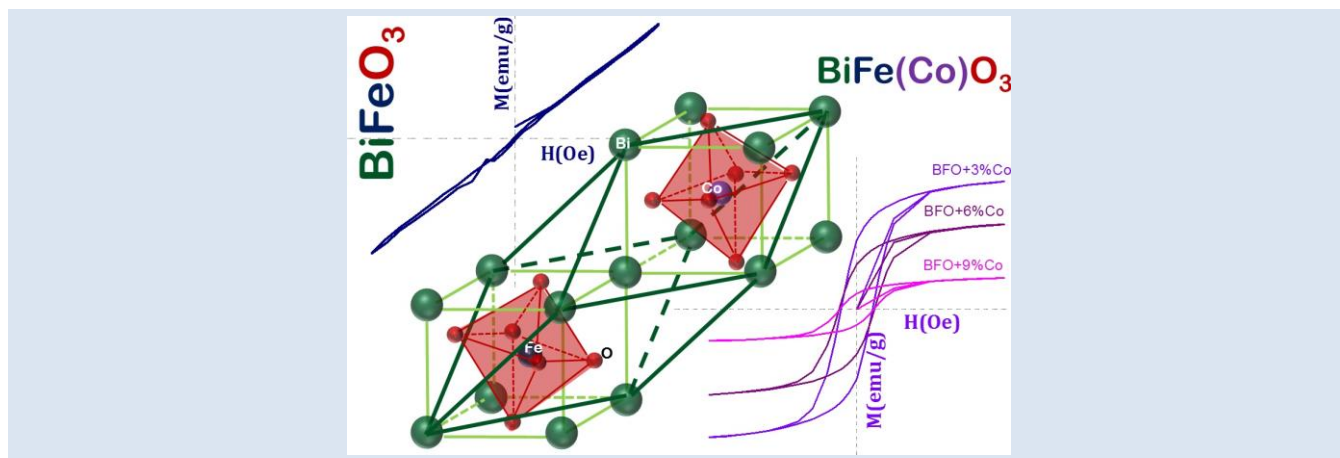


EFECTO DE LA SUSTITUCIÓN CATIÓNICA EN LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES, MICROESTRUCTURALES Y MAGNÉTICAS DEL SISTEMA  $\text{BiFeO}_3$ Adriana Nieto<sup>1</sup>, Felipe Ortiz<sup>1</sup>, Alberto Caneiro<sup>2</sup>, Sonia Gaona J.<sup>1</sup>, Claudia F. Villaquirán R.<sup>1\*</sup>

1: Grupo de Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos (CYTEMAC), Universidad del Cauca. Popayán, Colombia.

2: Departamento de Caracterización de Materiales, Centro Atómico Bariloche, Bariloche, Argentina.

\*e-mail: claudiafernandavillaq@hotmail.com



## RESUMEN

En este trabajo se presenta el efecto en las características estructurales y propiedades magnéticas de la sustitución de los cationes que ocupan los sitios A y B, en la estructura cristalina del  $\text{BiFeO}_3$  (BFO), en sus propiedades estructurales, microestructurales y magnéticas. Fue utilizado el método gel citrato para sintetizar polvos de los sistemas  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  con ( $x = 0.10, 0.15, 0.20$ ),  $\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$  ( $y = 0.03, 0.06, 0.09$ ) y  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$  con  $x = 0.10, 0.15, 0.20$  y  $y = 0.03$ . Los polvos obtenidos fueron sometidos a un proceso de lixiviación para minimizar las fases no deseadas. Mediante la caracterización estructural por difracción de rayos X y morfológica por microscopía electrónica de barrido se observó que la sustitución catiónica modifica la estructura cristalina y el tamaño de partícula del BFO. La incorporación de lantano y cobalto genera un comportamiento ferromagnético, reflejado en las curvas de histéresis magnéticas, obtenidas a temperatura ambiente.

**Palabras Claves:** gel-citrato, DRX, MEB, BFO, ferromagnetismo.

EFFECT OF CATIONIC SUBSTITUTION ON THE STRUCTURAL, MICROSTRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF  $\text{BIFEO}_3$  SYSTEM

## ABSTRACT

This paper presents the effect on the structural characteristics and magnetic properties of replacement of cations occupying sites A and B, in the crystal structure of  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) in their structural and magnetic properties. The citrate gel method was used to synthesize powders of the systems  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  with ( $x = 0.10, 0.15, 0.20$ ),  $\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$  ( $y = 0.03, 0.06, 0.09$ ) and  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$  with  $x = 0.10, 0.15, 0.20$  and  $y = 0.03$ . The obtained powders were subjected to a leaching process to minimize unwanted phases. It was observed, using structural characterization by X-ray diffraction, and morphological characterization by scanning electron microscopy, that cationic substitution alters the crystal structure and the particle size of BFO. Addition of lanthanum and cobalt generates ferromagnetic behaviour reflected in magnetic hysteresis curves obtained at room temperature.

**Keywords:** gel-citrate, XRD, SEM, BFO, ferromagnetism.

## 1. INTRODUCCIÓN

La ferrita de bismuto o  $\text{BiFeO}_3$  exhibe antiferromagnetismo tipo G y ferroelectricidad a temperatura ambiente [1, 2]. Kumar et al. [3] reportaron que este compuesto presenta estructura cristalina tipo perovskita con simetría romboédrica distorsionada y grupo espacial  $R3c$ . En esta estructura distorsionada, la dirección hexagonal  $[001]_h$  es equivalente a la dirección pseudo-cúbica  $[111]_c$ , que es el eje de rotación de orden tres del grupo espacial  $R3c$ . Los cationes  $\text{Bi}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  son desplazados de sus posiciones centrosimétricas dando lugar a un momento dipolar permanente requerido para el ordenamiento ferroeléctrico [4]. El sitio octaédrico está ocupado por el catión  $\text{Fe}^{3+}$  y el  $\text{O}^{2-}$  forma cadenas a lo largo de los tres ejes coordinados. El ión oxígeno tiene dos electrones ocupando los orbitales p, orientados a lo largo de la cadena y apuntando en dirección del catión  $\text{Fe}^{3+}$ , cada uno de los cuales tiene 5 electrones con espines paralelos ocupando los 5 orbitales 3d. Este estado es energéticamente favorable para ambos iones, donde los electrones p del anión  $\text{O}^{2-}$  sufren una hibridación con los electrones de los orbitales d del  $\text{Fe}^{3+}$  [5].

