

PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y MAGNÉTICAS DE POLVOS DE GRANATE DE HIERRO E ITRIO (YIG) OBTENIDOS POR SOL-GEL

J.F. Barrón-López^{1,*}, L.E. Hernández¹, H. Montiel², F. Sánchez-De Jesús¹,
A.M. Bolarín-Miró¹

¹Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, ICBI, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5, Ciudad del Conocimiento, Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, CP 42184, MÉXICO. jf.barron82@gmail.com, lesperanza.hernandez@gmail.com, anabolarin@msn.com, fsanchez@uaeh.edu.mx.

²Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N, Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México, CP 04510, MÉXICO. herlinda.montiel@ccadet.unam.mx.

*Autor de correspondencia: jf.barron82@gmail.com

RESUMEN

En este trabajo se presenta un estudio de las propiedades estructurales y magnéticas de partículas de granate de hierro e itrio (YIG) obtenidas por sol-gel con diferentes tratamientos térmicos ($T = 900^{\circ}\text{C}$, 1000°C , 1100°C y 1200°C). Se dio seguimiento a la síntesis mediante difracción de rayos-X (DRX) y espectroscopia Raman, observándose que la formación de la fase de YIG puro ocurre a $T \geq 900^{\circ}\text{C}$. Las mediciones de magnetometría demuestran que existe un incremento en la magnetización de saturación hasta alcanzar un valor máximo de 28 emu/g a $T \geq 1100^{\circ}\text{C}$. Las propiedades de absorción de microondas se evaluaron mediante resonancia ferromagnética (RFM) en donde se observaron cambios en el campo de resonancia (H_r) y el ancho de línea (ΔH) en función de la temperatura de síntesis de los polvos de YIG.

Palabras Clave: YIG, Materiales Magnéticos, Sol-Gel, Espectroscopía Raman, Resonancia Ferromagnética.

1. INTRODUCCIÓN.

El granate de hierro e itrio o YIG ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) es un óxido ferrimagnético de origen sintético, cuya importancia tecnológica radica en sus aplicaciones en dispositivos de radar y telecomunicaciones que operan a frecuencias de microondas [1–3]. El YIG cristaliza en una estructura tipo granate y posee una celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo que pertenece al grupo espacial $Ia\bar{3}d$ (No. 230). La celda unitaria del YIG tiene un parámetro de red de $a_0 = 12.376 \text{ \AA}$ y contiene $Z = 8$ unidades fórmula con $N = 160$ átomos por celda (80 en la celda primitiva). Esta estructura puede describirse como un arreglo de poliedros de coordinación formados por los átomos de oxígeno que ocupan la posición general $96h$ [1,3,4]. Los iones Fe (III) se distribuyen entre los sitios octaédricos ($16a$) y tetraédricos ($24d$), mientras que los iones Y (III) ocupan las posiciones dodecaédricas ($24d$). Los momentos magnéticos de los Fe (III) de los sitios $16a$ y $24d$ se alinean antiparalelamente entre sí, lo cual resulta en un arreglo ferrimagnético cuya magnetización neta es de 1800 Gauss a 300 K.

Dado que la síntesis del YIG por el método cerámico tradicional [5–7] requiere de tiempos de procesamiento largos a temperaturas elevadas (1200°C-1400°C), se han propuesto diversos métodos de química suave como alternativas para su obtención. Así, se ha reportado la síntesis del YIG por medio de coprecipitación química [7,8], autocombustión [9,10], mecanosíntesis [11–13], síntesis por poliol [14] y por sol-gel [10,15,16]. En dichos trabajos se observa que las propiedades magnéticas del YIG están fuertemente influenciadas por la metodología de síntesis y el procesamiento térmico del material [10]. Por lo anterior, se hace necesaria la caracterización sistemática de la estructura y las propiedades magnéticas del YIG obtenido por medio de química suave.

