

MECANOSÍNTESIS DE $Gd_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{12}O_{19}$: ESTRUCTURA CRISTALINA Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS

Félix Sánchez-De Jesús^a, Felipe N. Tenorio^a, Claudia A. Cortés^b, Ana M. Bolarín-Miró^a

^aÁrea Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
fsanchez@uaeh.edu.mx

^bCentro de Investigación e Innovación Tecnológica del IPN, Azcapotzalco, D. F.

RESUMEN

En este trabajo se presentan resultados del uso de molienda de alta energía para producir hexaferrita de estroncio dopada con gadolinio, $Gd_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{12}O_{19}$. El objetivo de este trabajo fue estudiar la relación entre las condiciones de síntesis de los polvos de hexaferrita, la estructura cristalina y sus propiedades magnéticas (magnetización de saturación y coercitividad). Mezclas estequiométricas de polvos de Gd_2O_3 , $SrCO_3$ y Fe_2O_3 , fueron sometidas a molienda durante 5 h, en un molino SPEX 8000D en atmósfera de aire, empleando una relación en peso bolas:polvo de 10:1. Los polvos molidos se sometieron a tratamiento térmico durante 2 h a temperaturas entre 500 y 1200°C. Se empleó difracción de RX para elucidar la estructura cristalina en función de la temperatura de tratamiento térmico. Las propiedades magnéticas se determinaron mediante el empleo de un magnetómetro de muestra vibrante (MMV). Los resultados mostraron que es factible obtener $Gd_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{12}O_{19}$ con estructura hexagonal mediante mecano-síntesis y posterior tratamiento térmico a temperatura superior a 800°C, con la presencia de hematita, Fe_2O_3 , que no ha reaccionado completamente. Incrementos de temperatura en el tratamiento no modifican la estructura cristalina, sólo disminuye la cantidad de hematita presente y por lo tanto, las propiedades magnéticas. Los polvos sintetizados presentaron alta coercitividad (7.7 kOe) y adecuada magnetización de saturación, 43.7 emu/g, a 18 kOe, un poco inferior a la reportada debido a la presencia de pequeñas proporciones de hematita.

1. INTRODUCCIÓN

Las hexaferritas más conocidas son las: tipo-M, tipo-Y, tipo-Z, tipo-W, tipo-X y tipo-U, entre ellas la ferrita hexagonal tipo-M ha sido estudiada ampliamente, debido a sus excelentes propiedades, tales como amplia coercitividad, estabilidad química, anisotropía magnética y alta temperatura de Curie [1]. Este tipo de hexaferrita tiene fórmula química de $MeFe_{12}O_{19}$ (Me=Ba, Sr, Pb), donde la complejidad de la estructura exige que los radios iónicos divalentes “Me” tengan aproximadamente el mismo radio iónico divalente oxígeno [2], en consecuencia, al realizar dopaje sustitucional Sr^{2+} son recomendables bajos porcentajes, si el radio iónico divalente así lo exige. Los estudios realizados sobre dopaje han arrojado buenos resultados, por tal razón se han generado un gran número de investigaciones, entre las cuales se puede mencionar la utilización de: La, Tb, Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Zr-Cd y La-Pr, cabe señalar que los mejores resultados se obtienen entre 0.1 y 0.3 sustitucional [3-7].

Experimentalmente las propiedades magnéticas de las hexaferritas dependen del método de síntesis y de los parámetros del método, por ejemplo el valor de saturación de magnetización M_s de hexaferrita de estroncio preparada por etilenglicol con el método hidrotermal fue de aproximadamente 10.6 emu/g, mientras que al emplear la ruta de co-precipitación-calcinación se obtienen 84.15 emu/g, por otra parte

los valores de coercitividad H_c se ubican entre 2937 y 5607 Oe [8], de esta manera se justifica la síntesis por un gran número de métodos, entre los cuales se encuentra mecano-síntesis [9], sol-gel [10], síntesis asistida por microondas [11], co-precipitación, técnica de citrato-gel y otras. Sin embargo y tal como se muestra en la síntesis de $BaFe_{12}O_{19}$, el proceso mecano-síntesis continua siendo de gran interés, ya que proporciona resultados en términos estructurales y propiedades magnéticas no obtenidos por rutas convencionales y químicas.

