

MODULACIÓN DE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS DEL YIG MEDIANTE DOPAJE CON Ce³⁺

E. Baños-López^{1,*}, J. P. Martínez-Pérez¹, A. M. Bolarín-Miró¹, F. Sánchez-De Jesús¹,
L. E. Hernández-Cruz¹, G. Torres-Villaseñor²

¹Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales. UAEH. 42184 Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. C.P. 42184.

²Instituto de Investigaciones en Materiales. UNAM. 04510 Ciudad de México, México

* Autor de correspondencia: esperanza_banoslo@hotmail.com

RESUMEN

La ferrita con estructura tipo granate, Y₃Fe₅O₁₂, (YIG), posee propiedades tales como: alta resistividad eléctrica y pocas pérdidas por corriente inducida, así como una fácil magnetización de saturación y baja coercitividad al aplicarle campos magnéticos pequeños, convirtiéndolo en un material ampliamente utilizado en dispositivos electrónicos que operan en el rango de las microondas. Su estructura cristalina cúbica, donde se presentan tres tipos de posiciones intersticiales, tetraédricas, octaédricas y dodecaédricas, brinda la posibilidad de modular algunas de estas propiedades, mediante el dopaje catiónico con tierras raras. En este trabajo se sintetizaron compuestos Ce_xY_{3-x}Fe₅O₁₂ (0 ≤ x ≤ 0.5, Δx=0.1), para tal fin se prepararon mezclas estequiométricas de Y₂O₃, Ce₂(CO₃)₃ y Fe₂O₃, las cuales se sometieron a molienda de alta energía durante 5 h, posteriormente se trataron térmicamente hasta 1400°C durante 2h. Mediante Difracción de Rayos X se determinó que la fase tipo granate se conserva para todos los niveles de dopaje. Adicionalmente, mediante Microscopía Electrónica de Barrido se observó la obtención de partículas redondeadas de 500 nm de diámetro con una gran cantidad de aglomerados. Los resultados de magnetometría de muestra vibrante, mostraron que el Ce³⁺ no modifica el valor de la magnetización de saturación, sin embargo, disminuye notablemente la coercitividad, hasta valores de 47.68 Oe.

Palabras Clave: Ferritas, Ce–YIG, Propiedades Magnéticas, SEM, Mecanosíntesis.

1. INTRODUCCIÓN

Los granates de hierro-itrio (YIG = yttrium iron garnet), Y₃Fe₅O₁₂, son ferritas que pertenecen al grupo espacial *Ia3d*, (O_h¹⁰), presentan red cúbica centrada en el cuerpo (BCC) con 160 iones en su interior distribuidos en ocho fórmulas unidad; donde los aniones (O²⁻) forman una red poliédrica que deja huecos intersticiales octaédricos, tetraédricos y dodecaédricos, {Y₃}[Fe₂](Fe₃)O₁₂, donde { }, [], () representan los huecos dodecaédricos {24c}, octaédricos [16a] y tetraédricos (24d), respectivamente, posiciones en los que se sitúan los cationes de hierro e itrio, que le confieren la mayoría de sus propiedades magnéticas, dieléctricas y ópticas a la ferrita. El YIG es utilizado en dispositivos de telecomunicaciones que trabajan en frecuencia de microondas por presentar un pequeño ancho de línea de resonancia ferromagnética (FMR) [1,2]. Por ello existen grupos de investigación enfocados en la mejora de sus propiedades [3]. Los Ce: YIG han sido sintetizados por métodos químicos como sol-gel, hidrotermal, entre otros [3,4,5].

Para modular dichas propiedades se puede recurrir a dos estrategias: (a) dopaje en posiciones intersticiales, las cuales pueden obtenerse sustituyendo al Y³⁺ en posiciones dodecaédricas, o bien al