En este trabajo se presenta la síntesis y la caracterización vibracional y magnética de una serie de polvos de YIG obtenidos por química de sol-gel mediante la variante conocida como método de Pechini o del precursor polimérico [17,18]. Este método se basa en la formación de un precursor polimérico a partir de la reacción entre un ácido policarboxílico, un poliol y las sales solubles de los cationes requeridos. El método presenta la ventaja de que permite obtener materiales cerámicos complejos a temperaturas bajas y en forma nanométrica, empleando reactivos accesibles y de moderada toxicidad.

2. PARTE EXPERIMENTAL

La síntesis del YIG se llevó a cabo mediante el método de Pechini o del precursor polimérico. Los materiales de partida fueron nitrato de hierro (III) (Riedel-de Häen, 99.7%), nitrato de itrio (III) (Aldrich, 99.8%), ácido cítrico (Sigma-Aldrich, 99.9%) y etilenglicol (Sigma-Aldrich, 99.8%). Los nitratos metálicos, el ácido cítrico (AC) y el etilenglicol (EG) se disolvieron en agua desionizada (Millipore-Q, $\rho = 18 \text{ MOhm}\cdot\text{cm}$) manteniendo una razón estequiométrica de Fe:Y:AC:EG = 5:3:16:16 en proporción atómica. La disolución se sometió a calentamiento bajo agitación a 80°C por 3h observándose un rápido incremento en la viscosidad seguido de la formación de una resina polimérica. La resina precursora se seca en la estufa, se pulveriza en el mortero de ágata y se somete a tratamiento térmico en un horno Thermolyne a $T = 900^\circ\text{C}$, 1000°C , 1100°C y 1200°C por 2 h.

Los polvos se caracterizaron estructuralmente por difracción de rayos-X (DRX) en un difractómetro Inel modelo Equinox 2000, empleando radiación de $\text{Co K}\alpha_1$ en el intervalo angular de 15-110°. Las propiedades vibracionales se evaluaron mediante espectroscopía Raman en un espectrómetro dispersivo Nicolete Almega XR, empleado la radiación de 532nm un láser de Nd:YVO_4 operando a una potencia de 10mW, la cual incidió sobre la superficie de la muestra mediante el objetivo de 100X de un microscopio Olympus BX-51.

Las propiedades magnéticas estáticas se midieron mediante magnetometría de muestra vibrante (MMV) en un equipo marca MicroSense modelo EV7, aplicando un campo magnético máximo de $\pm 18.0 \text{ kOe}$. Las propiedades de absorción de microondas se midieron mediante resonancia ferromagnética (RFM) en un espectrómetro de resonancia electrónica de espín marca Jeol modelo JES-TE300 operando a la frecuencia de $\nu = 9.4 \text{ GHz}$. La derivada de la potencia de microondas con respecto al campo $[dP/dH]_V$ se midió en función de campo magnético que se aplicó en el intervalo de 1.0 kOe a 6.0 kOe.

3. RESULTADOS

La Figura 1 presenta un patrón de DRX representativo de los polvos de YIG, el cual fue indexado de acuerdo a la ficha JCPDS No. 043-0507 que corresponde a la fase cúbica del

YIG. No se observaron picos adicionales debidos a fases secundarias, corroborando la eficiencia del método para la obtención del YIG puro a partir de $T = 900^{\circ}\text{C}$.

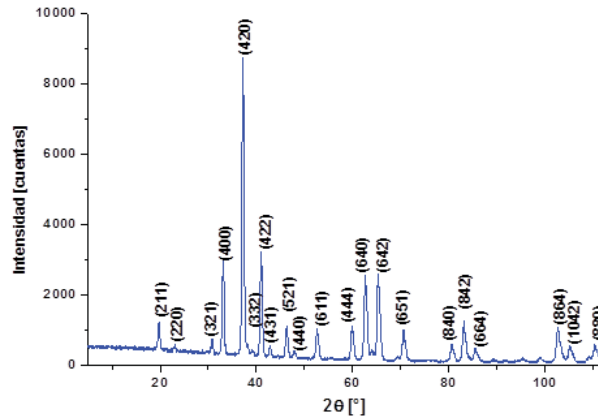


Figura 1. Patrón de DRX de los polvos de YIG obtenidos a 900°C . El patrón ha sido indexado de acuerdo a la tarjeta JCPDS No. 043-0507.

