

EFFECTO DE Nd³⁺ SOBRE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y DIELECTRICAS DE Bi_{0.8}Y₃Fe₅O₁₂

E. Baños-López^{1,*}, A. M. Bolarín-Miró¹, F. Sánchez-De Jesús¹, C.A. Cortés-Escobedo², L. E. Hernández-Cruz¹, J. M. Martínez-Vázquez³

¹Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales. Carretera Pachuca-Tulancingo, Km 4.5 s/n, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México., C.P. 42184. esperanza_banoslo@hotmail.com, anabolarín@msn.com, fsanchez@uaeh.edu.mx, esperanza.hernandez@gmail.com

²Centro de Investigación e Innovación Tecnológica del IPN, Distrito Federal 02250, México. claudia.alicia.cortes@gmail.com

³Universidad Politécnica de Juventino Rosas. Hidalgo 102, Comunidad de Valencia, Juventino Rosas, Guanajuato. jmartinez_ptc@upjr.edu.mx

**Autor de correspondencia: esperanza_banoslo@hotmail.com*

RESUMEN

La ferrita de hierro-ytrio Y₃Fe₅O₁₂ (YIG) es un cerámico ferrimagnético con una magnetización de saturación alrededor de 26 emu/g, cuyas propiedades la hacen útil en aplicaciones de microondas. El YIG presenta bajas pérdidas dieléctricas (tan δ) y alta permitividad relativa o constante dieléctrica (ε_r). La introducción de Bi³⁺ en el YIG modifica las propiedades magnéticas y disminuye la temperatura de sinterización, mientras que la incorporación de Nd³⁺ incrementa la temperatura de Curie y tan δ, siendo interesante el estudio del efecto combinado de la doble sustitución. En este trabajo se prepararon mezclas estequiométricas de polvos de Y₂O₃, Nd₂O₃, Bi₂O₃ y Fe₂O₃ para obtener Nd_xBi_{0.8}Y_{2.2-x}Fe₅O₁₂ (0 ≤ x ≤ 1.5, Δx=0.3); se evaluó el efecto del dopaje sobre las propiedades magnéticas y dieléctricas. La síntesis se realizó mediante molienda de alta energía, los polvos resultantes fueron compactados uniaxialmente, aplicando 900 MPa y sinterizados hasta 900°C durante 6 horas. Mediante Difracción de rayos X (DRX) se confirmó la introducción de iones de Bi³⁺ y Nd³⁺ en la estructura cristalina para x ≤ 1.2, y para mayores niveles de sustitución, se formó YFeO₃. Los resultados de magnetometría de muestra vibrante (MMV) muestran disminución en los valores de magnetización de saturación (M_s) y coercitividad (H_c); hasta ~23 emu/g y 33 Oe respectivamente. Adicionalmente, en el intervalo de frecuencias de 50 Hz hasta 5 MHz, los valores de permitividad relativa (ε_r) van cambiando de 33.5 a 1.4 con pérdidas dieléctricas (tan δ) en el rango 0.9-0.003, presentando disminución conforme incrementa la frecuencia.

Palabras Clave: YIG dopado, Propiedades dieléctricas, Mecanosíntesis, Propiedades magnéticas.

1. INTRODUCCIÓN

La ferrita de hierro-ytrio con estructura cristalina tipo granate {Y₃³⁺}^c[Fe₂³⁺]^a(Fe₃³⁺)^dO₁₂ o YIG, grupo espacial Ia3d O_h¹⁰ y red cúbica centrada en el cuerpo, es constituido por ocho fórmulas unidad, presenta pequeñas pérdidas dieléctricas (tan δ ~10⁻⁴), por ello es utilizado en aplicaciones de dispositivos de comunicación que trabajan en frecuencias de 1-10 GHz. Por otra parte, la introducción de Bi³⁺ en el YIG disminuye la temperatura de sinterización, M_s y presenta relajación ferroeléctrica a temperatura ambiente. A su vez la sustitución de iones

