

Influencia del método de síntesis en las propiedades ópticas del $Y_3Fe_5O_{12}$ Influence of the synthesis method on the optical properties of $Y_3Fe_5O_{12}$

A. López-Sierra ^a, D. Salvador-García ^a, J.E. Valdivieso-Villegas ^a, L. Tamayo-Rivera ^a, M.P. Gutiérrez-Amador ^{a,*}

^a Escuela Superior de Apan, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 43920, Apan, Hidalgo, México.

Resumen

El presente trabajo reporta el estudio estructural, microestructural y óptico del óxido de ytrio y hierro, $Y_3Fe_5O_{12}$ sintetizado por cuatro métodos diferentes: reacción en estado sólido, sol-gel Pechini, síntesis hidrotermal y coprecipitación. La caracterización por difracción de rayos X de polvos mostró la obtención de una sola fase pura correspondiente a la estructura cúbica tipo granate. El análisis morfológico se realizó por microscopía electrónica de barrido, observando diferencias en el tamaño y forma de las partículas. El estudio óptico incluye la característica de reflexión óptica espectral y colorimétrica. Los espectros de reflectancia difusa muestran una clara diferencia en la amplitud y posición en las bandas de alta y baja reflectividad. Estas diferencias se asocian a las características microestructurales derivadas del método de síntesis. Se reportan los valores L^*a^*b para cuantificar el color y los valores de la energía del ancho de la brecha prohibida, calculados a partir de los espectros de reflectancia difusa. Se observó una disminución de estos valores a medida que aumenta el tamaño de los cristales.

Palabras Clave: YIG, sol-gel, hidrotermal, coprecipitación, reflectancia difusa, energía de banda prohibida.

Abstract

This work reports the structural, microstructural and optical study of yttrium iron oxide, $Y_3Fe_5O_{12}$ synthesized by four different methods: solid state reaction, Pechini sol-gel, hydrothermal synthesis and coprecipitation. The characterization by powder X-ray diffraction showed the presence of a single pure phase corresponding to the garnet-type cubic structure. The morphological analysis was carried out by scanning electron microscopy, micrographs show differences in the sizes and shapes of the particles. The optical study shows the spectral optical reflection characteristic and colorimetric quantification. The diffuse reflectance spectra exhibit a clear difference in amplitude and position in the high and low reflectivity bands. These differences are associated with the microstructural characteristics produced by the synthesis method. CIELAB values are reported to quantify the color. Energy values of the forbidden gap, calculated from the diffuse reflectance spectra by Tauc method, are reported. A decrease of the gap energy was observed as the particle size increases.

Keywords: YIG, sol-gel, hydrothermal, coprecipitation, diffuse reflectance, band gap.

1. Introducción

EL granate de ytrio y hierro, $Y_3Fe_5O_{12}$, conocido como YIG, es un sólido importante desde el punto de vista tecnológico debido a que sus propiedades ópticas y magnéticas le permiten ser aplicado en diversos dispositivos electroópticos y magnetoópticos utilizados en telecomunicaciones, algunos de ellos de altas frecuencias como: filtros, antenas, resonadores, etc.

Los óxidos con estructura tipo granate poseen propiedades notables como alta resistividad (del orden de $10^{12}\Omega$ cm), (Metselaar, R., 1978), alta permitividad relativa (alrededor de

12), (Sirdeshmukh, L., 1998), buen valor de magnetización de saturación (15-25 emu/g), coercitividad moderada (30-50Oe), (Hosseinzadeha, 2023), baja pérdida dieléctrica y ancho de línea de resonancia estrecho en la región de microondas (Mallmann, et al., 2013; Pereira, 2013 y Zavislyak, 2013).

La estructura cristalina del $\{Y_3[Fe_2](Fe_3)O_{12}$, donde { } denota cada una de las 24 posiciones *c*, o dodecaédricas, coordinadas con ocho iones O^{2-} situados en alguna de las 96 posibles posiciones *h* que constituyen el armazón del granate, [] indica una de las 16 posiciones *a* u octaédricas coordinadas con seis iones O^{2-} y () una de las 24 posiciones *d* o tetraédricas coordinadas con cuatro iones O^{2-} . Inversamente, cada ión de oxígeno tiene cuatro iones vecinos más próximos, dos

*Autor para la correspondencia: amadorg@uaeh.edu.mx

Correo electrónico: anettelopezsierra07@gmail.com (Anette López-Sierra), sa419941@uaeh.edu.mx (Diana Salvador-García), va429779@uaeh.edu.mx (Joel Enrique Valdivieso-Villegas), tamayo@uaeh.edu.mx (Lis Tamayo-Rivera), amadorg@uaeh.edu.mx (María del Pilar Gutiérrez-Amador).

dodecaédricos, uno octaédrico y uno tetraédrico. Es decir, cada ión de oxígeno pertenece simultáneamente a dos dodecaedros, un octaedro y un tetraedro. Cada uno de estos octantes se relaciona con el resto a través de rotaciones de 180°. La estructura del granate no es compacta como puedan ser las espinelas o ferritas hexagonales, sino que es una estructura muy abierta. Desde el punto de vista tecnológico esta es una de las grandes ventajas que presentan los granates, puesto que así tienen cabida en la red cristalina una amplia variedad de diferentes cationes que permiten la variación controlada de las propiedades magnéticas del material y con ello una posible optimización del mismo de cara a una determinada aplicación técnica deseada (Torres Cabrera, 2000).