Fe^{3+} en posiciones octaédricas y tetraédricas, y (b) el uso de métodos físicos para la síntesis, tales como, molienda de alta energía, dicho método promueve distorsiones en la estructura cristalina debido a cambios en la distribución de los cationes en sitios intersticiales por lo que se ven afectadas las propiedades del YIG sintetizado [5]. El YIG ha sido dopado con diferentes cationes como In^{3+} , Mn^{3+} , Bi^{3+} , La^{3+} , Ti^{4+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} y Ce^{3+} , entre otros cationes trivalentes. La sustitución de Cerio en el YIG presenta mejora en propiedades magneto-ópticas, eficiencia de ancho de banda, y propiedades dieléctricas, esto se debe al incremento de polarización espontánea [1,6] atribuido a su configuración electrónica ($[\text{Xe}] 4f^{15}d^{16}s^2$). El dopar con Ce el sistema YIG es complicado considerando inicialmente que el radio iónico del Ce^{3+} (1.01 Å) es más grande que el del Y^{3+} (0.995 Å) [7], presenta baja solubilidad [8], esfuerzos internos y distorsión estructural; además el Ce^{3+} tiende a oxidarse a Ce^{4+} produciendo CeO_2 , destruyendo la estructura del granate, ya que afecta principalmente sus propiedades magnéticas.

En este sentido Yarici y col. [6] sintetizaron $\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{2.8}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ mediante sol-gel, quienes afirman que se requiere tratar térmicamente a 1400 °C para introducir a el Ce^{3+} en el YIG, obteniendo valores de magnetización de saturación de 24.5 emu/g, así como valores de coercividad de 35 Oe, reportando además la presencia de CeO_2 como fase secundaria. Del mismo modo Ibrahim y col. [8], sintetizaron películas de Ce:YIG de hasta 0.3% en peso por sol-gel, y un posterior tratamiento térmico a 900°C. Reportan la presencia de CeO_2 como fase secundaria en todas las muestras estudiadas tal como lo había reportado Tze-Chen y col. [9] quienes observaron CeO_2 después de sinterizar Ce: YIG. Recientemente Niyafar y col. [10] estudiaron el sistema Ce:YIG y su efecto en la estructura, sintetizaron por medio de sol-gel, reportando valores de magnetización de saturación y coercitividad de 25.1 emu/g y 37 Oe, respectivamente, similar con otros YIG con bajo contenido de Ce^{3+} , atribuido a la presencia de CeO_2 como fase secundaria.

El objetivo de este trabajo fue estudiar el efecto de la sustitución de Y^{3+} por Ce^{3+} sobre la estructura cristalina y propiedades magnéticas del granate de hierro e itrio dopado con cerio, $\text{Ce}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0,5$), cuando se emplea como técnica de síntesis molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se utilizaron óxidos precursores en polvo de Fe_2O_3 (Sigma Aldrich, pureza 99%), $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ (Sigma Aldrich, pureza 99,8%) y Y_2O_3 (Sigma Aldrich, pureza 99,9%), los cuales se mezclaron en una relación estequiométrica de acuerdo con la siguiente ecuación:



Se pesaron un total de 5 g de óxidos de partida en relación estequiométrica, junto con bolas de acero (relación bolas-polvo en peso de 10:1), posteriormente se colocaron en viales de acero endurecido, procediendo a molerlos durante 5 horas, en aire y a temperatura ambiente utilizando un molino SPEX modelo 8000D en base a estudios realizados por Sánchez-De Jesús y col. [11-12]. Posteriormente, los polvos molidos con concentraciones de Ce^{3+} ($0 \leq x \leq 0,5$, $\Delta x = 0,1$) fueron tratados térmicamente, en un horno eléctrico de mufla tubular a 1400°C durante 2 h y en atmósfera de aire. Con la finalidad de identificar fases, parámetros de red, tamaño de cristalita y micro tensiones, los polvos se caracterizaron mediante DRX utilizando un difractómetro marca Inel, Modelo Equinox 2000 con radiación $\text{Co K}\alpha_1$, así como se realizó refinamiento Rietveld en los patrones de difracción de cada uno de los polvos.

Posteriormente para evaluar la morfología y el tamaño de partícula, se utilizó un equipo marca Jeol Modelo JSM-6300. La caracterización magnética se realizó a temperatura ambiente utilizando un magnetómetro de muestra vibrante Microsense EV7 con un campo máximo de 18 kOe.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 muestra los difractogramas de las diferentes mezclas molidas durante 5 h variando el nivel de dopaje con Cerio. La molienda mecánica produce un prominente pico atribuido a la reducción del tamaño de cristalita y a la vez a esfuerzos promovidos por la activación mecánica, el cual es observado en todas las composiciones, acorde con estudios realizados [5- 8, 10, 12] donde se confirma la presencia de los picos correspondientes a la fase ortoferrita YFeO_3 (ICDS #43260, S.G. Pbnm) y pequeñas cantidades de Ce dopado con YIG (ICDS # 108628, $Ia3d$). Al mismo tiempo, los resultados permiten confirmar que los picos correspondientes a los precursores se han desvanecido, evidenciando la reacción de síntesis de la ortoferrita dopada y parcialmente de YIG dopado.