Y^{3+} por iones Nd^{3+} provoca distorsión en la estructura, incrementa la temperatura de Curie, M_s y $\tan \delta$ pero disminuye ϵ_r (es una medida de la energía almacenada). En este trabajo se realizó una doble sustitución, fijando la concentración de Bi^{3+} con $x=0.8$ ($Bi_{0.8}Nd_xFe_5O_{12}$), variando la concentración de Nd^{3+} ($0 \leq x \leq 1.5$, $\Delta x=0.3$), para estudiar su efecto sobre las propiedades magnéticas y dieléctricas. Diversos autores han sintetizado y dopado YIG, tal es el caso de Mergen, et al., [1], sintetizaron $Y_3Fe_5O_{12}$ mediante molienda de alta energía y tratamiento térmico a $1425^\circ C$ por 10h, reportan valores de ϵ a $25^\circ C$ de 125 a 10 kHz, $\tan \delta$ de 0.5 y 0.7 a 10 kHz y 1 MHz respectivamente. Por otra parte, Zhao, et al., [2], sintetizaron YIG a $1200^\circ C$ después compactaron y calcinaron a $1340^\circ C$, midieron propiedades dieléctricas a $30^\circ C$, obtuvieron valores de ϵ_r de 400 y 150 a frecuencias de 10 kHz y 1 MHz respectivamente. Del mismo modo Wu, et al., [3], sintetizaron $Y_3Fe_5O_{12}$ a $1200^\circ C$ durante 3 h, compactaron y calcinaron a $1350^\circ C$ durante 3 h. Evaluaron sus propiedades dieléctricas a $30^\circ C$ a 1 KHz, obtienen valores de ϵ_r de 500. En el mismo sentido Duran, et al., [4], sintetizaron $Y_2BiFe_5O_{12}$ por sol gel a $1400^\circ C$ durante 4h, obtuvieron partículas con parámetro de red (a) de 1.24568 nm, $M_s=27.1$ emu/g, $\epsilon_r = 1.92$ y $\tan \delta = 0.17$ for 1 kHz. Con la finalidad de sintetizar nuevos materiales para fabricar dispositivos que trabajen en frecuencias de microondas y considerando que mediante mecanosíntesis asistida con tratamiento térmico es posible obtener partículas de tamaño pequeño con la consecuente modificación de sus propiedades, adicionalmente disminuye la energía de activación y con ello se reduce la temperatura de tratamiento [5], en este trabajo se analizó el efecto de la doble sustitución de iones de Bi^{3+} (fija con $x=0.8$) y Nd^{3+} ($0 \leq x \leq 1.5$, $\Delta x=0.3$), para determinar estructura cristalina, propiedades magnéticas y dieléctricas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se colocaron en viales junto con bolas de acero, 5 g de polvos precursores de Fe_2O_3 (Sigma Aldrich, pureza 99%), Nd_2O_3 (Sigma Aldrich, pureza 99,8%), Bi_2O_3 (Sigma Aldrich, pureza 99,9%) y Y_2O_3 (Sigma Aldrich, pureza 99,9%), los cuales fueron molidos durante 5 horas, de acuerdo a estudios previos [6], y en base a la siguiente ecuación:



Con la finalidad de analizar sus propiedades, los polvos obtenidos de $Bi_{0.8}Nd_xY_{2.2-x}Fe_5O_{12}$ ($0 \leq x \leq 1.5$, $\Delta x=0.3$), se compactaron a 900 MPa de presión para obtener pellets de 10 mm de diámetro con 1.5 mm de altura, los cuales fueron sinterizados a $900^\circ C$ durante 6 h. La caracterización de DRX se realizó en un equipo marca Inel, Modelo Equinox 2000 con radiación $Co K_{\alpha 1}$ ($\lambda=1.78901\text{\AA}$), los patrones obtenidos fueron posteriormente tratados mediante refinamiento Rietveld para cuantificar las fases presentes, D_m , a y micro esfuerzos (μs). Las propiedades magnéticas se analizaron en un magnetómetro de muestra vibrante MicroSense EV7 aplicando un campo máximo de 18 kOe. Finalmente, los compactos se recubrieron con pasta de plata para determinar sus propiedades dieléctricas en frecuencias de 50 Hz a 5 MHz en un equipo HP LCR meter.