A continuación se presentan resultados arrojados por el método de mecano-síntesis para producir hexaferrita de estroncio dopada con gadolinio, $Gd_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{12}O_{19}$. El objetivo de este trabajo fue estudiar la relación entre las condiciones de síntesis de los polvos de hexaferrita, la estructura cristalina y sus propiedades magnéticas (magnetización de saturación y coercitividad).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

A partir de la estequiometría de la hexaferrita dopada del tipo $Gd_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{12}O_{19}$, se preparó una mezcla de polvos que se sometió a molienda de alta energía. Los materiales de partida fueron polvos de: $SrCO_3$ (pureza 98%, sigma aldrich), Fe_2O_3 (pureza 99.98%, sigma aldrich) y Gd_2O_3 (pureza 99.9%, sigma aldrich). El proceso mecano-síntesis se llevó a cabo en un molino Spex 8000D empleando una relación en peso bolas:polvo de 10:1, a temperatura ambiente en atmosfera de aire, como medios de molienda se emplearon viales de acero endurecido de 50 cm³ y esferas de acero con diámetro de 1.27 cm. El tiempo de molienda fue de 5 horas divididas en 90 min de trabajo por 30 min de descanso para evitar sobrecalentamiento en los viales. Los polvos molidos se sometieron a tratamiento térmico (horno de mufla tubular marca Barnstead modelo F21135) durante 2 h con calentamiento de 10°/min hasta temperaturas de 850°, 1100° y 1200° C.

Se empleó un difractor marca Inel modelo Equinox 2000 para realizar el análisis de Difracción de Rayos X, DRX, los polvos fueron analizados con radiación $CoK\alpha_1$ ($\lambda=1.7890100$ Å) empleando un rango de 20°-85° (2 θ), en vista que el equipo posee un detector curvo, el tiempo-escaneo fue de 15 min ofreciendo un paso de 0.0315008. El estudio de las propiedades magnéticas se realizó a temperatura ambiente, y se empleó un magnetómetro de muestra vibrante marca Microsense EV7 (VSM) aplicando ciclos de histéresis con un campo máximo de ± 18 kOe.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 muestra el análisis mediante DRX, de donde se concluye que no es posible obtener la hexaferrita de estroncio dopada con gadolinio al someter el material durante 5 h de molienda, puesto que no se distinguen los picos característicos de esta fase, no obstante se genera hematita (Fe_2O_3 , ICSD #22505) que muestra alguna proporción de difusión de átomos, proporcionados por el resto de materiales precursores. Esta fase intermedia permite reducir la cantidad de energía que deberá ser suministrada mediante tratamiento térmico, sin embargo con ninguna de las temperaturas de ensayo empleadas en este trabajo se ha podido obtener por completo el ordenamiento atómico deseado. A 850 °C comienza la transformación de hexaferrita, lo cual se evidencia por la presencia de nuevos picos, correspondientes a la fase típica de la hexaferrita ($SrFe_{12}O_{19}$, ICSD #16158), pero no han aparecido por completo los picos característicos de la fase deseada.

A partir de 950°C aparecen completamente los picos correspondiente a la hexaferrita, pero se mantienen los picos característicos de Fe_2O_3 , incluso a 1200°C aún existe mezcla de hematita (Fe_2O_3) con hexaferrita de estroncio dopada con gadolinio ($Gd_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{12}O_{19}$), lo cual es atribuido a la diferencia en el estado de oxidación del ión sustitucional Gd^{+3} , con respecto al ion sustituido Sr^{2+} , que genera a su vez vacancias para mantener la neutralidad iónica necesaria para que el cerámico sea estable en condiciones normales.