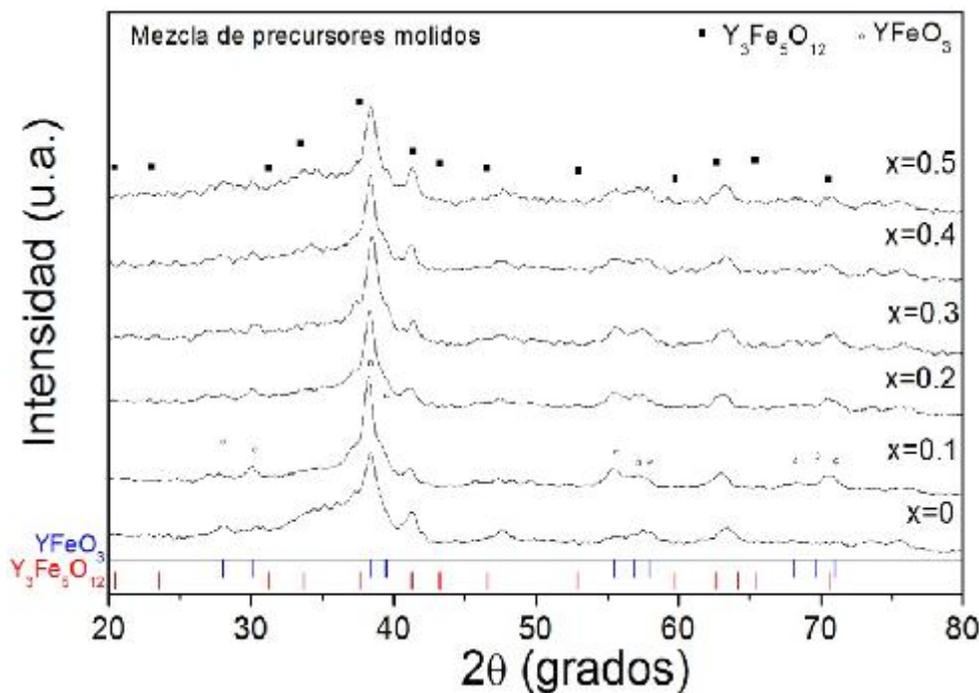


Figura 1. Patrones de difracción (DRX) polvos de $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ molidos durante 5 h para obtener $\text{Ce}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.5$).

Acorde con estos resultados, después de 5 horas de molienda, se deduce que la energía interna del sistema incrementa, así como los esfuerzos internos y la distorsión de la red, con lo cual se promueve una disminución significativa de la temperatura requerida para sintetizar YIG. Para ello se procedió a realizar tratamiento térmico a los polvos molidos hasta 1400°C durante 2 h; los patrones de Difracción de Rayos X (DRX) obtenidos se observan en la figura 2, los cuales confirman que para todas las concentraciones se logra la completa formación de la estructura granate, ya que los picos corresponden al YIG (ICDS # 108628, $Ia3d$).

Adicionalmente, se observa el desplazamiento del pico principal en 32.5° con el incremento de la temperatura. Este efecto es asociado a la sustitución de los iones de Ce^{3+} (1.01 \AA), en las posiciones

del Y^{3+} (0.995 Å), generando distorsión estructural y el subsecuente incremento en el parámetro de red. (a), como consecuencia de la diferencia en tamaño de radios iónicos.