3. RESULTADOS

En la Figura 1 se presentan los difractogramas obtenidos de los patrones de difracción de Rayos X, donde para las muestras $0 \leq x \leq 1.2$, se identifican los picos de reflexión característicos del granate de $Bi_{0.8}Nd_xY_{2.2-x}Fe_5O_{12}$ (estructura cúbica, grupo espacial $Ia3dO_h^{10}$, ICSD #1008628), aunque en la muestra con $x=1.2$ se encuentra la $YFeO_3$ (sistema

cristalino ortorrómbico, estructura perovskita, grupo espacial $Pnma$, ICSD #2101386) como fase secundaria en un 7.0% en peso, con picos de reflexión localizados en 38.7° y 27.2° en 2θ , pero para la muestra $x=1.5$, se forma $YFeO_3$ como fase principal con un 81.2% en peso y 18.8% de Fe_2O_3 (estructura trigonal y grupo espacial $R-3cI$, ICSD #5910082).

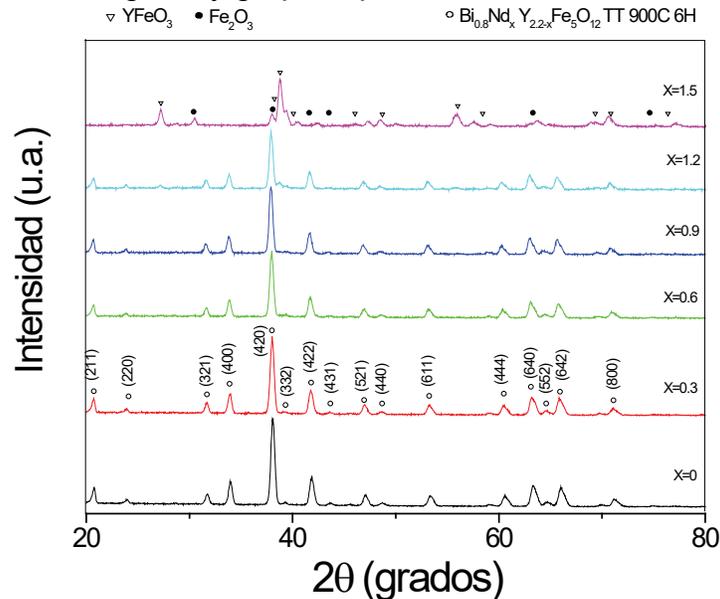


Figura 1. Patrones de Difracción de Rayos X de polvos compactados de $Bi_{0.8}Nd_xY_{2.2-x}Fe_5O_{12}$ ($0 \leq x \leq 1.5$, $\Delta x=0.3$) y sinterizados a $900^\circ C$ durante 6 h.

