

Control de defectos en la modulación del efecto magnetodieléctrico de BiFeO₃ co-dopada con Sr y Mn

Control of defects in the modulation of the magnetodielectric effect of BiFeO₃ co-doped with Sr and Mn

F. Pedro-García ^{a,*}, F. Sánchez-De Jesús ^b, A.M. Bolarín-Miró ^b, A. Barba-Pingarrón ^a, M. Ramírez-Carnoda ^b,
M.A. Olvera-Hernández ^b

^a Centro de Ingeniería de Superficies y Acabados, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510, Ciudad de México, México

^b Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

Resumen

Los multiferroicos magnetodieléctricos presentan actualmente una innovadora alternativa en el desarrollo de Ferroelectric-Random Access Memories. El control de ellas se puede llevar a cabo mediante materiales como la ferrita de bismuto (BiFeO₃), sin embargo este presenta algunas dificultades para desarrollar esta tarea como lo es un comportamiento antiferromagnético y la presencia inevitable de fases secundarias, aunque dichos problemas se pueden solucionar mediante sustitución catiónica que a su vez introducen defectos en la estructura cristalina. Los defectos a su vez influyen en la modulación del efecto magnetodieléctrico. El siguiente trabajo presenta la evidencia experimental del control de defectos en la estructura cristalina de BiFeO₃ co-dopada con Sr²⁺ y Mn³⁺ (Bi_{0.95}Sr_{0.05}Fe_{1-x}Mn_xO₃, Δx=0.1) obtenida mediante método mecánico asistido y su influencia en las propiedades magnetodieléctricas. Mediante difracción de rayos X se comprobó la presencia de BiFeO₃ en su fase romboedral. Mediante pruebas magnetodieléctricas se comprobó que los defectos inducidos por la sustitución catiónica ayudan en la modulación de las propiedades magnetodieléctricas.

Palabras Clave:

Efecto magnetodieléctrico, Co-dopaje, multiferroico, ferrita de bismuto

Abstract

Magnetodielectric multiferroics currently present an innovative alternative in the development of FE-RAMs. The control of them can be carried out using materials such as bismuth ferrite (BiFeO₃), however it presents some difficulties to carry out this task, such as antiferromagnetic behavior and the inevitable presence of secondary phases, although these problems can be solved by means of cationic substitution that in turn introduce defects in the crystal structure of BiFeO₃. The defects in turn influence the modulation of the magnetodielectric effect. The following work presents the experimental evidence of the control of defects in the crystal structure of BiFeO₃ co-doped with Sr²⁺ and Mn³⁺ (Bi_{0.95}Sr_{0.05}Fe_{1-x}Mn_xO₃, Δx = 0.1) obtained by mechanical assisted method and its influence on the magnetodielectric properties. By means of X-ray diffraction, the presence of BiFeO₃ in its rhombohedral phase was verified. By magnetodielectric tests it was verified that the defects induced by the cationic substitution help in modulating the magnetodielectric properties.

Keywords:

Magnetodielectric effect, co-doping, multiferroic, bismuth ferrite

1. Introducción

La polarización eléctrica controlada mediante portadores de carga en las interfaces es el principal fenómeno de las tecnologías emergentes como el efecto fotovoltaico, el efecto ferroeléctrico y el acoplamiento magnetoeléctrico. (Yan, 2014)

El entendimiento de la relación de los portadores de carga con las paredes de dominio, las compensaciones de carga y los fenómenos de conducción, los cuales son comúnmente observados en cerámicos ferroeléctricos como la ferrita de bismuto (BiFeO₃) están aún en debate. (Bernardo, 2011)

*Autor para la correspondencia: frnndopdro@hotmail.com

Correo electrónico: frnndopdro@hotmail.com (Fernando Pedro García), fsanchez@uaeh.edu.mx (Félix Sánchez De Jesús), abolarin@msn.com (Ana María Bolarín Miró), abarpin5@gmail.com (Arturo Barba Pingarrón), mariusr@uaeh.edu.mx (Marius Ramírez Cardona), angel_hernandez017@hotmail.com (Miguel Ángel Olvera Hernández)

A temperatura ambiente la ferrita de bismuto (BFO) presenta una estructura perovskita distorsionada a romboédrica, con antiferromagnetismo combinado con el orden ferroeléctrico. 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. (Kubel, 1990)

De manera intrínseca, la ferrita de bismuto presenta defectos atribuidos a deficiencias de oxígeno, las cuales producen la coexistencia de valencias mixtas de Fe^{2+} , Fe^{3+} , y vacancias. (Heron, 2014) Dichos defectos promueven mecanismos de compensación de carga y fenómenos de conductividad, los cuales a su vez están relacionados con las propiedades multiferroicas de la $BiFeO_3$. Una manera para agregar defectos a la ferrita de bismuto es mediante el dopaje con cationes extraños y diferente valencia. (Safi, 2012)

Por lo tanto, el siguiente trabajo propone el control de defectos como una alternativa para modular el efecto magnetodieléctrico (EMD) de la ferrita de bismuto a través de co-dopaje con estroncio y manganeso.