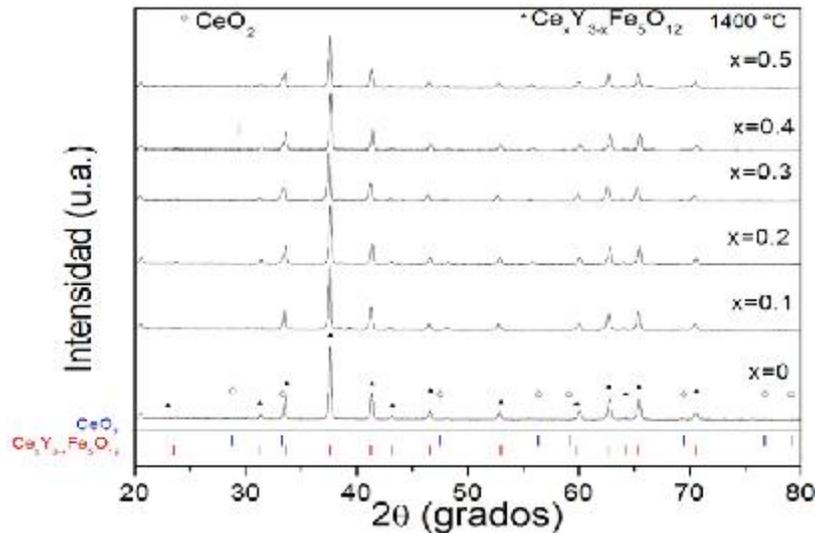


Figura 2. Patrones de difracción (DRX) polvos de $Fe_2O_3 + Y_2O_3 + Ce_2(CO_3)_3$ molidos durante 5 h para obtener $Ce_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) y tratados térmicamente a 1400 °C, durante 2 h.

La figura 3 muestra los resultados del refinamiento Rietveld de la muestra $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_5O_{12}$ ($x=0.5$) tratada a 1400 °C, confirmando la introducción del ión Ce^{3+} dentro de la estructura del YIG, ya que se identifican los picos correspondientes a la estructura granate junto con pequeñas cantidades de CeO_2 obteniendo $Ce_{0.5}Y_{2.5}Fe_5O_{12}$ con una pureza del 99.05 % en peso.

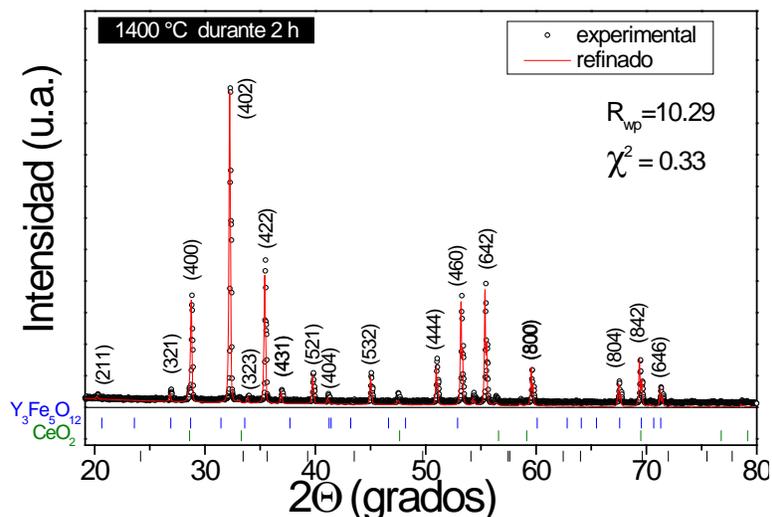


Figura 3. Refinamiento Rietveld de mezcla de polvos de $Fe_2O_3 + Y_2O_3 + Ce_2(CO_3)_3$ para obtener $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_5O_{12}$ ($x=0.5$) molidos y tratados térmicamente a 1400 °C durante 2 h.

Se realizó el análisis de la morfología de la $Ce_{0.5}Y_{2.5}Fe_5O_{12}$ ($x=0.5$) de las muestras tratadas a 1400 °C, los resultados obtenidos se observan en las micrografías MEB de la figura 4. En la imagen se pueden apreciar partículas redondeadas, menores a 500 nm de diámetro con una distribución uniforme y muy aglomeradas. Adicionalmente, se distinguen la formación de cuellos entre las partículas, lo cual se

asocia a la alta temperatura de tratamiento térmico, con lo cual se ha fomentado la difusión en estado sólido y sinterización de las partículas. Al mismo tiempo se detecta la presencia de pequeñas partículas blancas distribuidas en la muestra, las cuales se identificaron mediante análisis cualitativo por EDS como CeO_2 .