La ferrita de bismuto presenta temperaturas de transición de fase magnética y eléctrica muy elevadas, alrededor de  $370^\circ\text{C}$  para la transición antiferromagnético-paramagnético (temperatura de Néel) y  $\sim 830^\circ\text{C}$  para la transición ferroeléctrico-paraeléctrico (temperatura de Curie) [6], lo que justifica el gran interés de este material en aplicaciones ferromagnéticas y/o piezoeléctricas [7]. Sin embargo, la preparación de cerámicas densas de  $\text{BiFeO}_3$  presenta dificultades asociadas a la aparición de fases secundarias y a una densificación incompleta, lo que contribuyen a una elevada densidad de corriente de fuga que junto al bajo coeficiente de acoplamiento magnetoeléctrico, limitan sus aplicaciones tecnológicas [8]. Con el fin de mejorar las propiedades se han estudiado numerosos métodos para la obtención de estos materiales, entre ellos co-precipitación [9], sol-gel [10], síntesis hidrotermal [11], sinterización en fase líquida [12] o asistida por microondas [13] y spark-plasma [14]. Sin embargo la mayoría de estos métodos sigue dando lugar a la obtención del  $\text{BiFeO}_3$  con una baja resistividad lo que impide la obtención de un comportamiento ferroeléctrico aprovechable. No obstante y de manera similar a lo que sucede en materiales como el titanato de bario,

se ha observado que se pueden reducir los problemas de alta conductividad eléctrica a través de modificaciones a nivel microestructural, logradas con la inclusión de dopantes, dando lugar a microestructuras más homogéneas y con granos de tamaño controlado permitiendo aumentar la resistividad [7, 15], tal como lo confirman diferentes autores para el  $\text{BiFeO}_3$  [16, 17, 18]. El método citrato-gel [19] es un proceso de preparación simple que se usa para obtener partículas nanométricas en la conformación de diferentes materiales, teniendo en cuenta que la calidad y desempeño de estos materiales está fuertemente ligada a las características estructurales y microestructurales de los polvos sintetizados. En el desarrollo de esta investigación se estudió el efecto del dopante en los sitios A y B, sobre las propiedades estructurales, microestructurales y magnéticas en polvos cerámicos de los sistemas multiferroicos  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.10, 0.15 - y = 0, 0.03, 0.06$  y  $0.09$ )  $0.20$ ), sintetizados a través del método citrato gel. Los polvos cerámicos fueron caracterizados por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y la caracterización magnética se realizó a través del análisis de curvas de histéresis obtenidas a través de magnetización dc usando un SQUID.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Para la obtención de los polvos cerámicos de BFO mediante el método gel citrato se emplearon como precursores subnitrato de bismuto ( $\text{Bi}_5\text{O}(\text{OH})_9(\text{NO}_3)_4$ , 98% de pureza-Merck), nitrato de hierro ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , 97% de pureza-Aldrich), óxido de lantano ( $\text{La}_2\text{O}_3$ , 99% de pureza-Aldrich), acetato de cobalto ( $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3\text{Co}$ , 98%-AcrosOrganic) y ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , 99% de pureza-Panreac). La relación molar entre ácido cítrico y cationes, utilizada en el proceso de obtención de los polvos cerámicos fue 4:1. Inicialmente se disuelve el ácido cítrico en 10 mL de agua destilada sobre una plancha a  $70^\circ\text{C}$  y en continua agitación hasta que se obtiene una solución homogénea y transparente. Los precursores, previamente disueltos en una solución 3M de ácido nítrico, son adicionados a la disolución inicial obteniéndose una solución que debe ser transparente lo que confirma la no formación de precipitados. Luego la temperatura se aumentó a  $120^\circ\text{C}$  con el fin de evaporar el agua y facilitar el proceso de gelificación. Después de la obtención del gel, el sistema se trata a una temperatura  $\sim 300^\circ\text{C}$  en

un horno hasta que experimenta un proceso de combustión que facilita la reacción y la obtención de polvos de fácil molienda. Los polvos obtenidos a través de este proceso contienen material orgánico por lo que son tratados térmicamente para lograr su eliminación y favorecer la cristalización del sistema; este tratamiento térmico se realizó en un horno a 750°C durante tres horas. Los polvos cerámicos fueron caracterizados mediante difracción de rayos-X en un difractómetro de rayos X Philips, modelo PW3710, con radiación  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\alpha_1=1.54056\text{\AA}$  y  $\alpha_2=1.54439\text{\AA}$ , con paso de  $0.02^\circ$  y  $2\theta$  en un intervalo de  $20^\circ$  a  $60^\circ$ . Las micrografías fueron obtenidas con el microscopio electrónico de barrido FEI modelo Nova Nano SEM 230 operando a 300 kV. Las curvas de histéresis magnética fueron obtenidas a temperatura ambiente bajo un campo magnético en el intervalo 0-10 kOe utilizando un magnetómetro dc SQUID Quantum Design modelo MPMS 5S.

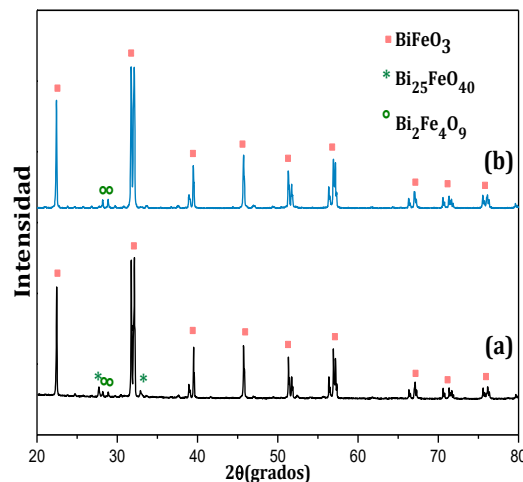
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Difracción de rayos X

En la figura 1(a) se presenta el difractograma de rayos X para la muestra de  $\text{BiFeO}_3$  sin dopar y tratada térmicamente a 750°C por 3 horas. El patrón de difracción muestra que los compuestos cristalizan en una fase mayoritaria asociada al  $\text{BiFeO}_3$ , con un mínimo porcentaje de impurezas, identificadas como una fase deficiente de bismuto  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  (01-072-1832) y otra con exceso de bismuto  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  (00-046-0416) [20], la aparición de éstas puede estar asociada a la cinética de formación del  $\text{BiFeO}_3$  en el sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [21, 22]. Según el análisis realizado con el software X'Pert High Score, en el difractograma del  $\text{BiFeO}_3$  sin dopante se presentan señales de difracción características de la fase perovskita con simetría romboédrica y grupo espacial R3c. Los polvos cerámicos de  $\text{BiFeO}_3$  fueron lixiviados con diferentes concentraciones de ácido nítrico  $\text{HNO}_3$  para tratar de eliminar las impurezas presentes [21, 23], la concentración de 0.5M de ácido nítrico permitió la eliminación de la fase  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ , como se observa en la figura 1(b).