2. Procedimiento experimental

El método para obtener la $BiFeO_3$ co-dopada con Sr^{2+} y Mn^{3+} fue mediante la molienda mecánica de mezclas estequiométricas de polvos de óxidos comerciales de bismuto (Bi_2O_3), hierro III (Fe_2O_3), estroncio (SrO) y manganeso (Mn_2O_3) durante 5 h en un molino de alta energía Spex 8000D mixer/mill. En orden de obtener pastillas cilíndricas de 10 mm de diámetros y 1.5 mm de espesor, los polvos fueron compactados con una carga uniaxial de 900 MPa y sinterizados a 800°C por 2 h. Se utilizó difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro con fuente de Co para comprobar la formación de la fase de $BiFeO_3$. Finalmente se realizó la caracterización magnetodieléctrica en un rango de frecuencias de 5×10^1 a 5×10^6 Hz en un medidor LCR Hioki 3235-50 acoplado a un magnetómetro de muestra vibrante (MMV) marca Microsense modelo V7 aplicando un campo máximo de ± 5 kOe en dirección perpendicular a las bobinas del equipo (eje x).

3. Resultados

La Figura 1 muestra los difractogramas de diferentes mezclas estequiométricas de Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , SrO y Mn_2O_3 molidas durante 5 h, compactadas y sinterizadas a 800 °C durante 2 h para obtener diferentes concentraciones de $Bi_{0.95}Sr_{0.05}Fe_{1-x}Mn_xO_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$, $\Delta x = 0.1$). La concentración de dopaje con estroncio fue establecida en un valor fijo de 0.05, ya que estudios previos indican que en este valor se inhiben por completo las fases secundarias y se estabiliza la fase romboédrica de la $BiFeO_3$. (Kummar, 2014) Como se puede observar la muestra que no contiene manganeso (Sr-BFO) esta principalmente compuesta por ferrita de bismuto ($BiFeO_3$, ICSD # 75324, $R3c$) acompañada de una pequeña porción de mulita ($Bi_2Fe_4O_9$, ICSD # 26808, $Pbam$) como fase secundaria. Se puede observar que al incrementar el contenido de manganeso se induce una ligera disminución de la fase de mulita, este fenómeno se observa en las muestras co-dopadas con estroncio y manganeso. Por otro lado, un efecto interesante del desplazamiento de picos atribuido a las diferencias entre los radios iónicos del sustituyente del Bi^{3+} por el Sr^{2+} (1.03 y 1.18 Å,

respectivamente) y iones de Fe^{3+} sustituidos por Mn^{3+} (ambos con 0.645 Å para High Spin subconjunto t_{2g}) es posible observar en la aparente unificación de los llamados “twin peaks” o picos gemelos, los cuales se pueden observar a lo largo del patrón de difracción de la ferrita de bismuto a aproximadamente 37°, 46°, 54° 61° y 67°. De entre ellos, los que se encuentran a 46°, los picos (006) y (202) son determinantes, ya que el pico de difracción (006) representa al eje ternario característico de las fases romboedrales, el cual al incrementar el contenido de manganeso se ve incrementada su intensidad relativa hasta la misma intensidad que el pico (202), por lo tanto los cationes dopantes no promueven una transición de fase. (Pedro-García, 2018)

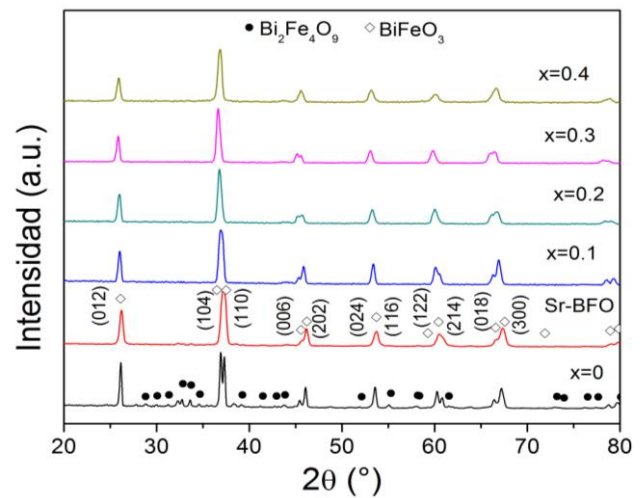


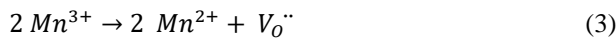
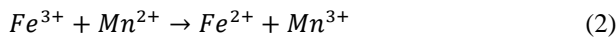
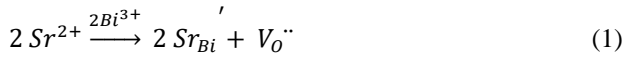
Figura 1: Patrones de difracción de muestras de $BiFeO_3$ co-dopadas con Sr y Mn

