

# SÍNTESIS MECANOQUÍMICA Y CARACTERIZACIÓN DE BiFeO<sub>3</sub> NANOCRISTALINO

Adrián A. Cristóbal y Pablo M. Botta

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), CONICET-UNMDP, J.B. Justo 4302 - B7608FDQ - Mar del Plata, Argentina.

[acristobal@fi.mdp.edu.ar](mailto:acristobal@fi.mdp.edu.ar)

## Introducción

Los denominados materiales multiferroicos son sólidos en los que existe un acoplamiento entre los parámetros de orden magnético y eléctrico. Esta característica permite utilizar un campo eléctrico (magnético) para controlar el ordenamiento magnético (eléctrico) en un material, lo que resulta de gran interés en aplicaciones tecnológicas, en especial en la industria de almacenamiento de datos [1-2]. Además del evidente interés práctico, estos materiales han despertado un fuerte interés académico ya que la coexistencia de ferroelectricidad y ferromagnetismo en un material monofásico ocurre en muy pocos casos. El óxido mixto BiFeO<sub>3</sub> es particularmente interesante porque presenta altas temperaturas de Curie (1100 K) y de Néel (643 K). Sin embargo, la preparación del sólido policristalino puro presenta serias dificultades debido al estrecho rango de temperaturas donde es estable y la presencia de fases secundarias de estequiometría variada [3].

Un método de síntesis que se presenta como apropiado para estos materiales es la utilización de la activación mecanoquímica en molinos de alta energía. Mediante este tratamiento se generan sólidos con un alto contenido energético modificando de este modo la reactividad de dichos sistemas [4-6]. Una variación interesante del método mecanoquímico desarrollada por McCormick et al [7], permite obtener polvos nanométricos de óxidos simples por reacción entre una sal metálica (ácido de Lewis) y una base adecuada, generando como subproducto una sal soluble en agua, la cual puede ser fácilmente eliminada. En este trabajo se presenta una adaptación de dicho método, aplicándolo a la síntesis de un óxido mixto. Esta vía de síntesis resulta muy atractiva además por la posibilidad de obtener nanopartículas de estos materiales multiferroicos, cuyo tamaño podría ser controlado por las condiciones experimentales utilizadas.

## Experimental

Todos los reactivos empleados en la síntesis (BiCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, y NaOH) son de origen comercial. Las activaciones se realizaron en un molino de alta energía Fritsch Pulverisette 7, con recipientes y medios moledores de carburo de tungsteno, en atmósfera de aire, a 1500 rpm y con una relación de masas de medios moledores a muestra de 22. La mezcla de reactivos se activó entre 1 y 12 horas. Las muestras obtenidas se denominaron BFO<sub>x</sub>, siendo x el tiempo de activación en horas. Se realizaron tratamientos térmicos en atmósfera de aire durante una hora a 400, 500, 600 y 700 °C (muestras BFO<sub>x</sub>-y, donde y es la temperatura utilizada). Posteriormente a la calcinación las muestras se lavaron con agua destilada para eliminar el NaCl, el cual es subproducto de la reacción química (ec.1), y luego se secaron a 60°C.

Las muestras se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), espectroscopia Raman, análisis térmico diferencial (DTA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

## Resultados y discusión

Mediante la caracterización por DRX (fig.1) es posible observar cómo a medida que los tiempos de activación se incrementan los picos correspondientes a la fase  $\text{BiFeO}_3$  crecen. También se observan picos no deseados de la fase secundaria  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  y picos correspondientes al  $\text{NaCl}$ , de acuerdo a la reacción (ec. 1).



La figura 1 muestra también que no existe una diferencia marcada entre los difractogramas obtenidos para los diferentes tiempos de activación.