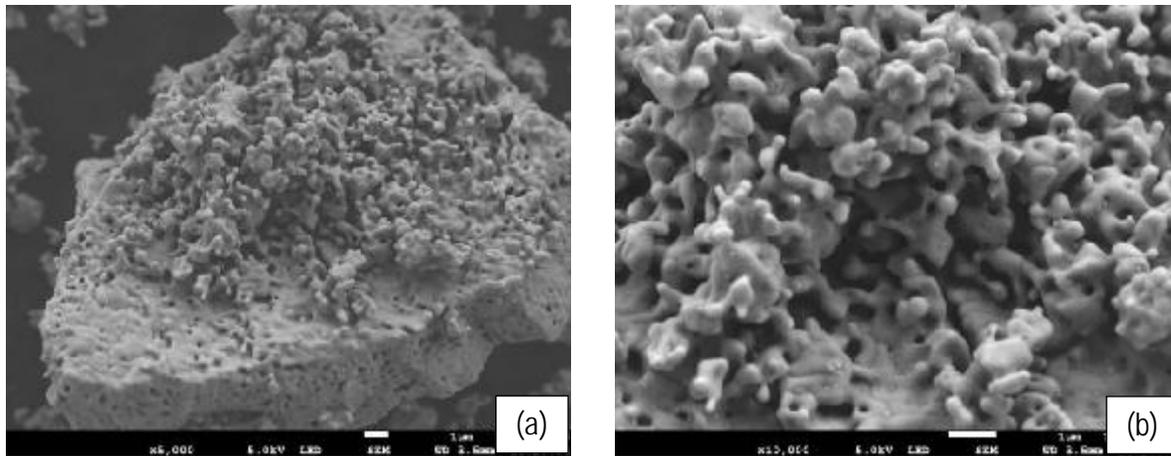


Figura 4. Micrográficas obtenidas con MEB de $\text{Ce}_{0.5}\text{Y}_{2.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($x=0.5$) tratadas a 1400°C durante 2 h a diferentes magnificaciones: (a) $\times 5000$ y (b) $\times 10000$

Se realizó la caracterización magnética de los polvos molidos a temperatura ambiente durante 5 h, variando la concentración de Cerio (x), desde 0 hasta 0.5, sin tratamiento térmico y tratados térmicamente a 1400°C , los resultados se muestran en la figure 5 y 6, respectivamente. En la figura 5, se aprecia que los materiales molidos muestran un comportamiento ferrimagnético, con una baja magnetización específica, la cual alcanza un valor máximo de 2.5 emu/g, asociado al comportamiento magnético del material presente, el cual fue caracterizado mediante DRX como ortoferrita (YFeO_3) dopada con Ce, la cual se forma durante la molienda. Es posible observar que la presencia de Ce^{3+} en la estructura de la ortoferrita incrementa ligeramente la magnetización específica, pero no lo hace de manera sistemática. Lo anterior se puede asociar a la deformación estructural generada durante la molienda de alta energía, que distorsiona la red y modifica la orientación de los espines.

La figura 6, en la que se muestra el ciclo de histéresis de los polvos molidos y tratados térmicamente, se observa que todas las muestras presentan un comportamiento ferrimagnético, con una magnetización de saturación muy elevada, en comparación al que presentan las mezclas molidas, con valores cercanos a 27.5 emu/g, acorde con otros métodos de síntesis [1,3,5,6,8,10]. Lo anterior se atribuye a la transformación de ortoferrita (YFeO_3) a YIG, a causa del tratamiento térmico. Adicionalmente se obtuvieron coercitividades entre 21 y 48 Oe, para $x=0$ y $x=0.5$, respectivamente, lo cual se asocia, tal como se comentaba anteriormente, a la distorsión de la red provocada por la sustitución catiónica; el incremento gradual de la coercitividad es dependiente de los dominios magnéticos, pureza de la fase y a la contribución magnética del ión Ce^{3+} . Para todas las composiciones estudiadas, se alcanza la saturación magnética aplicando 2 kOe, lo cual indica que se magnetiza muy rápidamente.