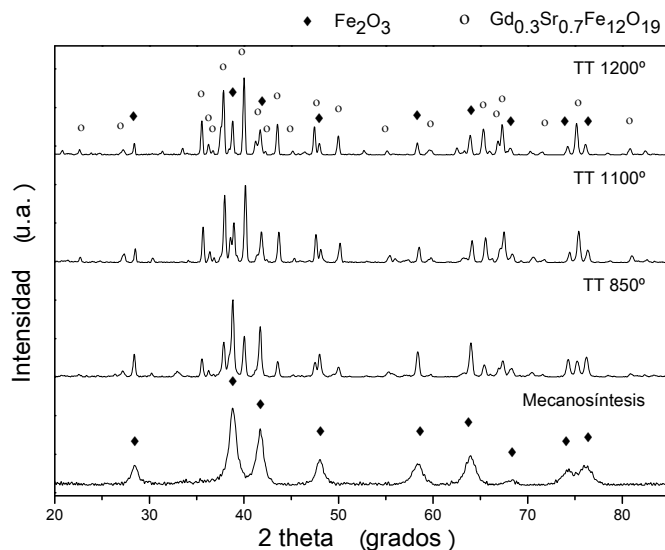


Figura 1. Difractogramas de polvos después de mecanosíntesis, TT 850°, 1100° y 1200°C

En la fig. 2 se presentan los ciclos de histéresis magnéticos para los materiales sintetizados, en el cual se aprecian las características magnéticas de la hematita cuando finaliza el proceso de mecanosíntesis, ya que su campo coercitivo es prácticamente nulo y el valor de magnetización tiende a cero, con apenas 0.8 emu/g. Al aplicar el TT a 850°C, la Fe_2O_3 se ha transformado en hexaferrita dopada, con un campo coercitivo de 7.7 kOe, pero la transformación es parcial, ya que la magnetización es de 22.4 emu/g, propiedad que se intensifica hasta 38.8 emu/g cuando el TT se aplica a 1100°C, a esta temperatura la coercitividad es de 6.1 kOe. Sin duda los mejores valores de magnetización se obtienen a 1200°C siendo 43.7 emu/g, no así la coercitividad ya que es de 4.7 kOe. Recordando que la coercitividad es una propiedad extrínseca y por lo tanto dependiente de numerosas factores tales como el tamaño de partícula.

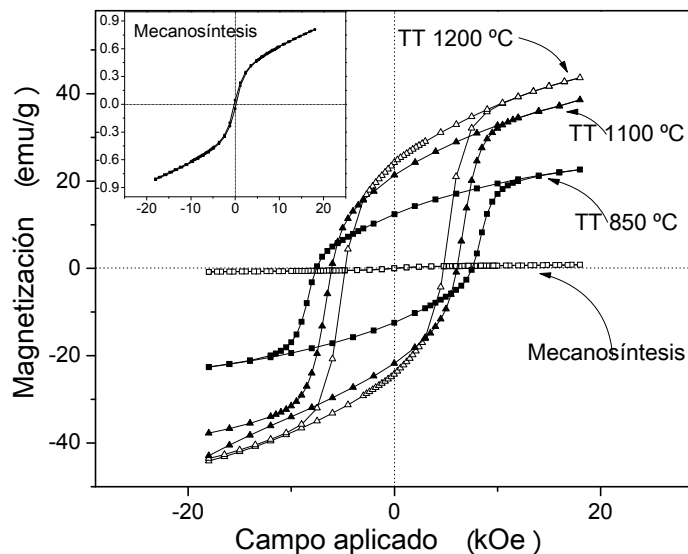


Figura 2. Estudio por VSM de polvos después de mecanosíntesis, TT 850°, 1100° y 1200°C

CONCLUSIONES

La aplicación de molienda de alta energía sobre mezclas de polvos (Fe_2O_3 y SrCO_3) durante 5 horas y aplicando un TT de 1200°C produce $\text{Gd}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ con la presencia de hematita que no ha reaccionado completamente durante el proceso de síntesis. Incrementos de temperatura en el tratamiento térmico no modifican la estructura cristalina, sólo disminuye la cantidad de hematita presente y por lo tanto, las propiedades magnéticas, particularmente la magnetización. Los polvos sintetizados presentaron alta coercitividad (7.7 kOe) y adecuada magnetización específica a 18 kOe de 43.7 emu/g, un poco inferior a la reportada debido a la presencia de pequeñas proporciones de hematita.