Para iniciar con la discusión de las propiedades vibracionales del YIG primero se presenta un breve análisis de la simetría de sus fonones por medio de la teoría de grupos. La celda primitiva del YIG contiene 80 átomos que poseen $3N = 240$ grados de libertad vibracional, cuyas propiedades de simetría están determinadas por el grupo puntual $m\bar{3}m$ (O_h), el cual es isomorfo al grupo factor del grupo espacial $Ia\bar{3}d$ del YIG.

Empleando la Tabla de Caracteres del grupo O_h y las Tablas de Simetría de sitio reportadas por Rousseau, Bauman y Porto [19], es posible determinar la distribución de los fonones del YIG entre las representaciones irreducibles del grupo puntual O_h . De este análisis se desprende que existen 98 fonones, de los cuales hay 3 fonones acústicos que por la simetría cúbica de la estructura son triplemente degenerados y pertenecen a la representación T_{1u} . Existen 55 fonones ($5A_{1u} + 5A_{2g} + 5A_{2u} + 10E_u + 14T_{1g} + 16T_{2u}$) que son ópticamente inactivos. De los 42 fonones restantes, los 17 de simetría T_{1u} son activos en el infrarrojo, mientras que 25 ($3A_{1g} + 8E_g + 14T_{2g}$), son activos en Raman.

Al analizar la correlación entre la simetría de los 25 fonones Raman y la de cada uno de los sitios cristalográficos del YIG se obtiene la Tabla 1, en donde se destaca la nula aportación de los sitios octaédricos ($16a$) al espectro Raman. Por su parte, las oscilaciones de los iones Fe (III) del sitio tetraédrico ($24d$) y del Y(III) del dodecaédrico ($24c$) únicamente contribuyen a la actividad los fonones de simetrías E_g y T_{2g} . Siendo los núcleos de hierro e itrio más masivos que los aniones de oxígeno, su contribución se verá reflejada en los fonones de menor energía. Finalmente, los desplazamientos de los átomos de oxígeno contribuyen a los fonones de simetrías A_{1g} , E_g y T_{2g} que están correlacionados con los modos internos de los sitios tetraédricos de Fe (III).

Tabla 1. Simetría y actividad Raman de los sitios cristalográficos del YIG.

Posición de Wyckoff	Grupo de simetría del sitio	Fonones Raman
Fe^{3+} 16a (Octaédrico)	S_6	-
Y^{3+} 24c (Dodecaédrico)	D_2	$E_g + 2T_{2g}$
Fe^{3+} 24d (Tetraédrico)	S_4	$E_g + 3T_{2g}$
O^{2-} 96h	C_1	$3A_{1g} + 6E_g + 9T_{2g}$

En la Figura 2(A) se presenta el espectro Raman del YIG sinterizado en bulto, en cual se han identificado 12 de las 25 bandas Raman predichas por la teoría de grupos. Este espectro es consistente con los reportados en la literatura, en donde es común observar entre 12 y 16 bandas [20–22]. La ausencia del resto de las bandas Raman se adjudica a dos razones: la primera, es a las capacidades de resolución del instrumento; la segunda, se debe a que la Teoría de Grupos no predice la intensidad ni la posición de las bandas, por lo que es posible que las bandas no detectadas presenten una intensidad muy baja y/o se superpongan con otras. Las bandas localizadas por debajo de los 300 cm^{-1} corresponden a los *modos de red* o *modos externos* del YIG y se derivan de las translaciones y rotaciones de los poliedros libres [21]. Por otra parte, las bandas localizadas por encima de los 300 cm^{-1} corresponden a los *modos internos* del YIG, los cuales se derivan de las oscilaciones de los enlaces Fe-O de los sitios tetraédricos.

