

Nanopartículas ferromagnéticas de BiFeO₃ sintetizadas por el método sonoquímico asistido

R. L Palomino-Resendiz¹

¹ Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5, C.P. 42184, Pachuca de Soto, Hidalgo, roberto_palomino@uaeh.edu.mx

Resumen

En este trabajo se reporta la síntesis de nanopartículas de ferrita de bismuto (BiFeO₃) con comportamiento ferromagnético, mediante un método novedoso denominado sonoquímica asistida con tratamiento térmico, se llevó a cabo el análisis del efecto del método de síntesis sobre la estructura cristalina, el tamaño y morfología de las partículas, así como de las propiedades magnéticas. Los polvos obtenidos de la síntesis se trataron térmicamente en un rango de temperatura desde 250 hasta 450 °C. El análisis mediante difracción de rayos X, (DRX) mostró que el polvo obtenido por sonicación presenta una fase amorfa, la cual cristaliza y se reduce a Bi metálico, es calentado hasta 250 °C, adicionalmente se identifica también Bi₂O₃ y γ -Fe₂O₃. Al aumentar la temperatura a 350°C cristaliza una fase de Bi₂₅FeO₂₅, debido al exceso de la especie de Bi. Finalmente, a 450 °C se obtiene una fase simple (98%) de BiFeO₃, que presenta un comportamiento ferromagnético con un valor de magnetización de 1.75 emu/g, confirmado por magnetometría de muestra vibrante. La morfología de los polvos está compuesta de aglomerados de partículas cuasiesféricas, con tamaños de partícula promedio de 70 nm, determinado mediante microscopía electrónica de barrido.

Palabras clave— Química verde, Síntesis sonoquímica, Nanopartículas ferromagnéticas, BiFeO₃.

I. INTRODUCCIÓN

En años recientes, los materiales con comportamiento multiferroico han sido objeto de gran interés debido a sus propiedades únicas, debido a que presentan al menos dos ordenamientos “ferro”, tales como ferromagnetismo y ferroelectricidad [1]. El acoplamiento de estos dos ordenamientos es conocido como efecto magnetoeléctrico, el cual dota a este material de un gran potencial para ser utilizado en aplicaciones a temperatura ambiente, tales como dispositivos de almacenamiento digital y sensores [2]. Existen una variedad de compuestos tipo perovskita en la naturaleza, entre los cuales, el compuesto conocido como ferrita de bismuto (BiFeO₃) posee propiedades únicas ya que muestra (anti) ferromagnetismo y ferroelectricidad simultáneamente a temperatura ambiente [3]. La BiFeO₃ tiene una estructura tipo perovskita romboédricamente distorsionada que pertenece al grupo espacial *R3c* [4], con parámetros de red de $a = 3,96 \text{ \AA}$ y $\alpha = 89.3 \text{ \AA}$ [5]. La BiFeO₃ posee simultáneamente un comportamiento antiferromagnético por debajo de la temperatura de Néel ($T_N \sim 370 \text{ °C}$) y propiedades ferroeléctricas por debajo de la temperatura de Curie ($T_c \sim 830 \text{ °C}$) [6]. La ferroelectricidad se debe a los pares únicos de electrones $6s^2$ del Bi³⁺ y el ordenamiento magnético se debe a los iones Fe³⁺ con orbitales 3d de la estructura. En la ferrita de bismuto los espines vecinos del Fe³⁺ están alineados antiparalelamente, dando lugar al antiferromagnetismo tipo G, con una estructura modulada del cicloide del spin con una longitud de onda de $\lambda=64 \text{ nm}$. Esta estructura de cicloide del spin no permite una magnetización neta así como también de un efecto magnetoeléctrico lineal [7]. La ferrita de bismuto se ha obtenido mediante otros métodos de síntesis, tales como: co-precipitación [8], mecanosíntesis [9], entre otros. Entre los denominados métodos de síntesis de química verde, el método sonoquímico, presenta una alternativa de gran potencial (eficiente, flexible, de mayor control, los tiempos de reacción son menores, además de ser amigable con el medio ambiente

ya que se utilizan precursores y solventes de baja toxicidad). En el cual las moléculas experimentan reacciones químicas generadas por la irradiación de ultrasonido en un intervalo de 20 kHz. Donde, la interacción entre las ondas mecánicas y las burbujas generadas en el medio induce el fenómeno denominado cavitación acústica (formación, crecimiento y colapso violento de burbujas en un medio líquido), el cual crea puntos focalizados conocidos como HOTSPOTS, que generan condiciones de temperatura y presión extremas (5000 K, 1800 kPa), lo que produce radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$) debido a la disociación de moléculas de agua mediante sonólisis [10]-[11]-[12].