La figura 2 corresponde a los difractogramas de los polvos cerámicos del sistema  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  para  $x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ . Se puede evidenciar la presencia de la fase espuria  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  siendo que las concentraciones que presentan señales más intensas asociadas a esta fase son las de  $x=0.15$  y  $x=0.20$ ;

también se puede observar que la fase  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  se elimina totalmente con la adición de lantano, como lo reporta K. Sen [24]. En estos patrones de difracción también se puede observar que las señales correspondientes a las reflexiones más intensas, en el intervalo de  $30^\circ\text{-}33^\circ$ , se superponen cuando aumenta el porcentaje de dopaje de lantano. En general los patrones experimentan un corrimiento a ángulos mayores con el aumento de la concentración de lantano (figura 2), debido a la variación de los parámetros de red del sistema [25]. La transformación de fase de romboédrica a Ortorrómbica puede tener origen en la diferencia de radio iónico entre el bismuto ( $r_{\text{Bi}^{3+}}=1.14\text{\AA}$ ) y el ion de lantano ( $r_{\text{La}^{3+}}=1.22\text{\AA}$ ) como lo reportan Chen *et. al* [26] y Munévar [27]. Dinesh *et al.* [28] observaron que con el aumento de la concentración del dopante, el volumen de celda unitaria se modifica debido a que los radios iónicos efectivos de los iones trivalentes con un número de coordinación de doce se hace más pequeño cuando se aumenta el porcentaje del dopante. Una forma de determinar la relación entre las longitudes de los enlaces  $d_{A-X}$  y  $d_{B-X}$  es a través del factor de tolerancia definido por la expresión:

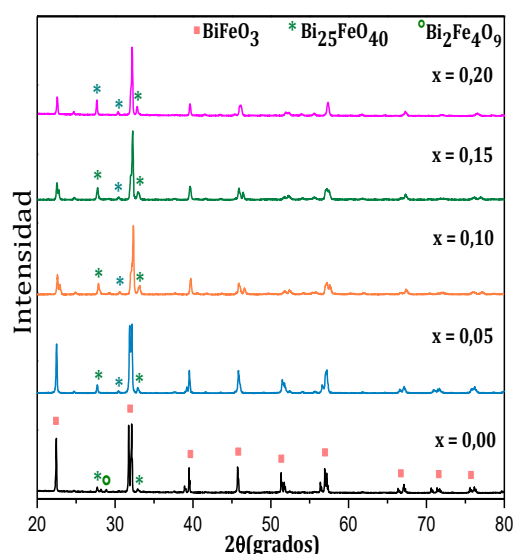


**Figura 1.** Difractograma de rayos X de polvos de  $\text{BiFeO}_3$  sin dopar (a) antes de la lixiviación y (b) después de realizado el proceso de lixiviación.

$$t = \frac{d_{A-X}}{\sqrt{2} d_{B-X}} \quad (\text{Ec. 1})$$

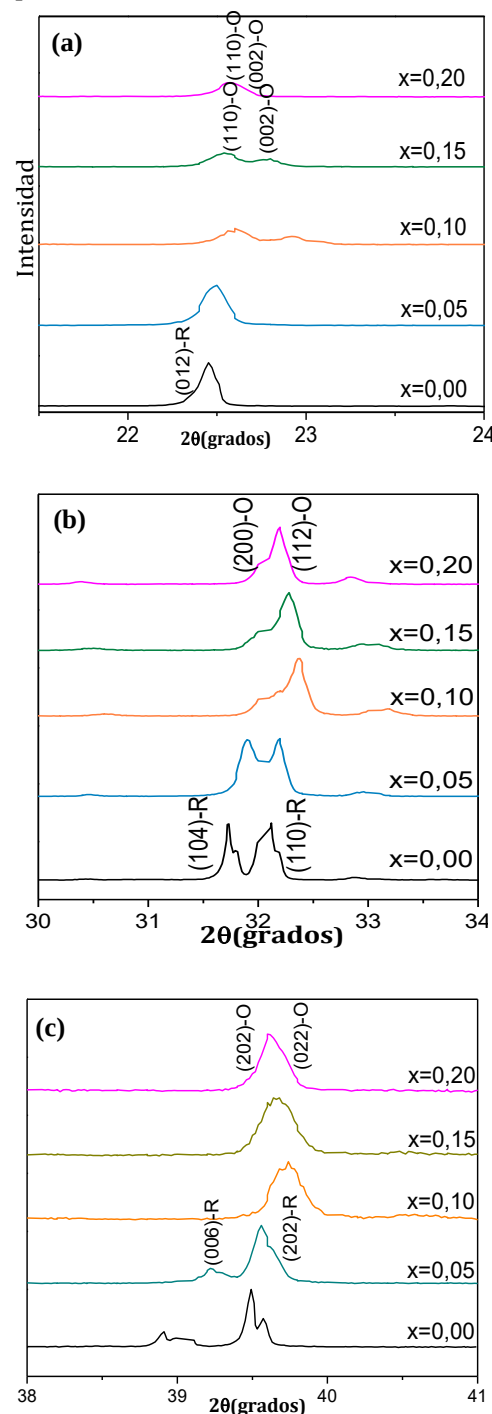
Este factor será igual a 1 en el caso en que  $\sqrt{2} d_{B-X} = d_{A-X}$ , donde la estructura presenta simetría cúbica y no existen distorsiones. Para otros

valores se presentarán distorsiones que llevan a la estructura a tener otro tipo de simetría, yendo desde una simetría cúbica a otras con menor simetría como la ortorrómbica y la romboédrica, conservando la estructura perovskita pero con distorsiones en la celda unitaria [27]. Para  $t < 1$ , se tienen enlaces B-X bajo compresión y los A-X bajo tensión. La estructura alivia esta deformación rotando los octaedros y, consecuentemente, disminuye la simetría del cristal. Las rotaciones más comunes experimentadas por los octaedros son en torno al eje cúbico [001] que lleva a una simetría tetragonal, al rededor del eje cúbico [111] que lleva a una simetría romboedrica  $R3c$ , y alrededor del eje cúbico [110] que lleva a una simetría ortorrómbica  $Pbnm$  o  $Pnma$  [27]. No obstante, no hay un acuerdo en el tipo de estructura cristalina asignada al  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  principalmente para  $x > 0.20$ , según Qing [29] y Zalesskii [30], con el aumento de la concentración del dopante (lantano) la estructura va cambiando de romboédrica ( $R3c$ ) a ortorrómbica ( $C222$ ), sin embargo Chen et al [31] establecieron que la estructura de  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  evoluciona desde la romboédrica ( $R3c$ ) a ortorrómbica ( $Pnma$ ) con una fase ortorrómbica intermedia ( $C222$ ). Otros autores, entre los que se cuenta Chen [31] y Yuan [32] sugieren una estructura triclinica ( $P1$ ) para  $0.06 < x < 0.24$ . Se puede observar que el patrón del  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  con un dopaje de lantano igual o superior al 10%, se va asemejando al difractograma del  $\text{LaFeO}_3$  ortorrómbico (01-074-2203).



