

ESTUDIO DEL DOPAJE Y CARACTERIZACIÓN DE HEXAFERRITA DE ESTRONCIO CON Gd^{3+} OBTENIDA MEDIANTE MECANOSÍNTESIS

R. L. Palomino-Resendiz^a, F. N. Tenorio-González^a, F. Sánchez-De Jesús^a, A. M. Bolarín-Miró^a, C.A. Cortés-Escobedo^b, L. E. Hernández-Cruz^a, F. Legorreta-García^a

^aÁrea Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
robertopalominomecatronica@gmail.com

^bCentro de Investigación e Innovación Tecnológica del IPN, Azcapotzalco, Distrito Federal

RESUMEN

En este trabajo se evalúan las propiedades magnéticas y la estructura cristalina de la hexaferrita de estroncio (tipo M) dopada con Gd^{3+} . Siguiendo la fórmula $Gd_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ (donde $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ y 0.4), se sintetizó una serie de hexaferritas mediante molienda de alta energía, empleando mezclas estequiométricas de Fe_2O_3 , $SrCO_3$ y Gd_2O_3 durante 5 h y posterior tratamiento térmico a $850\text{ }^\circ\text{C}$. Los resultados de DRX y refinamiento Rietveld revelaron la presencia de una fase prioritaria de tipo hexagonal, y al incrementar el nivel de dopaje se incrementa la cantidad de hematita (Fe_2O_3), debido a que Gd^{3+} ocupa posiciones de Sr^{2+} , lo que promueve la formación de vacancias para mantener la electroneutralidad, disminuyendo la cantidad de hematita necesaria para la reacción. La coercitividad incrementa notablemente hasta 7 kOe, para niveles de sustitución (x) de 0.4 mol de Gd, los cuales son valores no reportados por otros métodos. La magnetización oscila entre 40 y 60 emu/g, lo cual depende directamente de la proporción de hematita sin reaccionar, como consecuencia de la temperatura y del incremento de anisotropía magnética provocada por el nivel de dopaje.

Palabras Clave: hexaferritas dopadas con Gd, $SrFe_{12}O_{19}$ dopada, alta coercitividad, molienda de alta energía, propiedades magnéticas

ABSTRACT

In this study the magnetic properties and the crystal structure of strontium hexaferrite (type M) doped with Gd^{3+} are evaluated. Following the $Gd_xSr_{(1-x)}Fe_{12}O_{19}$ formula (where $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ and 0.4), a series of hexaferrites was synthesized by high energy milling using stoichiometric mixtures of Fe_2O_3 and $SrCO_3$ Gd_2O_3 for 5 h and subsequent heat treatment at $850\text{ }^\circ\text{C}$. XRD results and Rietveld refinement revealed the presence of a primary phase of hexagonal type, and by increasing in the doping level, the amount of hematite (Fe_2O_3) is increased, due to that the Gd^{3+} is in positions of Sr^{2+} , which promotes the formation of vacancies to maintain electroneutrality, decreasing the amount of hematite necessary for the reaction. The coercitivity increases significantly up to 7 kOe, for substitution levels (x) of 0.4 mol of Gd, value which is not reported by other methods. The magnetization is between 40 to 60 emu/g, which depends directly on the proportion of

unreacted hematite, as a result of the temperature and increased of magnetic anisotropy caused by the doping level.

Keywords: Gd doped hexaferrite, doped $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, high coercivity, high energy ball-milling, magnetic properties.

1. INTRODUCCIÓN

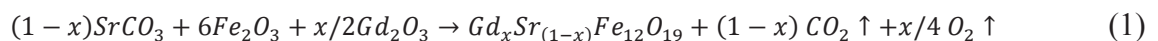
Las hexaferritas son materiales magnéticos permanentes, los cuales han sido ampliamente empleados desde su descubrimiento en los años 1950's. Existe una gran cantidad de materiales con elevada coercitividad, sin embargo las hexaferritas de estroncio $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ representan el 80% de los materiales magnéticos duros, dada su excelente relación desempeño/costo [1]. Las ferritas hexagonales pueden ser sintetizadas por diversos métodos, donde el método convencional (calcinación) se realiza a temperaturas que superan los 1300°C , por lo cual se produciendo grandes tamaños de partícula [2]. Existen otros métodos que se han empleado exitosamente en la síntesis de este tipo de cerámicos avanzados como sol-gel [3], coprecipitación [4] y microemulsión [2].