BIBLIOGRAFÍA

1. A. Guk Hwan, H. Tae Yeon, K. Jongryoul, K. LimBae, K. Namseok, J. Kwang Won, K. Min y C. Yong Ho, "Novel method for low temperature sintering of barium hexaferrite with magnetic easy-axis alignment" *Journal of the European Ceramics Society*, (2014) vol. 34, pp. 1227-1233.
2. S. Kanagesan, M. Hashim, S. Jesurani, T. Kalaivani, I. Ismail y M. Shafie, "Particle morphology and magnetic properties of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ powder calcined conventionally and by microwave heating" *Journal of alloys and compounds*, (2012) vol. 543, pp. 49-52.
3. B. K. Rai, S. R. Mishra, V. V. Nguyen y J. P. Liu, "Influence of RE^{3+} co-substitution on the structure and magnetic properties of $\text{Sr}_{0.82}\text{RE}_{0.18}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ (RE: $\text{La}_{0.18-x}\text{Pr}_x$) ferrites" *Journal of alloys and compounds*, (2013) vol. 581, pp. 275-281.
4. M. Naeem Ashiq, M. Javed Iqbal y I. Hussain Gul, "Structural, magnetic and dielectric properties of Zr-Cd substituted strontium hexaferrite ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) nanoparticles" *Journal of alloys and compounds*, (2009) vol. 487, pp. 341-345.
5. B. K. Rai, S. R. Mishra, V. V. Nguyen y J. P. Liu, «Synthesis and characterization of high coercivity rare-earth ion doped $\text{Sr}_{0.9}\text{RE}_{0.1}\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ (RE: Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, and Gd)" *Journal of Alloys and Compounds*, (2013) vol. 550, pp. 198-203.
6. I. Ali, M. U. Islam, M. S. Awan, M. Ahmad, M. Naeem Ashiq y S. Nasseem, "Effect of Tb^{3+} substitution on the structural and magnetic properties of M-type hexaferrites synthesized by sol-gel auto-combustion technique" *Journal of alloys and compounds*, (2013) vol. 550, pp. 564-572.
7. W. Onrebroy, K. Papato, G. Rujijanagul, K. Pengpat y T. Tunkasiri, "Study of strontium ferrites substituted by lanthanum on the structural and magnetic properties" *Ceramics International*, (2012) vol. 385, pp. S415-S419.
8. Y. F. Xu, Y. Q. Ma, S. T. Xu, F. L. Zan, G. H. Zheng y Z. X. Dai, "Effects of vacancy and exchange-coupling between grains on magnetic properties of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ composites" *Materials Research Bulletin*, (2014) vol. 57, pp. 13-18.
9. F. Sánchez-De Jesús, A. Bolarín-Miró, C. Cortés-Escobedo, R. Valenzuela y S. Ammar, "Mechanosynthesis, crystal structure and magnetic characterization of M-type $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ " *Ceramics International*, (2014) vol. 40, pp. 4033-4038.
10. T. T. Viet Nga, N. Phuc Duong, T. Thanh Loan y T. Duc Hien, "Key step in the sunthesis of ultrafine strontium ferrite powders ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) by sol-gel method" *Journal of alloys and compounds*, (2014) vol. 610, pp. 630-364.
11. W. Zhanyong, Z. Liuming, L. Jieli, Q. Huichun, Z. Yuli, F. Yongzheng, J. Minglin y X. Jiayue, "Microwave-assisted synthesis of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexaferrites" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, (2010) vol. 322, pp. 2782-2785.