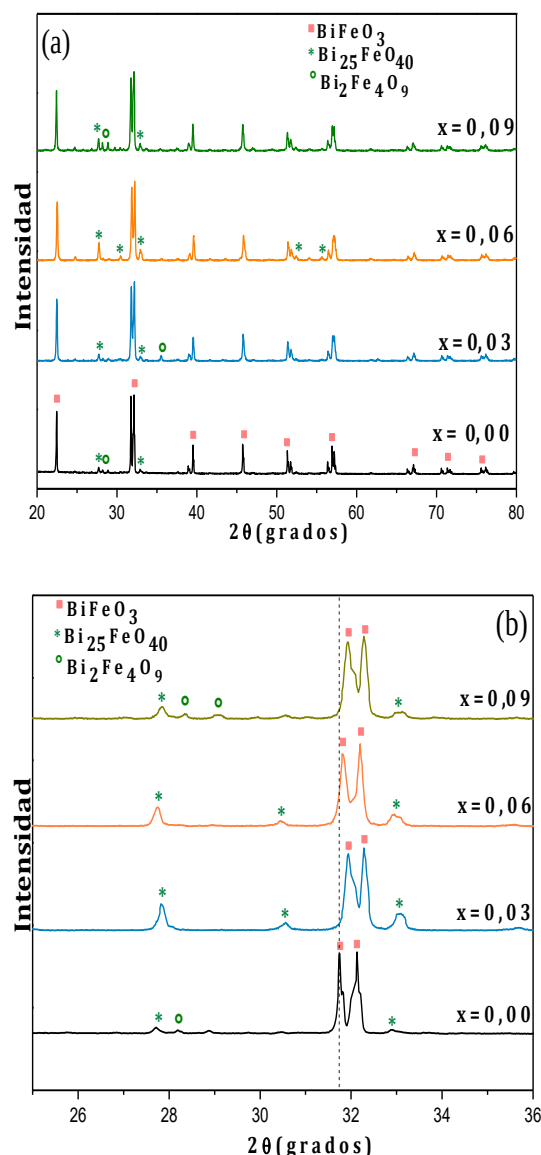
**Figura 2.** Difractogramas del sistema  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  para diferentes concentraciones de lantano ( $x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ ).

En la figura 3 se hace un aumento de las señales mostradas en la figura 2 con el fin de evidenciar el cambio estructural que sufre el  $\text{BiFeO}_3$  después de ser dopado con lantano.



**Figura 3.** Difractogramas del sistema  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  para diferentes concentraciones de lantano ( $x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ ) en los intervalos: (a)  $21^\circ$  a  $24^\circ$ , (b)  $30^\circ$  a  $34^\circ$  y (c)  $38^\circ$  a  $41^\circ$ . R representa la fase romboédrica y O la fase ortorrómbica.

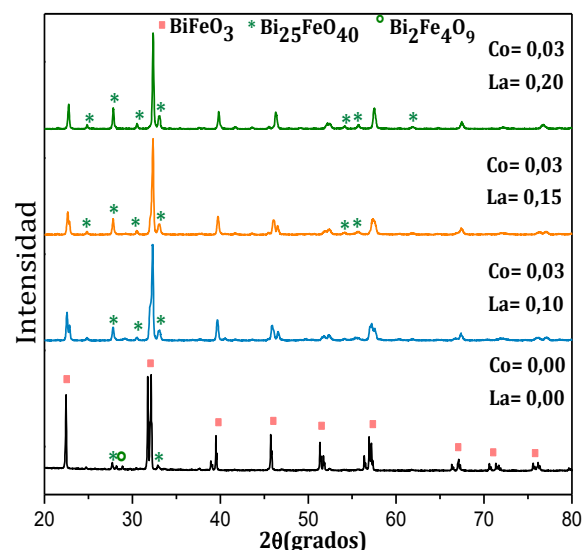
En la figura 4(a) se presentan los difractogramas de los polvos cerámicos del sistema  $\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$  para valores de  $y=0.03, 0.06$  y  $0.09$ , estos polvos también fueron sometidos a proceso de lixiviación; como se observa, es notable la disminución de la fase  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ , en especial para los polvos dopados con 3% de cobalto.



**Figura 4.** (a) Difractogramas del sistema  $\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$  para diferentes concentraciones de cobalto ( $y=0, 0.03, 0.06, 0.09$ ) y (b) intervalo de  $25^\circ$  a  $36^\circ$ .

En la figura 4(b) se presenta el intervalo de  $25^\circ$  a  $36^\circ$  de los difractogramas mostrados en la figura 4(a). Se puede observar que la señal alrededor de  $32^\circ$  experimenta un leve corrimiento a ángulos mayores, lo que puede ser debido a una ligera

variación de los parámetros de celda de las muestras obtenidas, sin generarse por ello un cambio en la simetría cristalina. El pequeño cambio en los parámetros de red del sistema  $\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$  puede estar asociado a la sustitución del hierro ( $r_{\text{Fe}^{3+}}=0.64 \text{ \AA}$ ) por un catión de menor tamaño como el cobalto ( $r_{\text{Co}^{3+}}=0.61 \text{ \AA}$ ) en posiciones dentro de la celda que tienen coordinación seis [33]. De acuerdo a los anteriores resultados es razonable concluir que los iones de cobalto han sido incorporados en la estructura cristalina del  $\text{BiFeO}_3$  [34]. La figura 5 corresponde a los difractogramas de los polvos cerámicos del sistema  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$  para una concentración de cobalto de 3% acompañada con una variación de lantano de 10%, 15% y 20%. En estos difractogramas se puede observar que la fase mayoritaria es la asociada al BFO coexistiendo con la fase  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  [35]. También es evidente que se presenta una transformación de fase semejante a la observada cuando el BFO se dopa sólo con lantano.



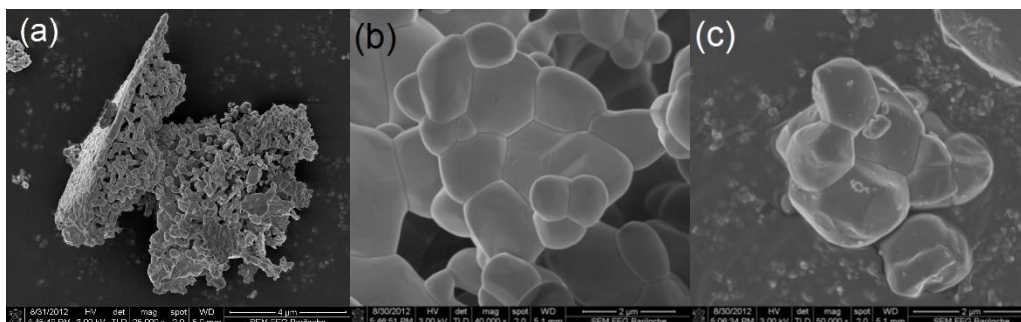
**Figura 5.** Difractogramas del sistema  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$  para las concentraciones  $y=0.03$  ( $x=0.1, x=0.15, x=0.20$ ).