En este trabajo se presenta la síntesis de nanopartículas de ferrita de bismuto, obtenidas mediante el método de sonoquímica asistida. Además, se discute su efecto sobre la estructura cristalina, la morfología y las propiedades magnéticas.

II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La síntesis por sonoquímica de nanopartículas de BiFeO₃ fue realizada usando como precursores cantidades estequiométricas de acetato de hierro (II) (Fe 29.5% min Alfa Aesar) y nitrato de bismuto (98% de pureza Reasol), los cuales fueron disueltos por agitación mecánica durante una hora en una solución compuesta por dietilenglicol (99% Alfa Aesar) y agua desionizada (10% v/v). Posteriormente la solución fue sometida a irradiación de ultrasonido durante 3 horas con una potencia de sonicación de 120 W, con el dispositivo Ultrasonic Homogenizer 300VT a 20 kHz, equipado con una punta de titanio sólido de 9.5mm. El polvo obtenido del proceso de síntesis fue lavado por suspensión en etanol y centrifugados a 12000 rpm durante 15 minutos y secado a 80 °C en aire. El polvo denominado “tal como se obtuvo” del proceso de síntesis fue tratado térmicamente en un rango de temperatura de 250 a 450 °C. Mediante un difractor INEL Equinox 2000 con radiación de Co K_{α1} ($\lambda=1.7890100 \text{ \AA}$) se realizó el

análisis de estructura cristalina en un intervalo de 20-80° (2θ) con un tamaño de paso de 0.02. Mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) usando un equipo JEOL-100-CX II operado a 5.0 kV se determinó la morfología y tamaño de partícula. El estudio de las propiedades magnéticas fue realizado a temperatura ambiente usando un magnetómetro de muestra vibrante marca Microsense EV7 (VSM) aplicando ciclos de histéresis con un campo aplicado de ±18 kOe.

III. RESULTADOS Y DISCUSIONES

A. Análisis de estructura cristalina

Se presentan en la Fig. 1 los difractogramas obtenidos del análisis de estructura cristalina mediante difracción de Rayos X. En el difractograma correspondiente al polvo tal como fue obtenido del proceso de sonoquímica, puede ser observado un pico ancho asociado a fases no cristalinas (amorfo). El proceso de síntesis por sonoquímica puede representarse de la siguiente manera: las sales metálicas se disuelven completamente en el solvente, generando la hidrólisis de los iones Bi^{3+} y Fe^{2+} , posteriormente durante la irradiación con ultrasonido, es generado el súper oxidante H_2O_2 por la sonólisis de las moléculas de agua, el cual reacciona con los iones de Bi^{3+} y Fe^{2+} . Por lo tanto, el polvo obtenido por sonoquímica, es una mezcla de compuestos amorfos de Bi^{3+} y Fe^{3+} identificados por análisis DRX como $\text{Bi}(\text{OH})_3$ y Fe_3O_4 . Esto indica que por el método por sonoquímica no es posible sintetizar la ferrita de bismuto, por lo tanto, se requiere de un tratamiento térmico. En la misma Fig. 1 se presentan los difractogramas de los polvos tratados térmicamente. En el polvo calcinado a 250 °C, se identificaron los picos correspondientes a una fase de Bi^0 junto con una fase de Bi_2O_3 , la presencia de esta fase es debida a la oxidación del compuesto amorfo de Bi presente en el polvo obtenido del proceso de sonoquímica. Adicionalmente se identifica un pico ubicado a 35.28° (2θ) correspondiente a la formación de la fase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, esta fase es formada por la lenta oxidación de la magnetita amorfa obtenida del proceso de síntesis. Al aumentar la temperatura a 350 °C, puede observarse que la fase Bi_2O_3 se conserva, pero ha sufrido una transformación de estructura cristalina que va de tetragonal a monoclinica, esto debido a que los picos corresponden a la fase Bi_2O_3 , esto es atribuido al efecto del incremento de la temperatura del tratamiento térmico. Por otro lado, el pico correspondiente a la fase de Bi^0 ha desaparecido por completo debido a que sufre una oxidación hacia Bi^{3+} . Se observa también que el pico ubicado en 35.28° de 2θ perteneciente a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ presenta un aumento en su intensidad. Debido a que la temperatura del tratamiento térmico es >300 °C lo que promueve su mayor grado de cristalización. Adicionalmente, se identifican picos correspondientes a la fase $\text{Bi}_{24}\text{Fe}_2\text{O}_{39}$ [13] la formación de esta fase se atribuye al hecho de que el polvo obtenido del tratamiento térmico a 350 °C tiene una deficiencia de Fe y está enriquecido de Bi. Finalmente, a 450 °C (Fig. 1), la reacción entre las fases de Bi_2O_3 y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, así como a la descomposición de $\text{Bi}_{24}\text{Fe}_2\text{O}_{39}$ por medio del tratamiento térmico, induce la formación y cristalización de una fase

