen interacciones de doble intercambio en la red, cambiando su orden AF a FM débil, al aumentar la concentración de Co.

Tabla 1. Parámetros magnéticos de la $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$, con x desde 0 hasta 0.1 mol de Co obtenidos de los ciclos de histéresis magnética de cada concentración

x, (mol de Co)	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
0.000	0.099	-0.028	0
0.025	1.088	0.301	2851
0.050	1.076	0.202	1056
0.075	1.110	0.178	636

0.100	0.885	0.146	820
0.125	0.689	0.114	700

Tabla 2. Diferencias de densidad de los compactos de la $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$, con x desde 0 hasta 0.1 mol de Co, sin y con tratamiento térmico.

x, (mol de Co)	Sin T.T	Con T.T	Diferencia de densidad (g/cm³)
	Densidad (g/cm³)	Densidad (g/cm³)	
0.000	4.337	5.447	1.110
0.025	4.412	5.527	1.114
0.050	4.335	5.516	1.180
0.075	4.233	5.617	1.384
0.100	4.331	5.553	1.221
0.125	4.361	5.637	1.276

3.3 Comportamiento dieléctrico

En la Figura 4 se identifican los valores de permitividad relativa en función de la frecuencia para los compactos de LaFeO_3 en función del nivel de sustitución, donde se observa que la LaFeO_3 sin dopar muestra un valor cercano a 400 a 50 Hz y conforme se incrementa el contenido de cobalto los valores comienzan a disminuir. También se aprecia que, al incrementar la frecuencia, existen cambios en su pendiente hasta presentar valores constantes al llegar a frecuencias que sobrepasan los 1×10^4 Hz. Eso puede ser atribuido al efecto Maxwell-Wagner, la cual establece que la interacción de cargas en el material está relacionada con la cantidad de límites de grano, vacancias y defectos (Olivares *et al.*, 2021). La LaFeO_3 al ser considerada como una solución sólida homogénea de cristales, separados por límites de grano, estos límites tienen mucho menor conductividad que los granos es su interior funcionando como barreras físicas donde se acumulan las cargas (Kumar *et al.*, 2021).

Como se mencionó con anterioridad, las condiciones físicas del material influyen en las propiedades eléctricas. Tal es el caso de la densidad la cual se reportan en la tabla 2. Se puede observar un incremento general en los valores de densidad después del tratamiento térmico, aumentando 1 g/cm^3 en todas las composiciones. Un material denso tiene una estructura más compacta y se reducen los defectos volumétricos (como la porosidad) lo cual puede favorecer a la movilidad de electrones. Por otro lado, al realizar la sustitución de Fe^{3+} por Co^{2+} se produce una descompensación en las cargas de la LaFeO_3 , por lo cual se debe de llevar a cabo un proceso que permita alcanzar el estado de mínima energía (el estado más estable) donde existe una neutralidad de cargas. Para lograr la neutralidad se produce la pérdida de oxígeno del mismo material durante el proceso de tratamiento térmico creando vacancias de oxígeno lo que, a su vez, modifica el comportamiento dieléctrico (Stashans *et al.* 2008).

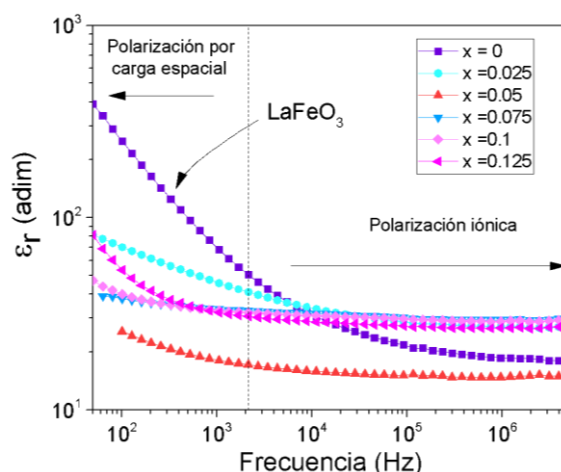


Figura 4. Permitividad relativa (ϵ_r) de mezclas estequiométricas de polvos para obtener $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.125$, $\Delta x = 0.025$), molidas durante 5 h, prensadas y sinterizadas a 1200°C durante 5 h.