### 3.2 Microscopía electrónica de barrido

En la figura 6(a) se muestran las micrografías obtenidas con electrones secundarios, correspondientes a los polvos cerámicos de  $\text{BiFeO}_3$  sin tratamiento térmico. Se puede observar la formación de aglomerados de tamaño micrométrico. Después de tratar térmicamente los polvos cerámicos de BFO a  $750^\circ\text{C}$  durante 3 horas (Figura 6(b)) se observa la formación de partículas de tamaño micrométrico que experimentan un proceso

de presinterización, apreciándose la formación de cuellos y granos más o menos esféricos. A su vez, los polvos sometidos a proceso de lixiviación posterior al tratamiento térmico (750°C/3h)

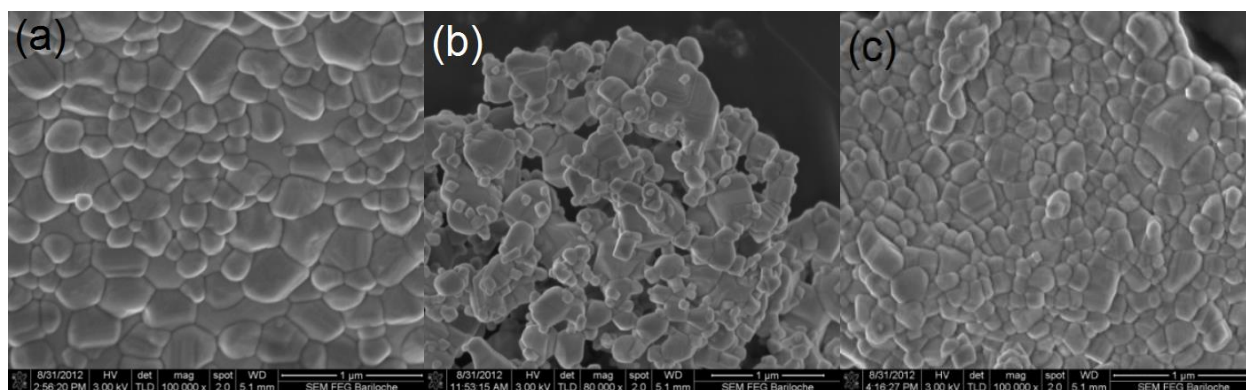
presentan partículas en forma de dodecaedros de tamaño no homogéneo y formación de pequeños aglomerados (~3  $\mu\text{m}$ ) (Figura 6 (c)).



**Figura 6.** Microscopia electrónica de barrido de los polvos cerámicos del sistema  $\text{BiFeO}_3$  (a) sin dopaje y sin tratamiento térmico; (b) sin dopaje y con tratamiento térmico a 750°C por 3 horas; (c) con proceso de lixiviación.

En la figura 7(a) se presentan las micrografías obtenidas para los polvos cerámicos de  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$  para ( $x=0.2$ ,  $y=0$ ). Se puede observar que ocurre un proceso de sinterización que resulta del tratamiento térmico realizado a los polvos a una temperatura de 750°C durante 3h, lo que genera la formación de placas densas, sin porosidad, con un tamaño uniforme de grano de aproximadamente 250 nm. Se observa claramente que la sustitución con lantano disminuye notablemente el tamaño de grano respecto a los polvos de  $\text{BiFeO}_3$  sin dopar, al aumentar la concentración de lantano disminuye el tamaño de partícula, obteniéndose aglomerados conformados por partículas nanométricas. La reducción en el tamaño de partícula puede ser atribuida a la supresión de la concentración de vacancias de oxígeno, lo que conduce a una difusión

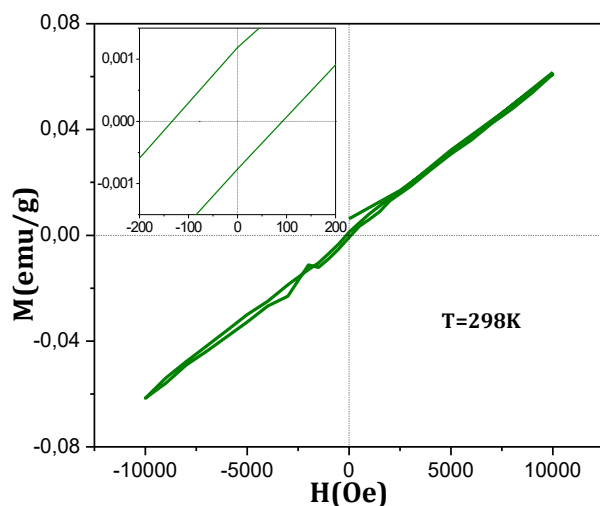
más lenta de los iones oxígeno, inhibiéndose el crecimiento de grano [36]. En la figura 7(b) se muestran las micrografías obtenidas para los polvos cerámicos con concentración  $x=0$ ,  $y=0.03$  y sometidos a un proceso de lixiviación; se puede observar la formación de aglomerados relativamente homogéneos en tamaño (~250 nm) con formas no definidas; la figura 7(c) corresponde a una concentración  $x=0.20$ ,  $y=0.03$ . Se puede observar que el efecto del dopaje con lantano es significativo sobre la distribución y tamaño de grano de los polvos cerámicos obtenidos. A medida que se incrementa el porcentaje de lantano disminuye el tamaño de los granos y su distribución es más homogénea.



**Figura 7.** Micrografías de los polvos cerámicos del sistema  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$  tratados térmicamente a 750°C por tres horas y con concentraciones (a)  $x=0.2$ ,  $y=0$ , (b)  $x=0$ ,  $y=0.03$  y (c)  $x=0.2$ ,  $y=0.03$ .

### 3.3 Caracterización Magnética

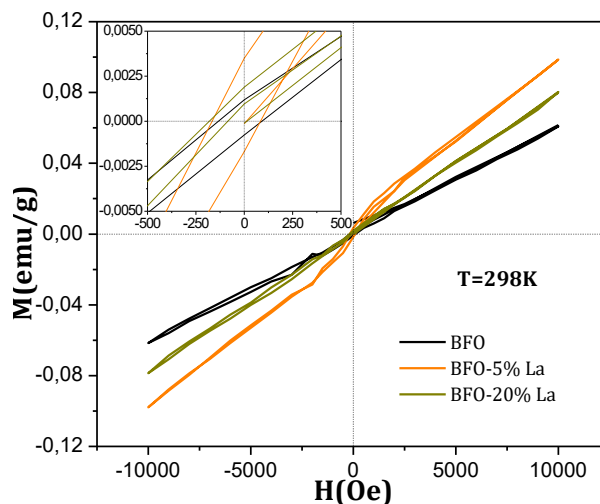
Las medidas de magnetización vs campo magnético fueron realizadas a temperatura ambiente ( $\sim 298\text{K}$ ) con un barrido entre  $-10$  y  $10$  kOe, para todas las muestras analizadas. En la figura 8 se puede observar la respuesta magnética obtenida para la muestra de  $\text{BiFeO}_3$  sin dopaje tratada térmicamente a  $750^\circ\text{C}$  durante 3 horas. La parte ampliada de la curva M-H permite observar su no linealidad como resultado de un ferromagnetismo débil, se puede evidenciar una magnetización remanente de aproximadamente  $0.001$  emu/g y un campo coercitivo de  $\sim 100$  Oe, manifestando ferromagnetismo débil a temperatura ambiente, estos valores concuerdan con lo reportado por Jia y colaboradores [37]. Es conocido que el sistema  $\text{BiFeO}_3$  presenta un ordenamiento antiferromagnético tipo G, pero también exhibe un momento magnético residual causado por su estructura tipo “spin canted” (ferromagnetismo débil); el débil orden ferromagnético es el resultado de la no-colinealidad del arreglo de espines en las dos subredes vecinas [37, 38].