simple de BiFeO_3 junto con una pequeña cantidad de Bi_2O_3 sin reaccionar, de acuerdo con la ecuación:



Además, se observa un ensanchamiento de los picos identificados como BiFeO_3 , que está asociado con el tamaño nanométrico de las partículas.

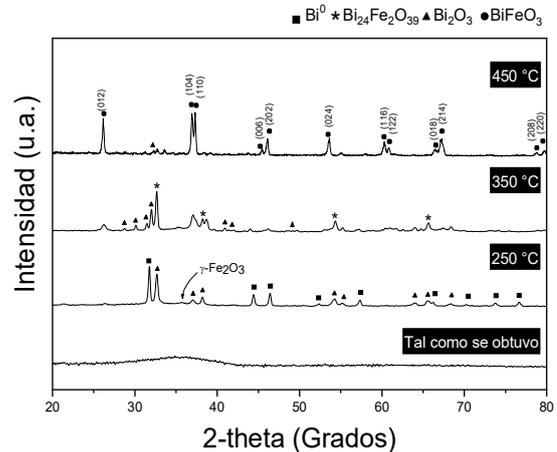


Fig. 1. Difractogramas del polvo tal como se obtuvo del proceso sonoquímico y los correspondientes a los polvos tratados térmicamente en un rango de temperatura de 250 a 450 °C.

B. Análisis de morfología y tamaño de partícula

La Fig. 2 muestra la micrografía del análisis cualitativo del tamaño de partícula y la morfología obtenida por SEM, que corresponde al polvo de BiFeO_3 obtenido del tratamiento térmico a 450 °C, en la cual se observa que la composición está formada por aglomerados de nanopartículas con forma cuasi-esférica con una distribución de tamaño promedio de 70 nm. Esto confirma que incluso con un aumento en el tamaño de partícula debido a la aplicación del tratamiento térmico, las partículas obtenidas tienen un tamaño de cristal menor a 64 nm, el cual frustra el orden antiferromagnético tipo G típico de BiFeO_3 que contribuye a la mejora de las propiedades magnéticas del material.

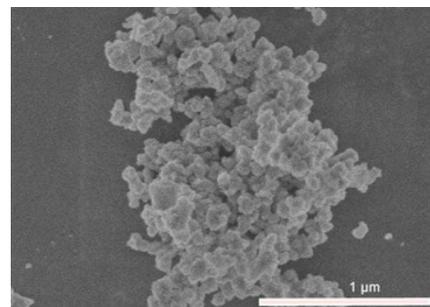


Fig. 2. Micrografía SEM del polvo tratado térmicamente a 450 °C.