Tabla 1: Parámetros de red de muestras de $BiFeO_3$ co-dopadas con Sr y Mn

Muestra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V_{cel} (Å ³)
x=0	5.59 ± 0.02	5.59 ± 0.02	13.89 ± 0.01	378.78 ± 0.92
Sr-BFO	5.58 ± 0.01	5.58 ± 0.01	13.84 ± 0.02	373.35 ± 1.04
x=0.1	5.61 ± 0.03	5.61 ± 0.03	13.91 ± 0.01	380.04 ± 0.81
x=0.2	5.63 ± 0.02	5.63 ± 0.02	13.94 ± 0.4	384.074 ± 2.071
x=0.3	5.66 ± 0.05	5.66 ± 0.05	13.97 ± 0.02	387.908 ± 1.704
x=0.4	5.67 ± 0.02	5.67 ± 0.02	13.99 ± 0.05	379.808 ± 1.586

El ligero incremento en los valores de los parámetros de red a, b y c se puede observar como un incremento en el volumen de la celda unitaria asociada con la sustitución catiónica del Bi^{3+} por Sr^{2+} y Fe^{3+} por Mn^{3+} .

El efecto de la adición de iones de Sr^{2+} en los sitios de Bi^{3+} , y de los iones de Mn^{3+} por Fe^{3+} , se puede evaluar mediante la corriente de fuga. Intrínsecamente, la ferrita de bismuto presenta deficiencias de oxígeno, las cuales generan vacancias y estas a su vez generan valencias mixtas de Fe^{2+} y Fe^{3+} . Un mecanismo interesante que se propone es a través de las compensaciones de carga que producen en la incorporación de estroncio y manganeso.



Como se puede observar la incorporación de estroncio propicia vacancias de oxígeno al sustituir al bismuto (Ec. 1), las valencias mixtas de hierro pasando de 3+ a 2+ generan valencias mixtas de manganeso entre 3+ y 2+, como un fenómeno que busca la neutralidad de carga propia de los materiales cerámicos. A su vez la fluctuación entre Mn^{3+} a Mn^{2+} genera vacancias de oxígeno.

En la Figura 2 se presenta la corriente de fuga de ferritas de bismuto co-dopadas con Sr^{2+} y Mn^{3+} . Se puede ver un incremento de corriente de fuga en la muestra dopada con Sr^{2+} debido al efecto combinado de las vacancias de oxígeno intrínsecas de la BiFeO_3 aunado a las inducidas por el dopaje de acuerdo a lo propuesto en la Ecuación 1. Cuando comienzan a interactuar y consensarse las cargas de los iones de Fe y Mn (Ecuación 2) la corriente de fuga disminuye un orden de magnitud para las muestras co-dopadas, actuando los defectos inducidos como centros de atrapamiento. Los electrones atrapados pueden activarse para la conducción al aplicar un campo eléctrico, lo que da como resultado una disminución de la densidad de corriente de fuga. Por otro lado, los iones de Sr y Mn suprime las impurezas secundarias reduciendo los defectos y disminuye las vacantes de oxígeno y, por lo tanto, disminuyendo la densidad de la corriente de fuga. La distorsión estructural también favorece la baja corriente de fuga. En el recuadro interior, se observa la linearización de la corriente de fuga, observando pendientes positivas similares para muestras co-dopadas con Sr y Mn, y la muestra sin dopar. Sin embargo, la muestra que solo fue dopada con 0.05 de estroncio en la posición del bismuto, se observa una pendiente positiva mas pronunciada. El cambio de pendiente indica un cambio en el mecanismo de conducción. La razón por la cual no hay una tendencia paulatina en la densidad de corriente, es que los mecanismos de conducción iónica son atribuidos a las vacancias que se generan en la compensación de carga y esta depende del nivel de dopaje.