En la Figura 2(B) se presenta la secuencia de espectros Raman de los polvos de YIG obtenidos entre los 900°C y los 1200°C . Todos los polvos presentan el mismo espectro Raman que el YIG sinterizado, sin embargo, sus bandas son más anchas y están menos definidas; adicionalmente, las bandas Raman de los polvos están desplazadas hacia el rojo por $\sim 4\text{ cm}^{-1}$. Estos rasgos espectroscópicos son característicos de los materiales particulados con dimensiones finitas, en donde la periodicidad del cristal es interrumpida por la superficie de la partícula [23]. Los espectros de las partículas obtenidas a 1100°C y 1200°C presentan mayores similitudes con el del YIG sinterizado, indicando un incremento en la cristalinidad del YIG con la temperatura.

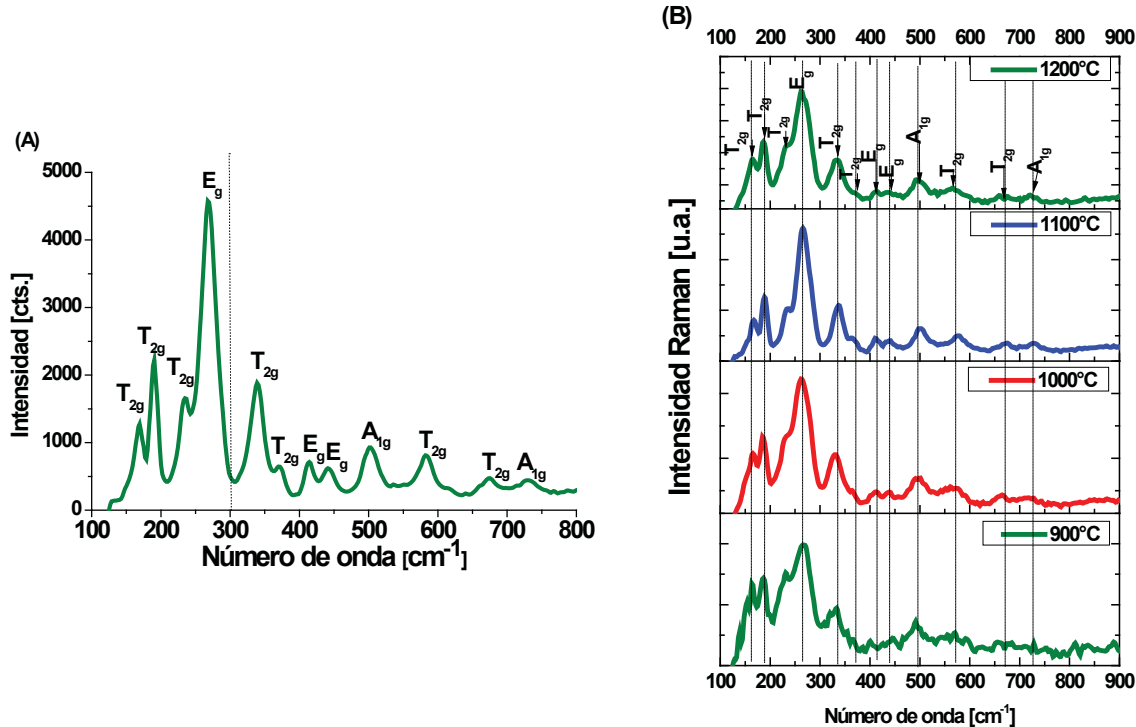


Figura 2. (A) Espectro Raman del YIG en bulto. (B) Espectros Raman de los polvos de YIG obtenidos entre 900°C y 1200°C .

En la Figura 3(A) se presentan los ciclos de magnetización de los polvos de YIG en donde la ampliación del recuadro de la Figura 3(A) permite apreciar la existencia de histéresis magnética en todas las muestras. En la Figura 3(B) se muestra la variación de la magnetización de saturación y del campo coercitivo con la temperatura de síntesis, en donde se observa el incremento gradual de la magnetización con la temperatura de obtención, alcanzándose un valor límite de 28 emu/g a partir de los 1100°C. Este valor corresponde a la magnetización reportada para el YIG en bulbo y es una consecuencia del crecimiento de las partículas y del incremento en su cristalinidad [24]. Por otra parte, el campo coercitivo presenta un máximo en 1000°C, siendo este comportamiento asociado al cambio en los mecanismos de magnetización de las partículas que transitan de un estado de monodominio hacia uno de múltiples dominios magnéticos.