**Figura 8.** Curva M-H obtenida para el sistema  $\text{BiFeO}_3$  sin dopaje tratada térmicamente a  $750^\circ\text{C}$  durante 3 horas.

Las curvas de magnetización vs. campo magnético del sistema  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  para  $x=0.05$  y  $0.2$  son presentadas en la figura 9. En los difractogramas presentados en la figura 2, correspondiente a los polvos cerámicos dopados con lantano, se pudo observar la presencia tanto de la fase perovskita como de la fase espuria  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ , se ha reportado [39] que esta última fase no es ferroeléctrica ni tienen ordenamiento magnético, por tanto su

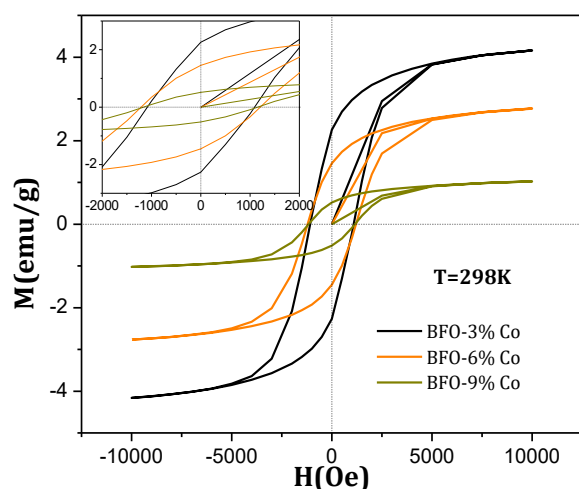
presencia no influye sobre los resultados obtenidos en este apartado. En las dos muestras dopadas con lantano, se observa una desviación de la linealidad que es más evidente para la muestra dopada con 5% de lantano, lo que podría deberse al efecto inducido por la deformación de la red, lo que genera una interacción ferromagnética a nanoescala. El efecto de la inclusión de este dopante en las propiedades magnéticas del  $\text{BiFeO}_3$  es claramente perceptible a través de la evolución del ciclo de histeresis, lo que permite establecer que el dopaje con este catión contribuye a la respuesta ferromagnética débil observada [40]. El origen de la mejora de las propiedades magnéticas puede atribuirse a un incremento en el “efecto canting” debido a una distorsión estructural o por la no compensación de la magnetización antiparalela perteneciente a las subredes, debido al dopante [41, 42]. Debido a la presencia de una estructura cicloidal de espines en el BFO, el eje antiferromagnético rota a través del cristal con un periodo cuya longitud de onda es de  $\sim 62$  nm, cancelando así la magnetización macroscópica e inhibiendo el efecto magnetoelectrico lineal [43].



**Figura 9.** Curvas M-H obtenidas para el sistema  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  con  $x=0.0$ ,  $0.15$  y  $0.20$  tratadas térmicamente a  $750^\circ\text{C}$  durante 3 horas.

Entre las posibles causas que originan el aumento de la magnetización en la ferrita de bismuto debido al dopaje con lantano en el sitio A de la perovskita están [39, 44, 45, 46]: (i) inclusión de un elemento de tierra rara que aumenta la anisotropía magneto-cristalina ocasionado la distorsión de la estructura cicloidal de los espines, (ii) variación en la

inclinación del ángulo en los enlaces Fe-O-Fe, debido a la interacción del hierro con el catión dopante, (iii) incremento en la tensión por deformación, lo que cambia el equilibrio entre las interacciones antiferromagnéticas y ferromagnéticas. Entre otras razones reportadas están [47]: (i) la variación de la estequiometría de oxígeno que genera la presencia de iones  $\text{Fe}^{2+}$ , (ii) el cambio en la estructura como resultado de la diferencia de radios iónicos entre el elemento dopante y el bismuto [48], (iii) el magnetismo de los iones dopantes. Las curvas  $M(H)$  obtenidas a temperatura ambiente de las muestras  $\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$  para las concentraciones  $x=0.03$ ,  $0.06$  y  $0.09$  se muestran en la figura 10. Se puede observar que todas las curvas presentan un comportamiento evidentemente ferromagnético, posiblemente asociado a la interacción entre los iones  $\text{Co}^{+3}$  y  $\text{Fe}^{+3}$  a través de los orbitales  $d^6$  y  $d^5$  respectivamente, ocasionado una ruptura en la estructura tipo G de los espines en la ferrita de bismuto [49]. El comportamiento ferromagnético puede explicarse también por el decremento en la aleatoriedad de la conmutación de los momentos magnéticos causado por los iones de cobalto [50]. La adición de cobalto conduce a una disminución en la distancia entre las partículas magnéticas, generando un incremento en el acoplamiento de los momentos magnéticos [50].

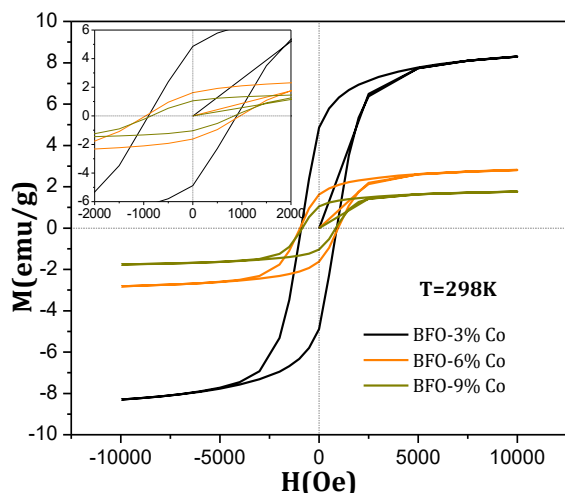


**Figura 10.** Curva M-H obtenida para el sistema  $\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$  con  $y=0.03$ ,  $0.06$ ,  $0.09$  tratada térmicamente a  $750^\circ\text{C}$  durante 3 horas.