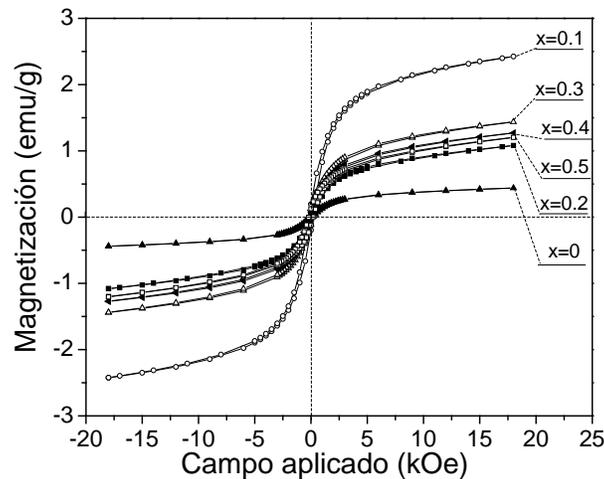


Figura 5. Ciclo de histéresis magnética de polvos de $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ para obtener $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, variando x desde 0 hasta 0.5, molidos durante 5 h, sin tratamiento térmico.

Respecto al efecto de Ce^{3+} , en la misma Figura 6b, donde se muestra una ampliación de los ciclos de histéresis, es posible observar que la adición de este catión disminuye la magnetización de saturación, desde 27.5 emu/g a 26.1 emu/g, para la muestra sin dopar y la dopada con 0.5% Ce, respectivamente. Por lo tanto, el Ce^{3+} produce una disminución en la magnetización de saturación y aumento en el campo coercitivo, como consecuencia de la inserción del catión Ce^{3+} (1.01 \AA y $1 \mu\text{B}$). Lo anterior se justifica en base al efecto del acoplamiento antiferromagnético entre los cationes de un catión paramagnético, Ce^{3+} ($1 \mu\text{B}$), ubicado en posiciones dodecaédricas, sustituyendo a un catión diamagnético Y^{3+} ($0 \mu\text{B}$), con los cationes del Fe^{3+} ($5 \mu\text{B}$) en la estructura YIG, promoviendo una disminución del momento magnético neto del material. Adicionalmente, la presencia de pequeñas cantidades de CeO_2 ($0 \mu\text{B}$), el cual es diamagnético, disminuye el valor de magnetización específica, especialmente para altos contenidos de Ce, debido a que es una propiedad intrínseca que cumple la teoría de mezclas.

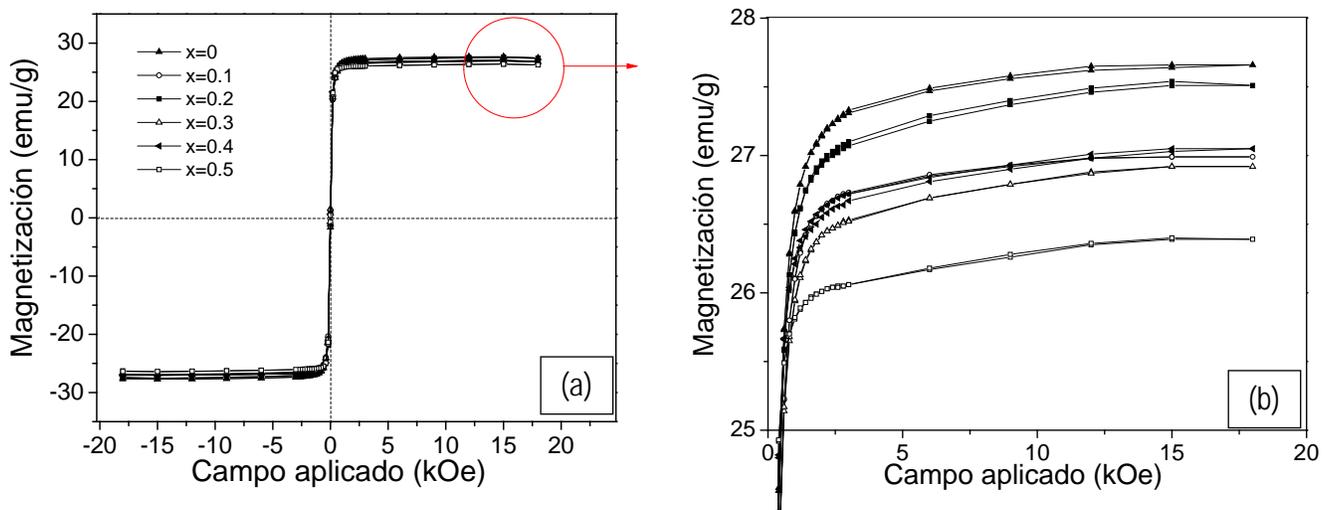


Figura 6. Ciclo de histéresis magnética de mezcla de polvos de $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ para obtener $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, variando x desde 0 hasta 0.5, molidos durante 5 h y tratadas térmicamente hasta $1400 \text{ }^\circ\text{C}$. (a) gráfico completo y (b) ampliación.