La mecanosíntesis ha mostrado buenos resultados en la síntesis de este tipo de ferritas, logrando sintetizar hexaferritas de estroncio ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) con valores en magnetización de saturación entre 40-60 emu/g y coercitividades en el rango de 3100 – 5700 Oe [5-7]. Lo anterior es asociado a la gran cantidad de defectos y energía interna generados por el proceso [8].

En este trabajo se presenta un estudio sistemático sobre el efecto del nivel de dopaje con Gd^{3+} en la estructura cristalina y las propiedades magnéticas de hexaferrita de estroncio, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, para determinar el mecanismo de dopaje.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se prepararon mezclas estequiométricas de SrCO_3 (pureza 98%, sigma aldrich), Fe_2O_3 (pureza 0.9998%, sigma aldrich) y Gd_2O_3 (pureza 0.999%, sigma aldrich) para obtener $\text{Gd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ (donde $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ y 0.4) de acuerdo a la reacción:



Las mezclas se sometieron a molienda de alta energía durante 5 h, empleando un molino Spex 8000D (relación en peso bolas:polvo de 10:1), a temperatura ambiente en atmósfera de aire, como medios de molienda se emplearon viales de acero endurecido de 50 cm^3 y esferas de acero diámetro 1.27 cm. Los polvos molidos (activados mecánicamente) se sometieron a tratamiento térmico a 850°C en un horno de tubo marca Barnstead modelo F21135 durante 2 h con calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. $^\circ\text{C}$. Se empleó un difractómetro marca Inel modelo Equinox 2000 para realizar el análisis de difracción de rayos X (DRX), la caracterización se generó con radiación $\text{CoK}\alpha 1$ ($\lambda=1.7890100\text{ \AA}$) en un rango de 20° - 85° (2θ). El estudio de las propiedades magnéticas se realizó sobre los materiales en

estado polvo, que es compactado dentro de una capsula, se empleó un magnetómetro de muestra vibrante marca Microsense EV7 (VSM) aplicando ciclos de histéresis con un campo máximo de ± 18 kOe a temperatura ambiente.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se presentan los difractogramas de muestras molidas y tratadas térmicamente a 850°C durante 2h, con diferente composición $\text{Gd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ (donde $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ y 0.4). Tal como se puede observar, en todas las muestras la fase obtenida prioritaria es la hexaferrita de estroncio ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, PDF# 00-079-1411), pero se detecta la presencia de una fase secundaria minoritaria, correspondiente a hematita (Fe_2O_3 , PDF# 00-039-1346), lo cual indica que en las condiciones experimentales, la reacción no se ha completado de acuerdo a la estequiometría mostrada en la ecuación 1. Al incrementar el valor de x , se observa un incremento en la intensidad de los picos correspondientes a la hematita con respecto a los de la hexaferrita, lo cual es indicativo de un aumento en la cantidad de hematita presente en los polvos sintetizados. Paralelamente es posible apreciar la aparición de un nuevo pico alrededor de 38° cuando el valor de x incrementa hasta 0.3, este pico se hace más notable para valores de x de 0.4.