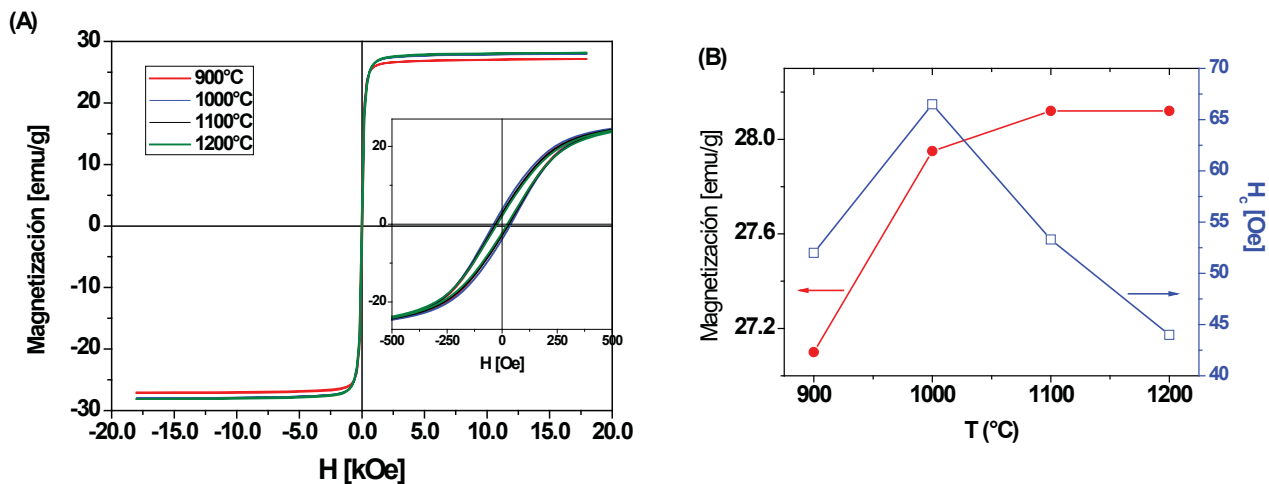


Figura 3. (A) Ciclos de magnetización de los polvos de YIG. El recuadro es una magnificación de la región central mostrando la presencia de histéresis. (B) Variación de la Magnetización de saturación (●) y del campo coercitivo (□) con la temperatura de síntesis.

La Figura 4(A) muestra los espectros de RFM de los polvos de YIG, en donde se observa que todas las muestras presentan una señal de absorción asimétrica, en donde se incrementa el ancho de línea (ΔH_{pp}) conforme se incrementa la temperatura de síntesis. Simultáneamente, el campo de resonancia (H_r) disminuye con la temperatura y presenta sus valores mínimos para aquellas partículas con mayor magnetización de saturación. Este comportamiento se explica a partir de la condición de resonancia ferromagnética dada por [25]:

$$(\omega/\gamma) = H_{\text{eff}} = H_{\text{DC}} - H_{\text{int}} \quad (\text{Ec.1})$$

En donde $\omega = 2\pi\nu$ es la frecuencia angular de las microondas, γ es la razón giromagnética del electrón, H_{eff} es el campo efectivo que actúa sobre el material, H_{DC} es el campo magnético aplicado y H_{int} es el *campo interno* del material. La ec.1 indica que el material absorberá energía resonantemente a un valor de campo efectivo (H_{eff}) que difiere del campo magnético aplicado por los electroimanes (H_{DC}), debido a la existencia de un campo interno (H_{int}) originado por el ordenamiento ferrimagnético del material.

En un material magnético suave como el YIG se espera que una de las principales aportaciones al campo interno provenga de su energía magnetostática, por lo cual la aportación de H_{int} será mayor en las partículas de mayor magnetización.