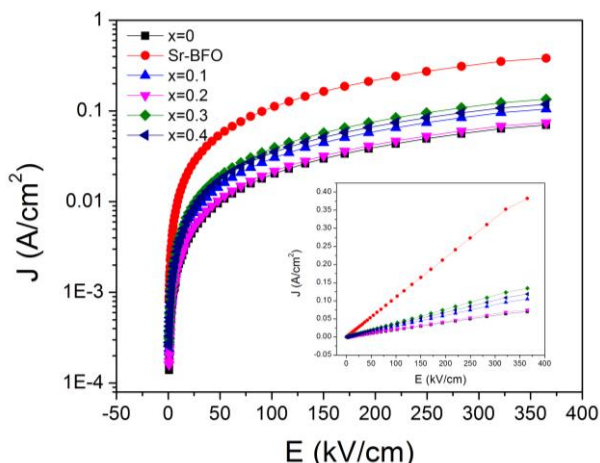


Figura 2: Corriente de fuga de muestras de ferrita de bismuto co-dopada con Sr y Mn

El efecto de los fenómenos de carga de la pared de dominio en el efecto magnetodieléctrico puede determinarse

indirectamente mediante la permitividad relativa medida a 100 kHz en función del campo magnético. El acoplamiento MD no depende solo del material, sino que se modifica con respecto a la frecuencia, el campo magnético aplicado y la interacción entre las fases granular e intergranular.

Por tanto, frecuencias de 100 Hz y 5 MHz se utilizaron para medir la permitividad relativa para todas las muestras. El efecto magnetodieléctrico (EMD) se puede expresar con la permitividad relativa en función del campo magnético aplicado y se define de la siguiente manera:

$$EMD = \frac{\Delta \epsilon_r}{\epsilon_r(0)} = \frac{[\epsilon_r(H) - \epsilon_r(0)]}{\epsilon_r(0)} \times 100\% \quad (4)$$

donde $\epsilon_r(H)$ y $\epsilon_r(0)$ son las permitividades relativas cuando el campo magnético aplicado es igual a H y 0, respectivamente, y $\Delta \epsilon_r$ es el cambio en la permitividad relativa.

La Figura 3 muestra el efecto magnetodieléctrico de las muestras de ferritas de bismuto co-dopadas con Sr^{2+} y Mn^{3+} a 100 Hz. Como se puede observar, la muestra sin dopar presenta efecto magnetodieléctrico positivo con un valor de 4% atribuido a la contribución granular de la ferrita de bismuto. Al incrementar el dopaje con estroncio, el efecto magnetodieléctrico baja a alrededor de 1%. El co-dopaje hace que efecto magnetodieléctrico sea negativo, atribuido a la fase intergranular, es decir, límite de grano, que es donde experimentalmente se ha observado que son albergadas los defectos, además de que a frecuencias menores de 100 kHz se hace presente el modelo Maxwell-Wagner en el cual los principales contribuyentes a la constante dieléctrica son el desplazamiento de carga, y estos suelen estar dentro del límites de la capa dieléctrica (límites de grano, vacancias y defectos). Por lo tanto a estas frecuencias los principales actuadores en el efecto magnetodieléctrico son las fase intergranular.

Para la muestra con $x=0.4$ de manganeso, se observa un valor positivo en el efecto magnetodieléctrico, la principal razón por la cual no existe una clara relación de los valores del efecto magnetodieléctrico con la tendencia en el co-dopaje es por que experimentalmente se ha demostrado compensaciones de carga en los cerámicos magnéticos procurando mantener la neutralidad de carga, dichos reportes mencionan fluctuación en los estados de valencia del Fe^{3+} a Fe^{2+} debido a las vacancias inherentes de la ferrita de bismuto, al aparecer estados de Fe^{2+} , a su vez el Mn^{3+} pasa a Mn^{2+} , dependiendo del nivel de dopaje inducido en las muestras. Para poder tener una mejor relación del efecto magnetodieléctrico el estudio se tendría que ampliar a análisis por espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X, XPS (por sus siglas en ingles, X-Ray photoelectron spectroscopy).

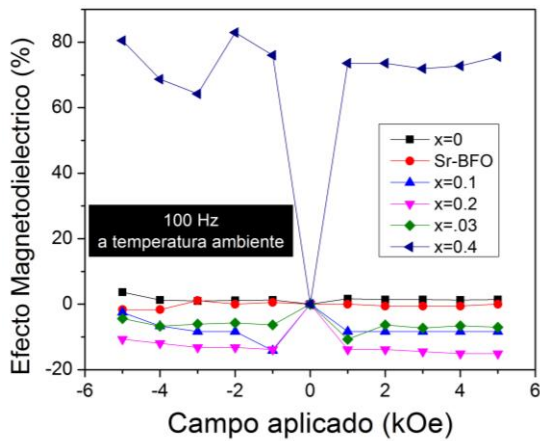


Figura 3: Efecto magnetodieléctrico de muestras de BiFeO₃ co-dopada con Sr y Mn a 100 Hz.