Adicionalmente los análisis de difracción para las muestras con concentración $0 \leq x \leq 1.2$ confirman la formación de la fase granate mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico a $900^\circ C$ durante 6 h, temperatura de sinterización menor comparada con la del YIG puro ($1200^\circ C$) y la del YIG:Nd ($1100^\circ C$) [7]. Con respecto al nivel de micro esfuerzos, disminuye conforme aumenta el nivel de dopaje de $(3.4 \text{ a } 2.9) \times 10^{-3}$, asociado a defectos cristalinos. Del mismo modo para la muestra $x=0$ ($Bi_{0.8}Y_{2.2}Fe_5O_{12}$) con $a=12.31 \text{ \AA}$, incrementa hasta 12.39 \AA para la muestra $x=1.2$ atribuido a la introducción de iones de mayor radio iónico que el Y^{3+} (1.019 \AA y $0 \mu_B$), Bi^{3+} (1.17 \AA y $0 \mu_B$) y Nd^{3+} (1.109 \AA y $3.62 \mu_B$) [8], mejora la polarización debido a la distorsión de la estructura. Por otra parte, en la Figura 2 se muestran los ciclos de histéresis obtenidos de los análisis de MMV, se observa comportamiento ferrimagnético con valores promedio de M_s de 23 emu/g menor a la del YIG sin dopar de 26 emu/g , atribuido a la disminución del tamaño de partícula. Dado que la sustitución es isovalente, con iones de Bi^{3+} (diamagnético) en sitios $\{c\}$ [9], así como a la contribución de iones ligeros de tierras raras Nd^{3+} con electrones desapareados en el nivel 5p, dando como resultado cambios en la longitud del ángulo de enlace $Fe_{[a]}-O-Fe_{(d)}$ de 180° e incremento de la temperatura de Curie lo cual es asociado al acoplamiento ferromagnético con los momentos magnéticos de los sitios octaédricos $[a]$ y tetraédricos (d) del hierro con las dodecaédricos $\{c\}$ de itrio. Para la muestra $x=0$ con valor de M_s de 23.6 emu/g , campo coercitivo (H_c) de 17.4 Oe , presenta ligera disminución atribuida a la hibridación $Bi-6p$ y $Fe-3d$ en sitios tetraédricos.

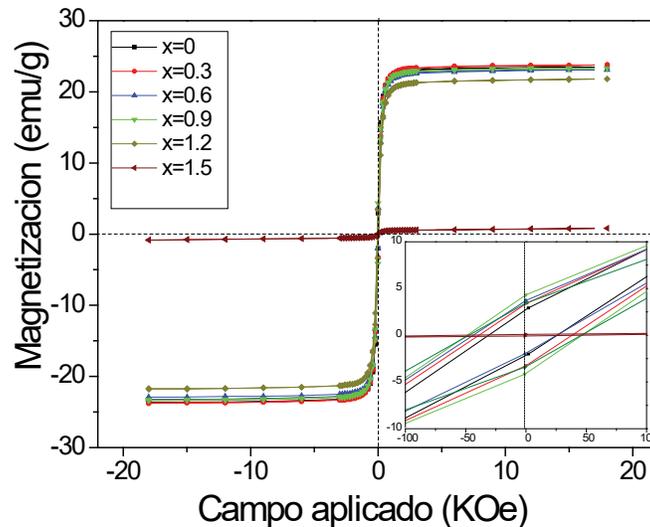


Figura 2. Curvas de histéresis magnética de polvos de $\text{Bi}_{0.8}\text{Nd}_x\text{Y}_{2.2-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1.5$, $\Delta x=0.3$) compactados y tratados térmicamente a 900°C durante 6 h

Con respecto a la muestra $x = 1.2$, siendo la correspondiente a la mayor concentración soluble en el sistema $\text{Bi}_{0.8}\text{Nd}_x\text{Y}_{2.2-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, obteniéndose valores de $M_s=21.7$ emu/g y H_c de 46.5 Oe, disminución atribuida a la fase YFeO_3 , de tal modo que para la muestra $x = 1.5$ su M_s fue de 0.841 emu/g y H_c de 49.1 Oe, acorde con los resultados de DRX se confirma formación de la estructura perovskita de YFeO_3 como fase mayoritaria con 18.8% de Fe_2O_3 . Para las muestras $0 \leq x \leq 1.2$ se obtuvieron valores de H_c entre 17.4 Oe y 46.5 Oe, (ver parte inferior derecha de la Figura 2), atribuido a la orientación de los dominios magnéticos, asociado con la micro estructura, así como al acoplamiento de los iones dopantes, especialmente de Nd^{3+} ($3.62 \mu_B$ con aporte magnético) con el momento magnético de los iones de Fe^{3+} . Respecto a la muestra $x = 1.5$ su H_c fue de 49.1 Oe, se observó comportamiento anti ferromagnético, resultado similar obtenido por otros autores [10].