Por otra parte, el incremento en el ancho de línea de RFM se asocia al incremento en la anisotropía magnetocristalina de las partículas y a las interacciones magnetostáticas entre las partículas de YIG obtenidas a mayor temperatura, pues éstas poseen una mejor cristalinidad y una magnetización más elevada. La Figura 4(B) muestra la variación de los parámetros de la resonancia ferromagnética (H_r y ΔH_{pp}) del YIG con la temperatura de síntesis.

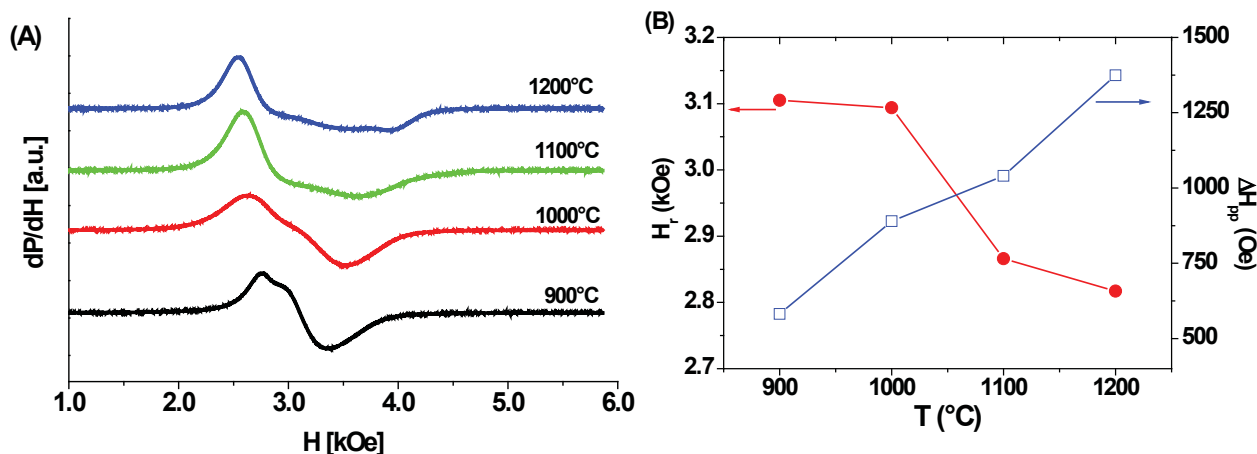


Figura 4. (A) Espectros de RFM de los polvos de YIG obtenidos entre 900°C y 1200°C. (B) Variación del campo de resonancia H_r (●) y del ancho de línea ΔH_{pp} (□) con respecto a la temperatura de síntesis del YIG.

4. CONCLUSIONES

Se obtuvieron partículas de YIG por el método de sol-gel de Pechini y tratamiento térmico a $T \geq 900^\circ\text{C}$ por 2 horas. Las partículas corresponden únicamente a la fase cúbica del YIG y su espectro Raman presenta efectos del confinamiento de los fonones debido al tamaño finito de las partículas. Todas las muestras presentan histéresis magnética y su magnetización de saturación se incrementa con la temperatura debido al incremento en el tamaño y en la cristalinidad de las partículas. Los espectros de RFM demuestran que las partículas obtenidas absorben microondas, en donde el campo de resonancia y el ancho de línea cambian debido al incremento en la cristalinidad y en la energía magnetostática del YIG obtenido a mayores temperaturas.

AGRADECIMIENTOS

A la DGPA-UNAM por el financiamiento mediante el proyecto PAPIIT No. IG100517. A Selene Islas-Sánchez del Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE-ICAT) de la UNAM por el apoyo en las mediciones Raman. A Virginia Gómez-Vidales del Laboratorio de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) del Instituto de Química de la UNAM por el apoyo en mediciones de RFM.

BIBLIOGRAFÍA

[1] A.A. Serga, A.V Chumak, B. Hillebrands, J. Phys. D. Appl. Phys. 43 (2010) 264002.