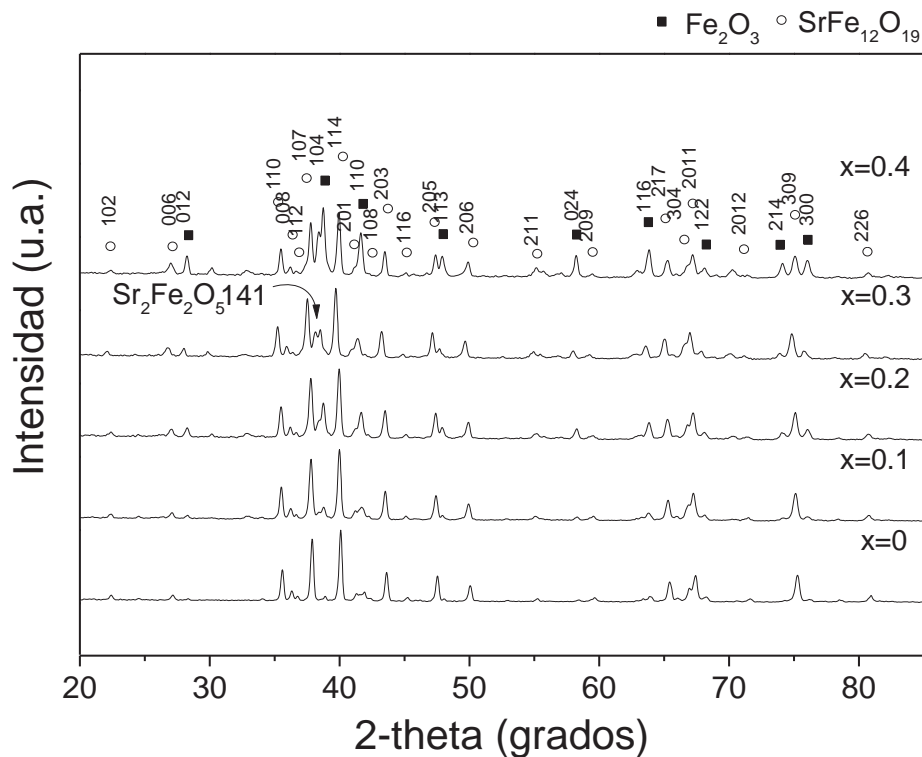


Figura 1. Difractogramas de mezclas de precursores molidos durante 5 h y tratados térmicamente a 850°C durante 2 h, modificando el nivel dopaje (x) de 0 a 0.4.

Con la finalidad de cuantificar las fases presentes, se realizó refinamiento mediante método Rietveld, cuyos resultados se muestran en la Figura 2, donde se presentan los porcentajes de las fases presentes en función del nivel de dopaje, x , así como los parámetros de red de la hexaferrita. Los resultados

confirman que la estructura predominante en todas las muestras (independiente del nivel de dopaje) es la hexagonal propia de la hexaferrita de estroncio, y como secundaria la romboédrica, asociada a la hematita (Fe_2O_3). A partir de $x=0.3$ se forma una nueva fase correspondiente a un óxido de diestroncio dihierro (III) ($\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, PDF# 00-070-0836), el cual se forma al incrementar la cantidad de Gd en el dopaje, de manera contraria, con menos cantidad de Gd no hay suficiente para formar dicho compuesto.

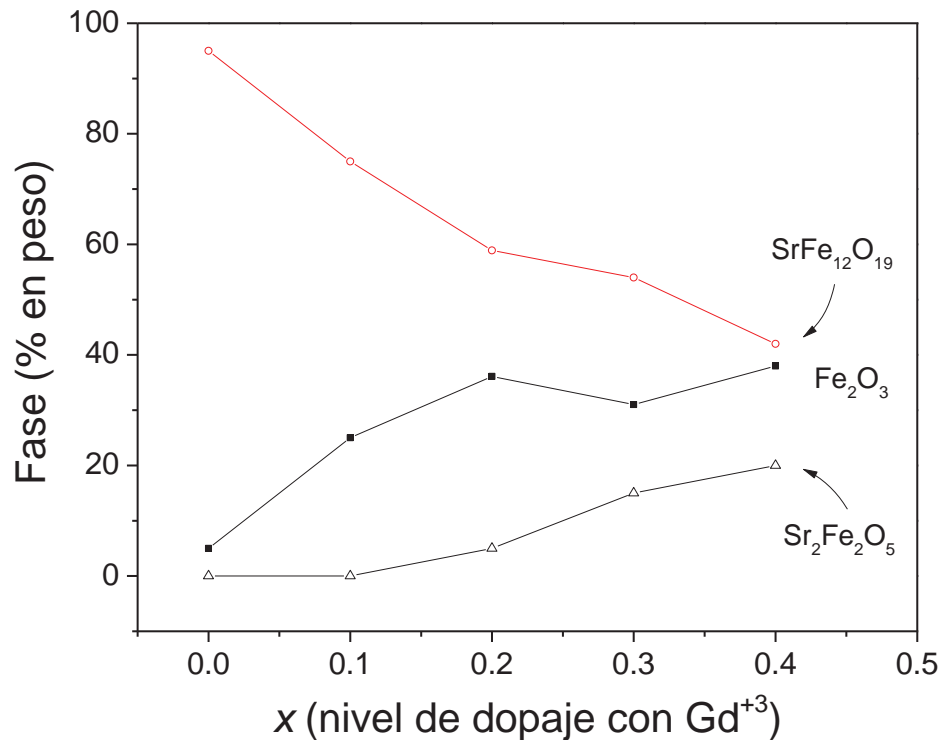


Figura 2. Resultados de refinamiento Rietvelt: fases presentes versus nivel de dopaje (x) de mezclas de precursores molidos durante 5 h y tratados térmicamente a 850°C durante 2 h, modificando el nivel dopaje (x) de acuerdo a la fórmula $\text{Gd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$.