C. Propiedades magnéticas

En la Fig. 3 se presentan los ciclos de histéresis correspondientes al polvo obtenido del proceso de síntesis y a los obtenidos del posterior tratamiento térmico en un rango de

20 a 450 °C, se observa en el perteneciente al obtenido del tratamiento térmico un valor de magnetización específica muy pequeño (0,20 emu/g a ± 18 kOe), la pendiente positiva está asociada a un comportamiento a la contribución de la fase de magnetita amorfa presente en el polvo. La misma Fig. 3 presenta los ciclos de histéresis de los polvos calcinados a 250 y 350 °C, el polvo obtenido a 250 °C, muestra una magnetización específica de 0.15 emu/g a ± 18 kOe, el pequeño valor de la magnetización se debe a que el polvo contiene Bi_2O_3 y Bi^0 como fases mayoritarias junto con la fase aún en formación de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. En el ciclo de histéresis perteneciente al polvo tratado térmicamente a 350 °C muestra un aumento significativo de la magnetización específica (3.11 emu/g a ± 18 kOe), esto se debe a la contribución de la fase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, cristalizada por encima de 300 °C. Finalmente se presenta el ciclo de histéresis M(H) del polvo obtenido del tratamiento térmico a 450 °C, correspondiente al polvo que contiene BiFeO_3 , se observa un valor de magnetización específica de (1.75 emu/g a ± 18 kOe), lo que confirma que debido a que el tamaño del cristalito es inferior a 64 nm, el cicloide del espín magnético se frustra, como consecuencia hay una modificación arreglo antiferromagnético típico de la ferrita de bismuto hacia un comportamiento ferromagnético. Sin embargo, aunque es bien sabido que el efecto del tamaño nanométrico del cristalito contribuye a la mejora del comportamiento ferromagnético del material, otro factor que tiene un efecto en el ordenamiento ferromagnético, son las vacancias de oxígeno generadas en el proceso de síntesis, que induce una mayor fortaleza de la interacción de superintercambio entre iones Fe^{3+} vecinos, asociada con la interacción ferromagnética [1].

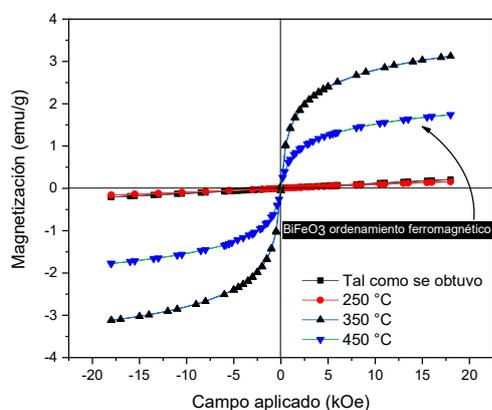


Fig. 3. Ciclos de histéresis M(H) del polvo tal como se obtuvo del proceso sonoquímico y de los tratados térmicamente en un rango de 250 a 450 °C.

IV. CONCLUSIONES

Se sintetizaron nanopartículas de BiFeO_3 de una mezcla de nitrato de bismuto y acetato de hierro disueltos en una solución de polioliol y posteriormente irradiada con ultrasonido durante 3 horas a 120 W de potencia de sonicación, los polvos obtenidos del proceso de síntesis sonoquímico fue una mezcla de fases amorfas de $\text{Bi}(\text{OH})_3$ y Fe_3O_4 , que sufre una transformación a 250 °C en Bi^0 por la reducción del ion Bi^{3+} , junto con Bi_2O_3 , la oxidación de la

especie Fe^{2+} a Fe^{3+} induce la formación de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, cuando la temperatura aumenta a 350 °C, el polvo obtenido contiene Bi_2O_3 y una fase intermedia $\text{Bi}_{24}\text{Fe}_2\text{O}_{39}$. Al incrementar la temperatura a 450 °C es posible obtener BiFeO_3 de fase simple, esta temperatura es menor que la reportada por otros métodos de síntesis (650-800 °C). En el análisis de propiedades magnéticas la ferrita de bismuto obtenida presenta una magnetización de saturación de 1.75 emu/g, debido al tamaño nanométrico de cristalito obtenido, asociado al tamaño promedio de partícula (70 nm), el cual frustra el cicloide del espín con una longitud de onda de 64 nm, lo que confirma que las partículas obtenidas tienen un orden ferromagnético. Se concluye mediante los resultados discutidos que el método de síntesis por sonoquímica tiene un gran potencial en la obtención de cerámicos en condición de nanopartícula, ya que el material sintetizado, exhibe notables propiedades fisicoquímicas. Además de considerarse un proceso de mayor control y flexible, además de ser amigable con el medio ambiente debido a que se utilizan precursores de baja toxicidad.