El YIG en base a la teoría de bandas se clasifica como aislante, ya que presenta alta resistividad $\sim 10^8 \Omega\text{m}$, adicionalmente es un cerámico dieléctrico debido a que se polariza en presencia de un campo eléctrico externo, además de tener bajas pérdidas de corriente en el interior del material (ϵ' , efecto Maxwell-Wagner), por ello se dice que es transparente en frecuencias de microondas. Adicionalmente la permitividad eléctrica y la permeabilidad magnética determinan la velocidad de fase de radiación electromagnética. Por lo anterior se analizó el efecto de los iones de Nd^{3+} y Bi^{3+} en el YIG sobre las propiedades dieléctricas a temperatura ambiente. En la Figura 3 se muestran los valores obtenidos de ϵ_r , para la muestra sin Nd^{3+} ($\text{Bi}_{0.8}\text{Y}_{2.2}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$), ϵ_r disminuye de 23 hasta 8, conforme aumenta la frecuencia de 700 Hz a 5 MHz. Del mismo modo para las muestras $0 \leq x \leq 1.2$ se obtuvieron valores promedio de 13.3, asociado a fases secundarias. Para la muestra $x=1.5$ con ϵ_r promedio de 11.9, se observa menor respuesta dieléctrica con respecto al sistema $\text{Bi}_{0.8}\text{Nd}_x\text{Y}_{2.2-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Ya que ϵ_r representa la densidad de energía electromagnética que se almacena en el interior del material y en base a los resultados obtenidos, se afirma que estos materiales son útiles para la fabricación de circuitos de microelectrónica, capacitores, resonadores, filtros satelitales, entre otros dispositivos de trabajan en frecuencias de microondas.

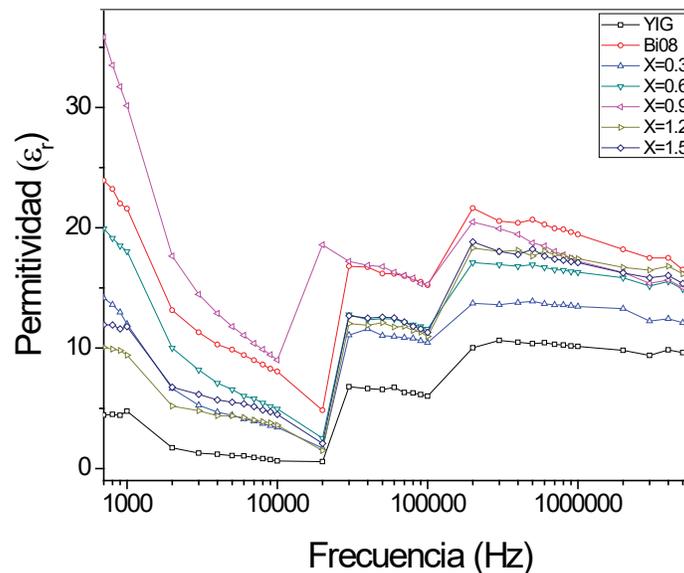


Figura 3. Variación de la constante dieléctrica de compactos de $Bi_{0.8}Nd_xY_{2.2-x}Fe_5O_{12}$ ($0 \leq x \leq 1.5$, $\Delta x=0.3$) con respecto a la frecuencia medida a temperatura ambiente.

Por lo que se refiere a la $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$, representa la capacidad del material para calentarse al variar el campo eléctrico, (voltaje) y la frecuencia creando un dipolo eléctrico que provoca vibraciones, produciendo pérdidas que se reflejan en la longitud del ángulo de la corriente, como se puede observar en la figura 4, la $\tan \delta$ disminuye con el aumento de la frecuencia para todas las muestras estudiadas. Para las muestras $0.3 \leq x \leq 1.2$ presentan valor promedio de $\tan \delta$ de 0.23, atribuido a defectos micro estructurales, ya que cuando los dipolos tienen que reorientarse con la dirección del campo eléctrico; los poros y límites de grano representan obstáculos, producen desfase y con ello disipación de energía, en general se observa que la introducción de iones Nd^{3+} incrementa las pérdidas dieléctricas pero exhibe alta capacidad de almacenamiento de carga eléctrica aplicando pequeños campos eléctricos.