Adicionalmente, en la Figura 2 se puede observar un incremento del porcentaje de hematita desde 5 hasta 31 % en peso, para valores de x de 0 y 0.3, respectivamente. Lo anterior se justifica en base a la teoría de formación de defectos en sólidos iónicos. Aceptando que el Gd^{3+} sustituye al Sr^{2+} en posiciones intersticiales tipo 2b (como se muestra en la Figura 3), para mantener la neutralidad iónica del compuesto, se deberán de crear vacancias, debido a que el Gd^{3+} está aportando una carga extra por cada sustitución.[9-10] Por lo anterior, por cada 3 iones de Gd^{3+} ocupando posiciones del Sr^{2+} , se genera una vacancia de Fe^{3+} , para mantener la electroneutralidad, expresado de acuerdo a la notación de Kröger-Vink se define:



El Fe^{+3} que sale del material para formar las vacancias en el material, reacciona rápidamente con el O_2 del ambiente para formar Fe_2O_3 , de acuerdo a la reacción:



Si se acepta que el mecanismo de sustitución se produce ocupando posiciones del Sr^{2+} , se justificaría la presencia de Fe_2O_3 en los polvos, al incrementar el nivel de dopaje, como se extraía del refinamiento Rietveld mostrado en la Figura 2.

Sobre la base del análisis realizado mediante DRX y su refinamiento, la estructura cristalina de la hexaferrita dopada se simuló en el software CrystalMaker, como se muestra en la figura 3.

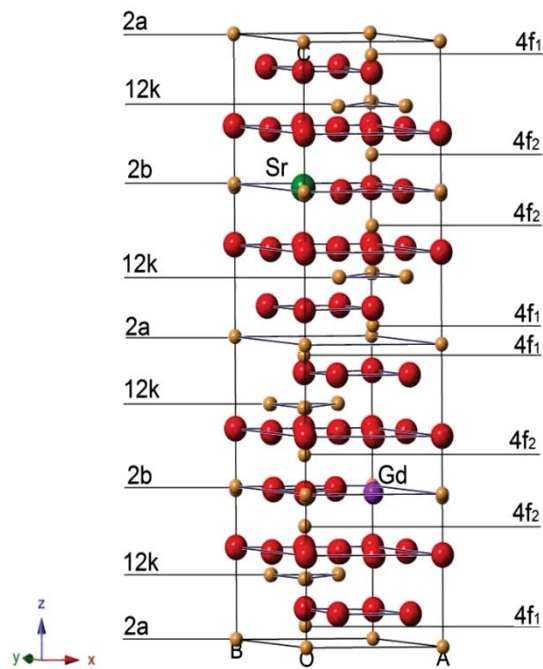


Figura 3. Estructura cristalina de la hexaferrita de estroncio dopada con Gd^{+3} , $\text{Gd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$.

Con la finalidad de confirmar los resultados en referencia al mecanismo de sustitución, a la vez de conocer las propiedades magnéticas de los materiales sintetizados, se presenta en la Figura 4 los ciclos de histéresis de mezclas de precursores molidos durante 5 h y tratados térmicamente a 850°C durante 2 h, modificando el nivel de dopaje (x) desde 0 hasta 0.4.