4. Conclusiones

Se sintetizaron exitosamente soluciones sólidas de $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$, con concentraciones de Co desde 0 hasta 0.125, $\Delta x = 0.025$, mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico a 1200°C durante 5 h, en atmósfera oxidante. Los resultados de difracción de rayos X corroboraron la formación de una solución sólida con estructura ortorrómbica distorsionada, ocasionada por la sustitución de los cationes de Co en posiciones del Fe. La magnetometría de muestra vibrante confirma el orden antiferromagnético de la LFO, mismo que es modificado al introducir Co en la estructura cristalina, mostrando en todas las muestras dopadas un orden ferromagnético, debido a la distinta magnitud del momento magnético de los cationes del Co^{2+} respecto al Fe^{3+} junto con las distorsiones estructurales, que modifican la orientación de los espines, frustrando su cancelación. Los resultados de propiedades dieléctricas permitieron confirmar la gran estabilidad respecto a la frecuencia de la permitividad relativa de los materiales dopados, obteniendo valores en el rango de 30 a 100, lo cual amplía las aplicaciones de estos materiales, que no se ven afectados por la frecuencia de trabajo.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías de México (CONAHCyT) bajo el proyecto CF-2023-G-76.

Referencias

- Aimal, S., Bibi, I., Majid, F., Ata, S., Kamran, K., Jilani, K., Nouren, S., Kamal, S., Ali, A., Iqbal, M. (2019). Effect of Fe and Bi doping on LaCoO_3 structural, magnetic, electric and catalytic properties. *J. Mater. Res. Technol.*, 8, 4831-4842.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.08.029>
- Bhakta, N., Mitra, A., Mallick, A., Sadhukhan, S., Bajorek, A., Chakrabarti, P. K., (2022). Rietveld analysis, enhanced magnetic, dielectric and ferroelectric properties of Gd^{3+} and Ti^{4+} LaFeO_3 multiferroic. *Materials Science and Engineering B*, 264, 114810.

- DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114810>
- Goto, Y., Kitamura, T., Takada, T., Kachi, S., (1960). Phase Diagram of the System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Recuperado de: https://www.jstage.jst.go.jp/article/jjspm1947/7/5/7_5_227/_pdf
- Raji, R. K., Kurapati, V., Ramachandran, T., Muralidharan, M., Suriakarthick, R., Dhilip, M., Hamed, F., (2020). Tweaking the red emission, magneto, and dielectrical properties of perovskite type LaFeO_3 in the presence of Co substitution. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31, 7998-8014.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03340-8>
- Raji, R. K., Ramachandran, T., Muralidharan, M., Suriakarthick, R., Dhilip, M., Raja, A., Kurapati, V., Hamed, F., Ramasamy, P., Mourad, A.H., (2021). Twitching the inherent properties: the impact of transition metal Mn-doped on LaFeO_3 -based perovskite materials. *Journal of Materials Science: Materials Electronics*, 32, 25528-25544.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-021-07018-7>
- Olivares Lugo, L., Sánchez de Jesús, F., Rosales González, O., Barba Pingarrón, A., Cortés Escobedo, C., Ana María, B., (2022). Evidence of magnetodielectric coupling in bismuth doped lanthanum ferrite obtained by high-energy ball milling. *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 643, 414190.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2022.414190>
- Olivares, L. I., Bolarín, A.M., Martínez, A., Ramírez, M., Sánchez, F., (2021). Multiferroicity in LaFeO_3 Synthesized by high-energy ball. *Research topics in earth and material sciences*, 8, 20-24.
DOI: 10.29057/aactm.v8i8.7586
- Shackelford, J. F. (2008). *Ceramic and Glass Materials (Primera ed.)*. USA: Springer New York.
Doi:10.1007/978-0-387-73362-3.
- Stashans, A., Serrano, S., Medina, P., (2008) Estudio químico cuántico de los efectos producidos por las vacancias de oxígeno en los cristales de Titanato de Plomo.
DOI: <https://doi.org/10.17163/ings.n3.2008.04>