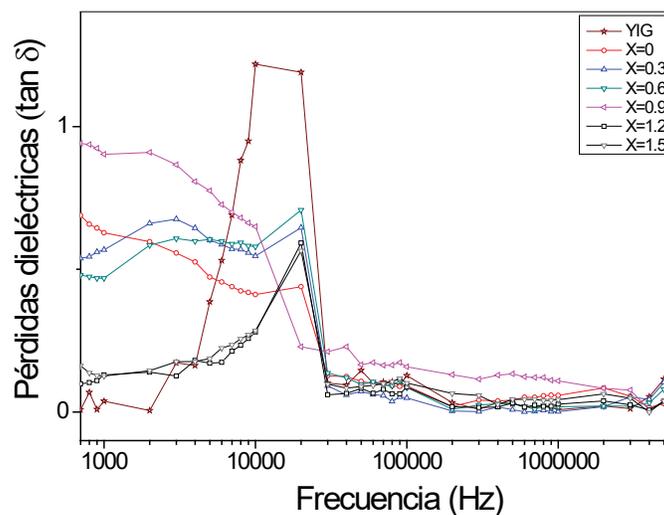


Figura 4. Variación de pérdidas dieléctricas de compactos de $Bi_{0.8}Nd_xY_{2.2-x}Fe_5O_{12}$ ($0 \leq x \leq 1.5$, $\Delta x=0.3$) con respecto a la frecuencia medida a temperatura ambiente.

4. CONCLUSIONES

Los análisis de Difracción de rayos X (DRX) confirman la introducción de los iones Nd^{3+} y Bi^{3+} en el YIG mediante molienda de alta energía con temperatura de tratamiento térmico a 900°C , con valores de M_s de ~ 23 emu/g, $H_c \sim 33$ Oe, ϵ_r (35.8 - 1.4) y $\tan \delta$ (0.9-0.003), se observó disminución de la polarización dieléctrica atribuida a los iones Bi^{3+} además de la baja temperatura de síntesis, lo que da como resultado pequeñas pérdidas dieléctricas, que repercute en la capacidad de almacenamiento de carga y consecuentemente un mayor aprovechamiento de la energía.

AGRADECIMIENTOS

E. Baños-López agradece a CONACYT por la beca otorgada para realizar estudios de doctorado.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Mergen, A. Qureshi. *J. Alloys Comp.* 478 (2009) 741–744.
- [2] Zhao, J. Zhou, Y. Bai, Z. Gui, L. Li. *J. Magn. Magn. Mater.* 280 (2004) 208–213.
- [3] Y.J. Wu, C. Yu, X. M. Chen. *J. Magn. Magn. Mater.* 324 (2012) 3334–3337.
- [4] A. Durán, C. Ostos, O. Arnache, J. M. Siqueiros, M. García-Guaderrama. *J. App. Phys.* 122 (2017) 134101-6.
- [5] K. B. Modi, S. N. Dolia, P. U. Sharma. *Ind. J. Phys.* (2014) 1-14.
- [6] F. Sánchez-De Jesús, C. Cortés-Escobedo, R. Valenzuela, S. Ammar y A. Bolarín-Miró. *Cer. Inter.* 38 (2012) 5257-5263.
- [7] E. Baños-López, C. A. Cortés-Escobedo, F. Sánchez-De Jesús, A. Barba-Pingarrón, A. M. Bolarín-Miró. *J. Alloys Compd.* 730 (2018) 127-134.
- [8] R. D. Shannon. *Acta Cryst.* A32 (1976) 751-767.
- [9] M. Niyafar, H. Mohammadpour. *J. Magn. Magn. Mater.* 396 (2015) 65–70.
- [10] A. M. Bolarín-Miró, F. Sánchez-De Jesús, C. A. Cortés-Escobedo, R. Valenzuela, S. Ammar. *J. Alloys Compd.* 586 (2014) S90–S94.