4. CONCLUSIONES

La caracterización mediante DRX de la mezcla de polvos de $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ con incrementos (Δx)=0.1 desde 0 a 0.5 demostró que se obtiene YFeO_3 , mediante molienda de alta energía (5h) siendo necesario un posterior tratamiento térmico a 1400°C , para obtener $\text{Ce}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Adicionalmente el refinamiento Rietveld detectó la presencia de las pequeñas proporciones de CeO_2 como fase secundaria, el cual se forma debido a la oxidación del Ce^{3+} en atmósfera oxidante. Se logró la completa introducción del ión de Ce^{3+} en estructura de granate para las muestras molidas durante 5 h y tratadas a 1400°C , concluyendo que el ión CeO_2 no destruye la estructura tipo granate. Se obtuvieron ciclos de histéresis de las muestras de $\text{Ce}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) molidas y tratadas térmicamente a 1400°C a temperatura ambiente con valores de magnetización de saturación de 27.5 y 26.1e mu/g para las muestras sin dopar y 0.5%Ce, respectivamente, atribuido a la sustitución de un catión diamagnético (Y^{3+}) por uno paramagnético (Ce^{3+}), además de la presencia de pequeñas cantidades de CeO_2 , concluyendo que el aumento en el contenido de Ce^{3+} produce una disminución en la magnetización de saturación y aumento en el campo coercitivo. Finalmente, las micrografías del MEB mostraron que el material está constituido por grandes aglomerados de pequeñas partículas redondeadas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la beca de doctorado otorgada por CONACyT a Esperanza Baños-López.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] E. Garskaite, K. Gibson, A. Leleckaite, J. Glaser, D. Niznansky, A. Kareiva, H.-J. Meyer: *Chemical Physics*. 2006, vol. 323, pp. 204-210.
- [2] G. Cuijing, Z. Wei, J. Rongjin, Z. Yanwei: *J. Magnetism Magn. Mat.* 2011, vol. 323, pp. 611–615.
- [3] E. J. J. Mallmann, A. S. B. Sombra, J. C. Goes, P. B. A. Fachine: *Solid State Phenomena*. 2013, vol. 202, pp. 65-96.
- [4] Y. Zhang, C. T. Wang, X. Liang, B. Peng, H. P. Lu, P. H. Zhou, L. Zhang, J. X. Xie, L. J. Deng, M. Zahradnik, L. Beran, M. Kucera, M. Veis, L. Bi: *J. Alloys Comp.* 2017, vol. 703, pp. 591-599.
- [5] M. N. Akhtar, M. A. Khan, M. Ahmad, G. Murtaza, R. Raza, S.F. Shaukat, M. H. Asif, N. Nasir, G. Abbas, M. S. Nazir, M. R. Raza. *J. Magnetism and Magnetic Materials*. 2016, vol. 368, pp. 393-400.
- [6] I. Yarici, M. Erol, E. Celik, Y. Ozturk: *Materials Science-Poland*. 2016, vol. 34, pp. 362-367.
- [7] R. D. Shannon: *Acta Cryst.* 1976, vol. 32, pp. 751-767.
- [8] N.B. Ibrahim, A.Z. Arsad: *J. Magnetism and Magnetic Materials*. 2016, vol. 401, pp. 572–578.
- [9] M. Tze-Chern, C. Jyh-Chen: *J. Magnetism and Magnetic Materials*. 2006, vol. 302, pp.74–81.
- [10] M. Niyafar, H. Mohammadpour, N. Khalafi: *J. Alloys Comp.* 2016, vol. 688, pp.357-362.
- [11] F. Sánchez-De Jesús, C.A. Cortés-Escobedo, R. Valenzuela, S. Ammar, A.M. Bolarín-Miró: *Ceramics International*. 2012, vol. 38, pp. 5257–5263.
- [12] A. M. Bolarín-Miró, F. Sánchez-De Jesús, R. Valenzuela, C.A. Cortés-Escobedo, S. Ammar: *J. Alloys Comp.* 2014, vol. 586-1, pp. S90-S94.