REFERENCIAS

- [1] M. S. Bernardo. "Synthesis, microstructure and properties of BiFeO_3 -based multiferroic materials: A review". *Bol. Soc. Española Cerámica Vidr.*, vol. 53(1), pp. 1-14, 2014.
- [2] M. C. Li, J. Driscoll, L. H. Liu, and L.C. Zhao, "The phase transition and phase stability of magnetoelectric BiFeO_3 ", *Mater Sci Eng.*, vol. 438-440, pp. 46-349, 2006.
- [3] J. Wu, Z. Fan, D. Xiao, J. Zhu, and J. Wang, "Multiferroic bismuth ferrite-based materials for multifunctional applications: Ceramics bulks, thin films and nanostructures.", *Prog. Mater. Sci.*, vol. 84, pp. 335-402, 2016.
- [4] F. Pedro-García, F. Sánchez-De Jesús, C. A. Cortés-Escobedo, A. Barba-Pingarrón, and A. M. Bolarín-Miró, "Mechanically assisted synthesis of multiferroic BiFeO_3 : Effect of synthesis parameters," *J. Alloys and Comp.*, vol. 711, pp. 77-84, 2017.
- [5] R. Safi and H. Shokrollahi, "Physics, chemistry and synthesis methods of nanostructured bismuth ferrite (BiFeO_3), as a ferroelectric-magnetic material," *Prog. Solid. State Chem.*, vol. 40, pp. 6-15, 2012.
- [6] J. De-Chang, X. Jia-Huan, K. Hua, W. Wen, and Z. YU, "Structure and multiferroic properties of BiFeO_3 ," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, pp. 3099-3101, 2009.
- [7] D. Dutta, O. Jayakumar, A. Tyagi, K. Gijira, C. Piali, and G. Sharma, "Effect of doping on the morphology and multiferroic properties of BiFeO_3 nanorods," *Nanoscale*, vol. 2, pp. 1149-1154, 2010.
- [8] V. Kothai and R. Ranjar, "Synthesis of BiFeO_3 by carbonate precipitation", *Bull. Mater. Sci.*, vol. 35(2), pp. 157-161, 2012.
- [9] V. F. Freitas, H. L. C. Grande and, S. N de Medeiros, "Structural, microstructural, and magnetic investigations in high-energy ball milled BiFeO_3 and $\text{Bi}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{FeO}_3$ powders", *J. Alloys Comp.*, vol. 461, pp. 48-52, 2008.
- [10] K. S. Suslick, Y. Didenko, M. M. Fang, T. Hyeon, K. J. Kolbeck, W. B. McNamara III, M. M. Mdeleleni, and M. Wong, "Acoustic cavitation and its consequences," *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1999.
- [11] L. Cabrera, S. Gutierrez, P. Herrasti, and D. Reyman, "Sonochemical synthesis of magnetite," *Phys. Procedia.*, vol. 3, pp. 89-94, 2010.
- [12] R.L. Palomino, A.M. Bolarín Miró, F.N. Tenorio, F. Sánchez De Jesús, and C.A Cortés Escobedo, "Sonochemical assisted synthesis of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ nanoparticles", *Ultrason. Sonochem.*, vol. 29, pp. 470-475, 2016.
- [13] X. H. Zhu, E. Defay, Y. Lee, B. André, M. Aid, J. L. Zhu, D. Q. Xiao, and J. G. Zhu, "High permittivity $\text{Bi}_{24}\text{Fe}_2\text{O}_{39}$ thin films prepared by a low temperature process", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, pp. 232-903, 2010.