- [2] V.G. Harris, A. Geiler, Y. Chen, S.D. Yoon, M. Wu, A. Yang, Z. Chen, P. He, P. V. Parimi, X. Zuo, C.E. Patton, et al. *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 2035–2047.
- [3] E.J.J. Mallmann, A.S.B. Sombra, J.C. Goes, P.B.A. Fechine, *Solid State Phenom.* 202 (2013) 65–96.
- [4] R. Valenzuela, *Magnetic Ceramics*, Cambridge University Press, Cambridge, (1994) 24–28.
- [5] W.F.F.W. Ali, M. Othman, M.F. Ain, N.S. Abdullah, Z.A. Ahmad, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 1317–1324.
- [6] W.F.F. Wan Ali, M. Othman, M.F. Ain, N.S. Abdullah, Z.A. Ahmad, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 315–323.
- [7] M. Ristić, I. Nowik, S. Popović, I. Felner, S. Musić, *Mater. Lett.* 57 (2003) 2584–2590.
- [8] W. Zhang, C. Guo, R. Ji, C. Fang, Y. Zeng, *Mater. Chem. Phys.* 125 (2011) 646–651.
- [9] S. Hosseini Vajargah, H.R. Madaah Hosseini, Z.A. Nemat, *Mater. Sci. Eng. B* 129 (2006) 211–215.
- [10] M. Niaz Akhtar, M. Azhar Khan, M. Ahmad, G. Murtaza, R. Raza, S.F.F. Shaukat, M.H.H. Asif, N. Nasir, G. Abbas, M.S.S. Nazir, M.R.R. Raza, *J. Magn. Magn. Mater.* 368 (2014) 393–400.
- [11] F. Sánchez-De Jesús, C.A. Cortés, R. Valenzuela, S. Ammar, A.M. Bolarín-Miró, *Ceram. Int.* 38 (2012) 5257–5263.
- [12] A. Mergen, A. Qureshi, *J. Alloys Compd.* 478 (2009) 741–744.
- [13] 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.
- [14] T. Gaudisson, U. Acevedo, S. Nowak, N. Yaacoub, J.M. Greneche, S. Ammar, R. Valenzuela, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 3094–3099.
- [15] M.S. Jang, I.J. Roh, J. Park, C.Y. Kang, W.J. Choi, S.H. Baek, S.S. Park, J.W. Yoo, K.S. Lee, *J. Alloys Compd.* 711 (2017) 693–697.
- [16] E. Garskaite, K. Gibson, A. Leleckaite, J. Glaser, D. Niznansky, A. Kareiva, H.J. Meyer, *Chem. Phys.* 323 (2006) 204–210.
- [17] S. Santra, G. Srinarayan, P. Pramanik, *Trans. Indian Ceram. Soc.* 69 (2010).
- [18] V. Petrykin, M. Kakihana, in: S. Sakka, H. Kozuka (Eds.), *Handbook of Sol-Gel Sci. Technol.* Vol. I, Springer, New York, (2005) 77–103.
- [19] D.L. Rousseau, R.P. Bauman, S.P.S. Porto, *J. Raman Spectrosc.* 10 (1981) 253–290.
- [20] L. Fernandez-Garcia, M. Suarez, J.L. Menendez, *J. Alloys Compd.* 495 (2010) 196–199.
- [21] P.B.A. Fechine, E.N. Silva, A.S. de Menezes, J. Derov, J.W. Stewart, A.J. Drehman, I.F. Vasconcelos, A.P. Ayala, L.P. Cardoso, A.S.B. Sombra, *J. Phys. Chem. Solids* 70 (2009) 202–209.
- [22] D.V.M. Paiva, M.A.S. Silva, T.S. Ribeiro, I.F. Vasconcelos, A.S.B. Sombra, J.C. Góes, P.B.A. Fechine, *J. Alloys Compd.* 644 (2015) 763–769.
- [23] A. Wellner, V. Paillard, C. Bonafos, H. Coffin, A. Claverie, B. Schmidt, K.H. Heinig, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 5639–5642.
- [24] M. Niyafar, H. Mohammadpour, M. Dorafshani, A. Hasanpour, *J. Magn. Magn. Mater.* 409 (2016) 104–110.
- [25] O. Yalcin, in: Orhan Yalçın (Ed.), *Ferromagnetic Resonance - Theory and Applications*, InTech, (2013) 1–46.