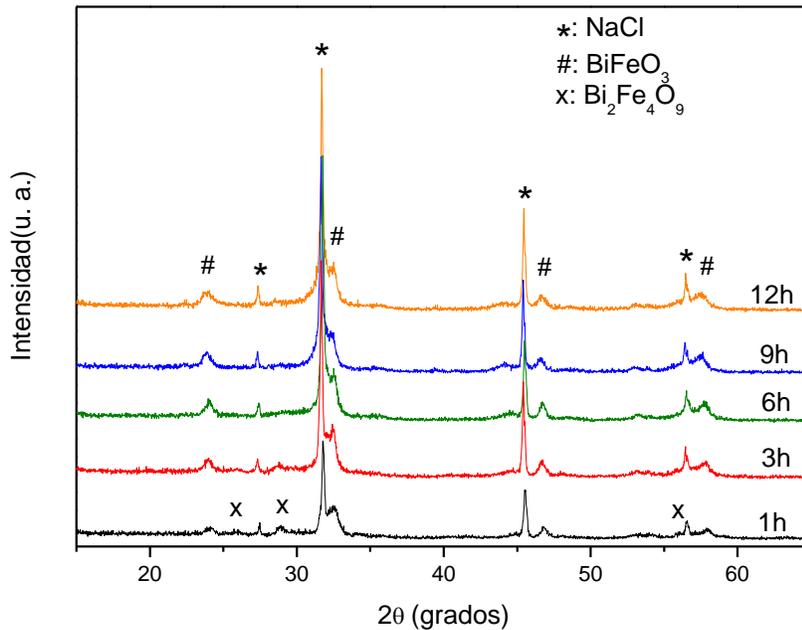


Figura 1: DRX de las muestras activadas para distintos tiempos

En la figura 2 se observan los difractogramas de las muestras activadas, calcinadas a  $600^\circ\text{C}$  y lavadas. Para tiempos de activación inferiores a 9 h se puede observar la presencia de pequeñas cantidades de fases secundarias como  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  y  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ , las cuales no se evidencian para los tiempos de 9 y 12 h.

El tamaño de cristalito (calculado con la ecuación de Scherrer) para las muestras BFOx-600 es de aproximadamente 30 nm para todos los tiempos de activación. El valor nanométrico obtenido es consecuencia del método de síntesis utilizado, el cual produce la continua formación y ruptura de los nuevos cristales generados por la reacción.

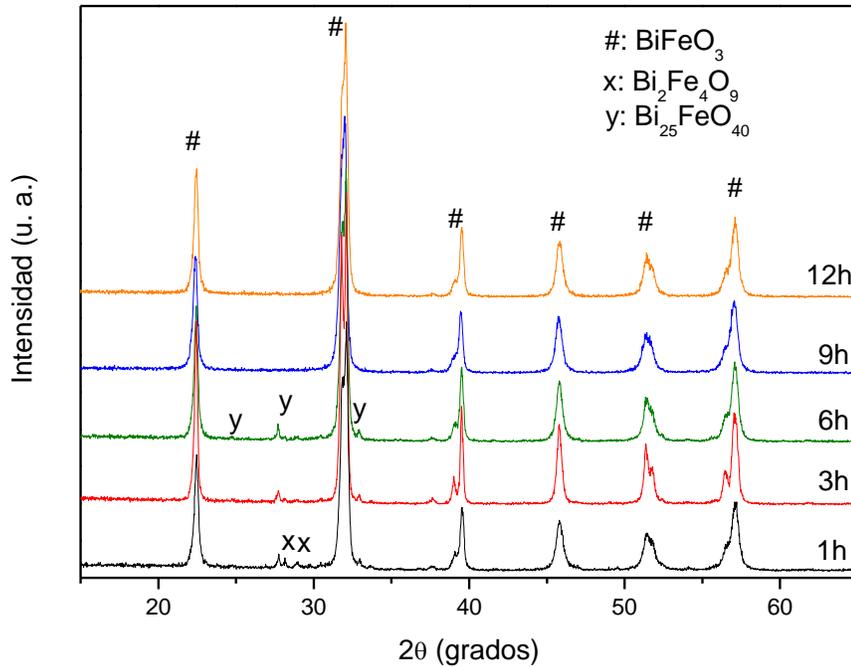


Figura 2: DRX de las muestras BFOx calcinadas a 600°C y lavadas.

En el análisis de ATD para la muestra BFO9-600 se observó un ancho pico endotérmico, el cual corresponde a la transición ferroeléctrica, característica del BiFeO<sub>3</sub>. [8,9]. Por DSC fue posible observar un cambio de pendiente en entre 360°C y 380°C que puede asignarse a la transición de Néel [10].