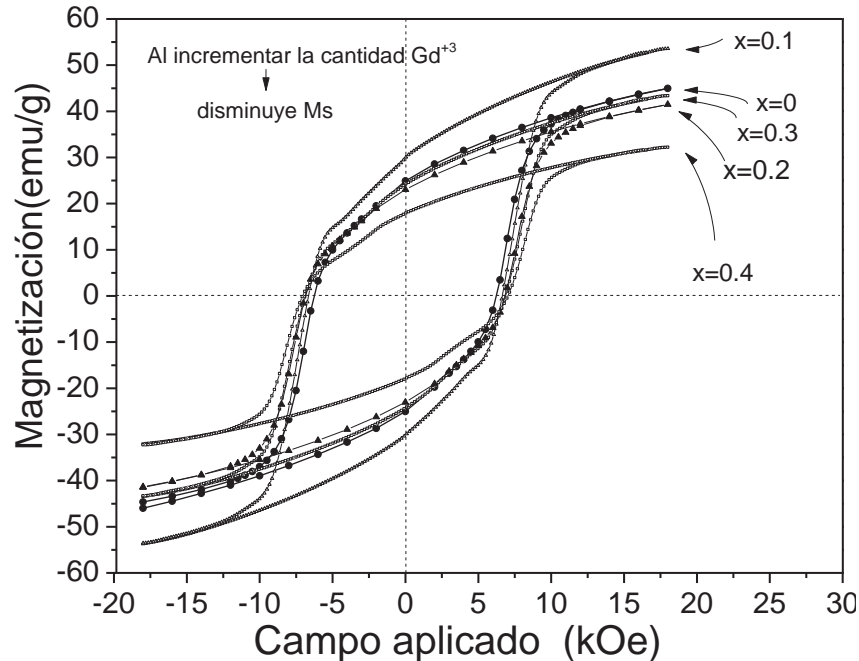


Figura 4. Ciclos de histéresis magnética de mezclas de precursores molidos durante 5 h y tratados térmicamente a 850°C durante 2 h, modificando el nivel dopaje (x) de 0 a 0.4.

En la Figura 4 se observa que el valor de magnetización específica a 18 kOe de la hexaferrita pura (sin dopar) es ligeramente inferior al reportado como valor máximo para este tipo de material (58 emu/g) [7], lo cual se debe a la presencia de Fe_2O_3 en los polvos (cuantificada en los análisis de DRX), dado que la Fe_2O_3 presenta un comportamiento ferromagnético débil a temperatura ambiente con $M \sim 0.8$ emu/g a 18 kOe [11].

En la misma figura 4 es posible apreciar que, en términos generales, al incrementar la proporción de Gd^{3+} en el material disminuye la magnetización específica, a excepción de la sustitución de 0.1 (x), composición para la cual la magnetización específica aumenta hasta 54 emu/g, lo cual representa un incremento del 22% respecto al mismo material sin dopar. Como es sabido, la magnetización es una propiedad intrínseca del material, por lo que para determinar su valor, se conjugan dos aspectos: la composición química y la estructura cristalina. En el caso estudiado, la disminución de la M_s con el incremento de Gd^{3+} se puede asociar a la presencia de hematita. Sin embargo, para valores de x igual a 0.1, la magnetización específica de saturación incrementa sustancialmente, lo cual no se pueda justificar con la composición, debido a que la presencia de hematita disminuiría la magnetización (efecto opuesto al observado), por lo que se debe atribuir a una modificación en la estructura cristalina.

La magnetización en la hexaferrita se debe a la ubicación de los iones Fe^{3+} , los cuales son portadores de un momento magnético de $5\mu_B$, y cuando se encuentran en posiciones intersticiales con alineación de sus espines paralelos, generan un incremento de la magnetización, y del mismo modo, una

disminución cuando se ubican en posiciones antiparalelas. Asumiendo que la sustitución es las posiciones de Sr^{2+} y considerando que el ión Sr^{2+} (no magnético) es substituido por el ión Gd^{3+} (magnético), en una posición con alineación paralela de sus momentos magnéticos, al hacer la sustitución, incrementa la magnetización por el momento magnético aportado por el Gd^{3+} , el cual es de $6\mu_B$, y se suma a la magnetización aportada por los iones de Fe^{3+} . Este efecto no se detecta para el caso de $x=0.2$, debido a que el efecto de la composición (disminución de M_s por el incremento de Fe_2O_3) supera al incremento generado por la sustitución intersticial, que son las mismas que en el $x=0.1$, puesto que sólo hay 1 ión de Sr^{2+} que se puede sustituir por celda unitaria y la solubilidad en posiciones de Sr es muy baja, de acuerdo a las reglas de Hume-Rothery. En lo que respecta a la coercitividad y remanencia magnética, se presentan los resultados cuantitativos de sus valores en función del % de Gd en la Tabla I, donde se puede observar que el comportamiento de la coercitividad muestra un incremento con el nivel de dopaje (x), hasta alcanzar valores de 7 kOe por encima de los valores reportados para este material, lo cual se debe básicamente al incremento de la anisotropía magnética por la presencia de iones de Gd^{3+} en la estructura, provocando deformaciones estructurales debido al radio iónico de Gd^{3+} , lo cual confirma los datos de microstrain extraídos del refinamiento Rietveld y presentados en la Figura 2.

Tabla I. Propiedades magnéticas de los polvos sintetizados.