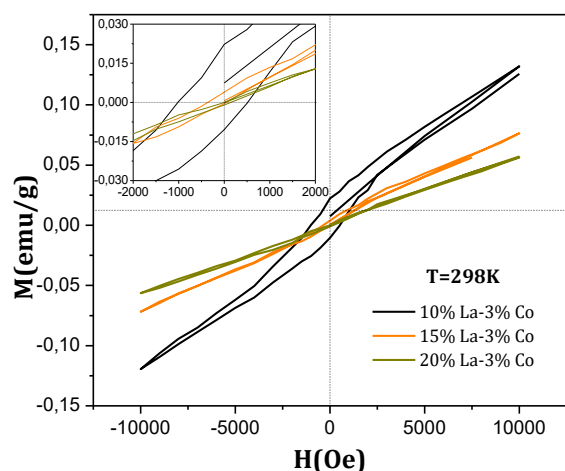
El origen de la magnetización puede también estar relacionado con la interacción directa Fe-O-Co proveniente de los octaedros Fe-O y Co-O

adyacentes, que puede favorecer el mejoramiento de la interacción magnética [51]. En otros sistemas ferroeléctricos que poseen octaedros de hierro, se ha reportado [52] que el dopaje con cobalto promueve la inclinación de estos octaedros, generando la deformación de la estructura [53]. La región ampliada permite evidenciar que el campo coercitivo no presenta ninguna variación entre los diferentes dopajes y su valor es de aproximadamente 1000 Oe, también se observa que la magnetización de saturación disminuye considerablemente con el aumento de dopante. El sistema con  $y=0.03$  presenta los mayores valores en la magnetización de saturación ( $M_s \sim 3.60$  emu/g) y en la magnetización remanente ( $M_r \sim 2.29$  emu/g) mientras que para los otros dopajes los valores son menores. Para  $y=0.06$  el valor de  $M_s \sim 2.29$  emu/g y el de  $M_r \sim 1.47$  emu/g y para  $y=0.09$  el valor de  $M_s \sim 0.82$  emu/g y el de  $M_r \sim 0.52$  emu/g. En la figura 11 se pueden observar las curvas M-H correspondientes a las muestras dopadas con cobalto después del proceso de lixiviación. Se evidencia que el comportamiento de las curvas es claramente ferromagnético, con los siguientes valores de magnetización remanente para las concentraciones 3%, 6% y 9% de cobalto 4.84 emu/g, 1.64 emu/g y 1.03 emu/g respectivamente y para las mismas concentraciones de cobalto los valores de la magnetización de saturación son: 7.44 emu/g, 2.25 emu/g y 1.46 emu/g, respectivamente. De los datos anteriores podemos observar que los valores de magnetización de saturación y remanente son mucho mayores que los obtenidos para los polvos sin lixiviar. En la figura 12 se observa la respuesta magnética para el sistema  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$  con  $x=0.10$ ,  $0.15$ ,  $0.20$  con  $y=0.03$ . El dopaje con cobalto se mantuvo constante en un 3%, para el cual se obtuvo la mejor respuesta magnética para las muestras dopadas sólo con cobalto sin embargo cuando se hace el dopaje simultáneo de lantano y cobalto este efecto magnético disminuye notablemente.

Para todos los sistemas estudiados se obtuvo un tamaño de partícula mucho mayor a 62 nm (longitud del periodo asociado al arreglo cicloidial de espines en el BFO), por tanto la respuesta magnética observada no proviene del tamaño de partícula asociado a los sistemas analizados.



**Figura 11.** Curva M-H obtenida para polvos cerámicos del sistema  $\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$  con  $x=0.03$ ,  $0.06$  y  $x=0.09$  tratada térmicamente a  $750^\circ\text{C}$  durante 3 horas, y sometidas a un proceso de lavado.



**Figura 12.** Curva M-H obtenida para polvos cerámicos del sistema  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$  con  $x=0.10$ ,  $0.15$ ,  $0.20$  con  $y=0.03$  tratada térmicamente a  $750^\circ\text{C}$  durante 3 horas, y sometidas a un proceso de lavado.

#### 4. CONCLUSIONES

El método gel citrato permitió la obtención de  $\text{BiFeO}_3$  con fase perovskita mayoritaria para todas las estequiometrias estudiadas, con un porcentaje mínimo de fases espurias, esto evidencia que la homogeneidad a nivel atómico alcanzada en este método favorece la formación de la fase deseada, obteniéndose partículas irregulares y de tamaño nanométrico. El proceso de lixiviación realizado a los polvos cerámicos dopados con cobalto disminuye el porcentaje de fases espurias, lo que se ve reflejado en el considerable aumento de la respuesta magnética de las muestras lavadas. La

inclusión de lantano en pequeños porcentajes en la estructura cristalina del  $\text{BiFeO}_3$  genera una distorsión, siendo que para mayores porcentajes de dopante se da la transformación estructural. Ambos, la distorsión y la transformación de fase, afectan la respuesta magnética del material, lo que puede estar ligado con la influencia de la deformación de la estructura sobre el ordenamiento magnético de los espines. El dopaje con cobalto aunque genera una menor distorsión en la estructura que el lantano, mejora considerablemente la respuesta magnética del  $\text{BiFeO}_3$ , debido posiblemente a que la presencia del cobalto en algunos de los octaedros de la estructura perovskita hace que se vea afectado el ordenamiento de espines proveniente de los iones de hierro, haciendo que el material obtenga una respuesta ferromagnética, a temperatura ambiente. La sustitución de los iones del sitio B, afecta notablemente la respuesta magnética del material. Los resultados obtenidos del dopaje simultáneo nos llevan a concluir que el dopaje con grandes porcentajes de lantano afecta desfavorablemente la respuesta magnética, por tanto, ya que el lantano favorece el proceso de densificación podría doparse con menores porcentajes de lantano y dopar con cobalto para obtener una buena respuesta magnética. Los sistemas estudiados presentan comportamiento ferromagnético reflejado en las curvas de histéresis magnética obtenidas a temperatura ambiente.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecemos a la Universidad del Cauca por el apoyo brindado durante el desarrollo de esta investigación.

#### 6. REFERENCIAS

- [1]. Jia D-C, Xu J-H, Ke H, Wang W, Zhou Y. J. Eur. Ceram. Soc. 2009; 29 (14): 3099-3103.
- [2]. Singh H, Kumar A, Yadav KL. Mater. Sci. Eng. B. 2011; 176 (7): 540-547
- [3]. Kumar MM, Palkar VR, Srinivas K, Suryanarayana SV. Appl. Phys. Lett. 2000; 76 (19): 2764-2766.
- [4]. Pandey D, Singh A. Bull. Mater. Sci., 2009; 32 (1): 361-367.
- [5]. García Zaleta DS. Síntesis y caracterización de materiales multiferroicos:  $\text{BiFeO}_3$ , dopados con iones de tierras raras (Tesis), Instituto Politécnico Nacional, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Altamira, México, 2014.