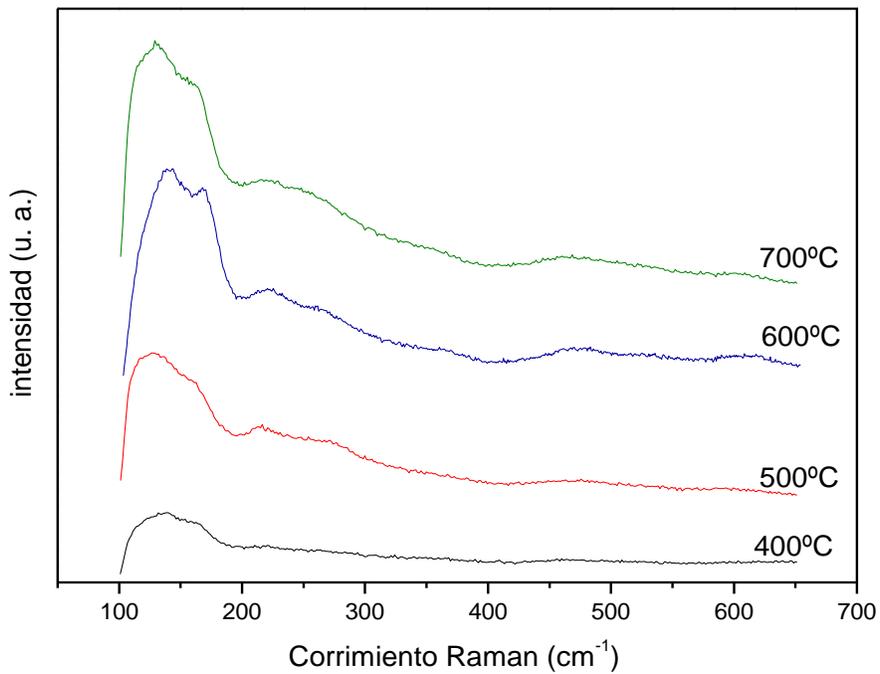


Figura 3: Espectros Raman de las muestras BFO9 calcinadas y lavadas.

En la figura 3 se presentan los espectros Raman de las muestras BFO9 calcinadas a distintas temperaturas y posteriormente lavadas. Aquí es posible observar que en la muestra BFO9-600 todos los picos correspondientes a la fase  $\text{BiFeO}_3$  se hacen visibles [11], indicando una mejor cristalización de la fase con la temperatura de calcinación.

### Conclusiones

Mediante la activación mecanoquímica de los reactivos  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , y  $\text{NaOH}$  fue posible obtener el material  $\text{BiFeO}_3$  nanocristalino y libre de impurezas. La reacción en estado sólido se completó luego de 9 h de tratamiento mecánico y una posterior calcinación a  $600^\circ\text{C}$ . El análisis térmico evidenció las transiciones eléctrica y magnética, características de este material multiferroico.

### Referencias

1. D.I. Khomskii, J. Magn. Magn. Mater. 306 (2006) 1-8.
2. C.N.R. Rao et al., J. Mater. Chem. 17 (2007) 4931-4938.
3. M.M. Kumar et al., Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 2764-2766.
4. K. Tkáčová: "Mechanical activation of minerals". Elsevier, Amsterdam, 1989.
5. C. Suryanarayana et al. Mater. Sci. Eng. A 304-306 (2001) 151-158.
6. L. Takacs et al., Prog. Mater. Sci. 47 (2002) 355-414.
7. P.G. McCormick et al., Adv. Mater. 13 (2001) 1008-1010.
8. G.A. Smolenskii, I. Chupis, Sov. Phys. Usp. 25 (1982) 475-493.
9. M.I. Danilkevitch, I.I. Makoed, Phys. Status Solidi 222 (2000) 541-551.
10. Haibo Zhang, Koji Kajiyoshi, J. Am. Soc. 93 (2010) 3842-3849
11. I. Safraniak et. al., J. Eur. Cer. Soc. 27 (2007) 4399-4402.