Nivel de dopaje (x)	Hc (kOe)	M_s (emu/g)	Mr (emu/g)
0	6.21	44.99	24.93
0.1	6.65	54	30.09
0.2	6.83	41.48	23.06
0.3	6.89	43.38	24.27
0.4	7.05	32.21	17.96

4. CONCLUSIONES

Hexaferrita de estroncio dopada con Gd fue sintetizada mediante molienda de alta energía de mezclas de polvos (Fe_2O_3 y SrCO_3), durante 5 horas y aplicando un TT de 850°C , modificando el nivel de dopaje, x , desde 0 hasta 0.4. Los resultados de DRX mostraron que, en las condiciones estudiadas, se obtiene para todas las composiciones un material compuesto prioritariamente por hexaferrita de estroncio, junto con un componente minoritario de Fe_2O_3 y una fase secundaria $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. Al incrementar el nivel de dopaje, incrementa la cantidad de fase secundaria (Fe_2O_3) debido a que los defectos (vacancias de Fe^{3+}) generadas durante el proceso de sustitución, y su reacción con el O_2 de la atmósfera. La magnetización específica disminuye con el incremento de Gd, presentando una excepción cuando x es igual a 0.1, debido a que el Gd se solubiliza completamente en la estructura. El campo coercitivo aumenta sistemáticamente con el incremento de Gd, lo cual se atribuye a un incremento en la anisotropía magnética y distorsión de la estructura cristalina, corroborado por refinamiento Rietveld.

BIBLIOGRAFÍA

1. PULLAR, R. C. Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics, *Progress Mat. Sci.* Vol 57, 7, 2012, pp. 1191-1334.
2. SHARMA, P. ROCHA, R.A. MEDEIROS, S.N. PAESANO JR, A. Structural and magnetic studies on barium hexaferrite prepared by mechanical alloying an conventional route. *J. Alloys Compd.* 443, 2007, pp. 37-42.
3. DANG, T.M.H. TRINH V.D. BUI, D.H. PHAN, M.H. HUYNH, D.C. Sol-gel hydrothermal synthesis of strontium hexaferrite and the relation between their crystal structure and high coercivity properties. *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* Vol. 3, 2012, pp. 025015-025021.
4. JEAN, M. NACHBAUR, V. BRAN, J. LE BRETON, J-M. Synthesis and characterization of SrFe₁₂O₁₉ powder obtained by hydrothermal process, *J. Alloys Comp.* Vol. 496, 1, 2010, pp. 306-312.
5. SÁNCHEZ-DE JESÚS, F. BOLARÍN-MIRÓ, A.M. CORTÉS-ESCOBEDO, C.A. VALENZUELA, R. AMMAR, S. Mechanochemical synthesis, crystal structure and magnetic characterization of M-type SrFe₁₂O₁₉. *Ceramics International.* Vol. 40, 2014, pp. 4033-4038.
6. LUO, J. H. Preparation of Strontium Ferrite Powders by Mechanochemical Process. *Applied Mechanics and Materials.* Vol. 110, 2012, pp. 1736-1740.
7. BOLARÍN-MIRÓ, A.M. SÁNCHEZ-DE JESÚS, F. CORTÉS-ESCOBEDO, C.A. DÍAZ-DE LA TORRE, S. VALENZUELA, R. Synthesis of M-type SrFe₁₂O₁₉ by mechanochemical synthesis assisted by spark plasma sintering *Journal of Alloys and Compounds* 643 (2015) 226-230.
8. SORT, J. NOGUÉS, J. SURIÑACH, S. MUÑOZ, J.S. BARO, M.D. Coercivity enhancement in ball-milled and heat-treated Sr ferrite with iron sulphide. *J. Metastable Nanocrystalline Mat.* Vol 15, 2003, pp. 599-604.
9. JACOBO, S.E. BERCOFF, P.G. Coercivity enhancement of hexagonal ferrites. *Solid State Phenomena, Trans Tech Publ,* 2013, pp. 113-125.
10. NARANG, S.B. SINGH, A. SINGH, K. High frequency dielectric behavior of rare earth substituted Sr-M hexaferrite. *Journal of Ceramic Processing Research,* Vol. 8, 5, 2007, pp.347-351.
11. TADIC, M. CITAKOVIC, N. PANJAN, M. STANOJEVIC, B. MARCOVIC, D. JOVANOVIC, D. SPASOJEVIC, V. Spasojevic, Synthesis, morphology and microstructure of pomegranate-like hematite (α -Fe₂O₃) superstructure with high coercivity, *J. Alloys Comp.* Vol. 543, 5, 2012, pp. 118-124.