Como se puede observar en la Figura 4, se presenta el efecto magnetodieléctrico de las muestras de ferritas de bismuto co-dopadas con Sr²⁺ y Mn³⁺ a 5 MHz. En esta región, el modelo Maxwell-Wagner no está presente, por lo tanto las fases granulares son las que tienen mayor aporte y como consecuencia, la sin dopar, aumenta su efecto magnetodieléctrico a 17% mientras que la muestra solo dopada con Sr²⁺ mantiene un EMD cercano a 1% y las muestras co-dopadas reducen su efecto magnetodieléctrico manteniéndose en rangos negativos con los defectos como su principal contribuidor. El control de frecuencias de trabajo además de la adición de defectos propone un panorama en el cual se tienen diferentes variables que ofrecen mayor grado de libertad en el diseño de dispositivos electrónicos. Además, el control en el cambio del origen del efecto magnetodieléctrico de granular a intergranular añade una ventaja sobre materiales que pueden cambiar el origen del acoplamiento magnetoeléctrico a temperatura ambiente como las manganitas de bismuto que lo presentan a temperaturas cercanas de los 5 K.

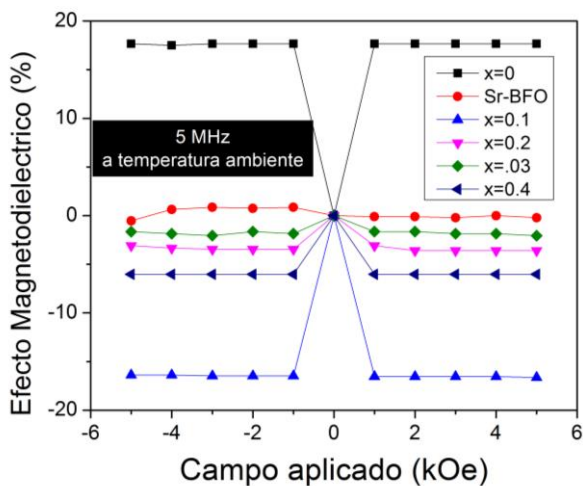


Figura 4: Efecto magnetodieléctrico de muestras de BiFeO₃ co-dopada con Sr y Mn a 5 MHz.

4. Conclusiones

Muestras cilíndricas policristalinas de BiFeO₃ co-dopadas con Sr²⁺ y Mn³⁺ fueron obtenidas exitosamente a través de molienda, compactación y sinterizado. La presencia de fase secundaria se pudo inhibir a través de la incorporación de iones de Sr²⁺. El co-dopaje con Sr²⁺ y Mn³⁺ redujo por completo las fases secundaria de Bi₂Fe₄O₉. Se pudo observar un cambio en el mecanismo de conducción revelado por la linealización de la corriente de fuga. El efecto magnetodieléctrico presentó diferentes orígenes: granular e intergranular atribuidos a su valor positivo y negativo del EMD.

Agradecimientos

El autor principal de este trabajo agradece a DGAPA por el apoyo financiero otorgado mediante su programa de Becas Posdoctorales 2020 de la UNAM.

Referencias

- Bernardo M.S., Jardiel T., Peiteado M., Caballero A.C., Villegas M., (2011). Sintering and microstructural characterization of W⁶⁺, Nb⁵⁺ and Ti⁴⁺ iron-substituted BiFeO₃. *Journal of Alloys and Compounds* 509, 7290-7296.
- Heron J.T., (2014). Electric field control of magnetism using BiFeO₃-based heterostructures. *Appl. Phys. Rev.* 1.
- Kubel F., Schmid H., (1990). Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO₃. *Acta Crystallographica* 46, 698-702.
- Kummar P., (2014). Effect of structural transition on magnetic and dielectric properties of La and Mn co-substituted BiFeO₃ ceramics. *Mater. Chem. Phys* 148, 968-977.
- Pedro-García F., (2018). Stabilization of α -BiFeO₃ structure by Sr²⁺ and its effect on multiferroic properties. *Ceramics International* 44, 8087-8093.
- Safi R., Shokrollahi H., (2009) Physics, chemistry and synthesis methods of nanostructured bismuth ferrite (BiFeO₃) as a ferroelectro-magnetic material. *Prog. Solid State Chem.* 40, 6-15.
- Yan N., (2014). The effects of Mn doping on the optical properties of chemically deposited BiFeO₃ thin films, *Thin Solid Films* 1, 10-13.