- [6]. Rao DT, Karthik T, Srinivas A, Asthana S. *Solid State Commun.* 2012; 152 (23): 2071-2077.
- [7]. Bernardo M. S., Jardiel T., Peiteado M., Caballero A. C., Villegas M. *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 2010; 49 (1): 47-52.
- [8]. Korchagina SK, Ivanov SA, Proidakova VY, Rush SN, Rybakova LF, Sadovskaya NV. *Inorg. Mater.* 2009; 45 (5): 568-573.
- [9]. Shetty S, Palkar VR, Pinto R. *Pramana-J. Phys.* 2002; 58 (5): 1027-1030.
- [10]. Chen F, Zhang QF, Li JH, Qi JY, Lu CJ, Chen XM, Zhao Y. *Appl. Phys. Lett.* 2006; 89 (9): 092910.
- [11]. Chen C., Chen J, Yu S, Che L, Meng Z. *J. Cryst. Growth.* 2006; 291 (1): 135-139.
- [12]. Wang YP, Zhou L, Zhang MF, Chen XY, Liu J-M, Liu ZG. *Appl. Phys. Lett.* 2004; 84 (10): 1731-1733.
- [13]. Luo W, Wang D, Peng X, Wang F. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2009; 51 (1): 53-57.
- [14]. Mazumder R, Chakravarty D, Bhattacharyac D, Sen A. *Mater. Res. Bull.* 2009; 44 (3): 555-559.
- [15]. Caballero AC, Fernández JF, Moure C, Durán P. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1997; 17 (4): 513-523.
- [16]. Palkar V., Kunkaliya D., Malik, S. K., Bhattacharya, S., *Phys. Rev. B*, 2004; 69 (21):212102.
- [17]. Wang DH, Goh WC, Ning M, Ong CK. *Appl. Phys. Lett.* 2006; 88 (21):212907.
- [18]. Kharel P, Talebi S, Ramachandran B, Dixit A, Naik VM, Sahana MB, Sudakar C, Naik R, Rao MS, Lawes G. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2009; 21 (3):036001.
- [19]. Legorreta-García F, Hernández-Cruz LE, García-Delgado FJ, Bolarín-Miró AM, Sánchez de Jesús F. *Rev. LatinAm. Metal. Mat.*, 2012; 32 (1):12-20.
- [20]. Ianculescu A, Gheorghiu FP, Postolache P, Oprea O, Mitoseriu L. *J. Alloys Compd.*, 2010; 504 (2):420-426.
- [21]. Prado-Gonja J, Villafuerte-Castrejón ME, Fuentes L, Morán E. *Mater. Res. Bull.*, 2009; 44 (8):1734-1737.
- [22]. Prado-Gonjal J, Ávila D, Villafuerte-Castrejón ME, González-García F, Fuentes L, Gómez RW, Pérez-Mazariego JL, Marquina V, Morán E. *Solid State Sci.*, 2011; 13 (11):2030-2036.
- [23]. Puli VS, Kumar A, Panwar N, Panwar IC, Katiyar RS, *J. Alloys Compd.*, 2011; 509 (32):8223-8227.
- [24]. Sen K, Singh K, Gautam A, Singh M. *Ceram. Int.*, 2012; 38 (1):243-249.
- [25]. Cullity, B. D. *Elements of x-ray diffraction.* Massachusetts: Addison Wesley Publishing Company, 1978: p. 340.
- [26]. Chen Z, Hu J, Lu Z, He X. *Ceram. Int.* 2011; 37 (7): 2359-2364.
- [27]. Munévar J, *Síntese e Caracterização do sistema BiFeO3 dopado com terras raras (La, Gd) (Tesis Inédita)*, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 2009.
- [28]. Dinesh Varshney D, Sharma P, Satapathy S, Gupta PK. *J. Alloys Compd.*, 2014; 584:232-239.
- [29]. Qing-Hui J, Ce-Wen N, Zhi-Jian S. *J. Am. Ceram. Soc.* 2006; 89 (7): 2123-2127.
- [30]. Zaleskii AV, Frolov AA, Khimich TA, Bush AA. *Phys. Solid State*, 2003; 45 (1):141-145.
- [31]. Chen J, Yu R, Li L, Sun C, Zhang T, Chen H, Xing X. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008; 2008 (23): 3655-3660.
- [32]. Yuan GL, Baba-Kishi KZ, Liu JM, Siu Wing O, Wang YP, Liu ZG. *J. Am. Ceram. Soc.* 2006; 89 (10):3136-3139.
- [33]. Rojas-George G, Concha-Balderrama A, Silva J, Fuentes L, Reyes-Rojas A. *Ceram. Int.*, 2015; 41(7):9140-9145.
- [34]. Wang Y, Xu G, Yang L, Ren Z, Wei X, Weng W, Du P, Shen G, Han G. *Mater. Lett.*, 2008; 62 (23):3806-3808.
- [35]. Tanchete T. *Síntese e caracterização de perovskites do sistema BiFeO3 (Tesis)*, Universidade de Trás-os-Montes e Alto-Douro, Brasil, 2007.
- [36]. Priyadharsini P; Pradeep A; Sathyamoorthy B; Chandrasekaran G. *J. Phys. Chem. Solids*, 2014; 75 (7):797-802.
- [37]. Jia D-C, Xu J-H, Ke H, Wang W, Zhou Y. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009; 29 (14):3099-3103.
- [38]. Dormann JL, Nogues M. *J. Phys.: Condens. Matter*, 1990; 2 (5):1223-1238.
- [39]. Khomchenko VA, Shvartsman VV, Borisov P, Kleemann W, Kiselev DA, Bdikin IK, Vieira JM, Kholkin AL. *Acta Mater.*, 2009; 57 (17):5137-5145.
- [40]. Varshney D, Kumar A, Verma K. *J. Alloys Compd.*, 2011; 509 (33):8421-8426.
- [41]. Rodrigues HO, Pires Junior GFM, Almeida JS, Sancho EO, Ferreira AC, Silva MAS, Sombra ASB. *J. Phys. Chem. Solids*, 2010; 71 (9):1329-1336.
- [42]. Mishra RK, Pradhan DK, Choudhary RNP, Banerjee A. *J. Magn. Mater.*, 2008; 320 (21):2602-2607.
- [43]. Lotey GS, Verma NK. *J. Nanopart. Res.*, 2012; 14

- (3):3-11.
- [44]. Mishra RK, Pradhan DK, Choudhary RN, Banerjee A. J. Phys.:Condens. Matter., 2008; 20 (4):04521823.
  - [45]. Sen K, Thakur S, Singh K, Gautam A, Singh M. Mater. Lett., 2011; 65 (12):1963–1965.
  - [46]. Yan F, Zhu TJ, Lai MO, Lu L. Scripta Mater., 2010; 63 (7):780-783.
  - [47]. Zhang X, Sui Y, Wang X, Wang Y, Wang Z. J. Alloys Compd., 2010; 507 (1):157-161.
  - [48]. Zhang S-T, Zhang Y, Lu M-H, Du C-L, Chen Y-F, Liu Z-G, Zhu Y-Y, Ming N-B, Pan XQ. Appl. Phys. Lett., 2006; 88 (16):162901.
  - [49]. Jun Y-K, Hong S-H., Solid State Commun., 2007; 144 (7-8):329-333.
  - [50]. Lawita P, Siriprapa P, Watcharapasorn A, Jiansirisomboon S, Ceram. Int., 2013; 39 (S1): S253–S256.
  - [51]. Xiangyu M, Wei W, Xiaobing C, Yalin L. Appl. Phys. Lett., 2009; 95 (8):082901.
  - [52]. Snedden A, Hervoches CH, Lightfoot P. Phys. Rev. B: Condens. Matter., 2003; 67 (9):092102.
  - [53]. Wang CH, Liu ZF, Yu L, Tian ZM, Yuan SL. Mater. Sci. Eng., B, 2011; 176 (15):1243–1246.