Por otro lado, se sabe actualmente que las propiedades físicas de los materiales se ven influenciados por la microestructura que presentan y a su vez ésta depende del método que se utilice para su obtención.

En este trabajo se realizó la síntesis del YIG mediante cuatro métodos con el propósito de obtener microestructuras diferentes y estudiar el comportamiento de las propiedades ópticas en función de la microestructura del óxido.

2. Procedimiento Experimental

2.1 Síntesis

Se llevó a cabo la síntesis del $Y_3Fe_5O_{12}$ mediante cuatro métodos, con el propósito de obtener distintas microestructuras y estudiar la influencia de ésta en las propiedades ópticas del óxido. Los métodos utilizados fueron: sol-gel Pechini, síntesis hidrotermal, coprecipitación y reacción en estado sólido.

2.1.1 Método sol-gel Pechini

La síntesis se realizó a temperatura ambiente, mediante la reacción química:



Como reactivos se utilizaron los nitratos de ytrio y hierro hidratados de la marca Sigma Aldrich, al 99.9%. Como agente complejante de los metales se usó ácido cítrico y el etilenglicol se usó para llevar a cabo la polimerización. El pH de la reacción fue de 5. Una vez formado el gel, se evaporó el disolvente a 80°C y se llevó a cabo el tratamiento térmico a distintas temperaturas entre 800 y 1100°C, hasta obtener la fase pura.

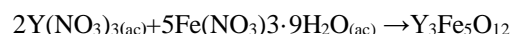
2.1.2 Síntesis hidrotermal

Para la síntesis hidrotermal se partió de una disolución de los nitratos de ytrio y hierro hidratados de la marca Sigma Aldrich, al 99.9%, en una relación molar 2:3 de Y:Fe. Se ajustó el pH a 10 mediante una solución de hidróxido de amonio, NH_4OH . Se colocó dentro de un reactor de alta presión de la marca Prr, modelo 5500. La solución se sometió a 150°C durante 12 horas con agitación constante. Enseguida se separó la fase sólida y ésta fue lavada con agua destilada hasta un pH 7. Posteriormente, la muestra se vació en un crisol de alúmina

y se trató a distintas temperaturas, entre 850 y 1100°C, temperatura a la cual se obtuvo la fase cúbica pura del YIG.

2.1.3 Síntesis por coprecipitación

La reacción de coprecipitación se llevó a cabo a partir de una disolución de los nitratos de hierro e ytrio hidratados de la marca Sigma Aldrich, al 99.9%, en las proporciones estequiométricas de acuerdo a la siguiente reacción:

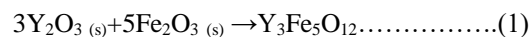


Como agente precipitante se utilizó hidróxido de amonio. La reacción se realizó a temperatura ambiente bajo agitación constante hasta terminar la precipitación. Enseguida se separó el producto mediante centrifugación y se lavó hasta que las aguas madres tuvieron un pH de 7.

La muestra se secó a 40°C durante una noche y se trató térmicamente a distintas temperaturas entre 850 y 1200°C, temperatura a la cual se obtuvo la fase pura del YIG.

2.1.4 Reacción en estado sólido

La reacción en estado sólido se llevó a cabo a partir de la mezcla de los óxidos de ytrio (Y_2O_3) y hierro (Fe_2O_3) con 99.9% de pureza, de la marca Alfa Aesar. Los óxidos fueron pesados en cantidades estequiométricas de acuerdo a la reacción (1), mezclados en un mortero de ágata mediante molienda, usando acetona como vehículo para homogeneizar la mezcla.



Se permitió la evaporación de la acetona y el polvo se prensó en forma de pastilla de 1 cm de diámetro y 1 mm de espesor con una presión de 5 ton/cm². Las pastillas fueron tratadas a 1100°C y posteriormente a 1200°C durante 12 horas.

2.2 Caracterización

La caracterización estructural se realizó por medio de difracción de rayos X de polvos, utilizando un difractor Bruker D8 Advanced. Los tamaños promedio de partícula se determinaron a partir de los difractogramas, mediante la fórmula de Scherrer. Los resultados se muestran en la tabla 1. La morfología fue estudiada por microscopía electrónica de barrido usando un microscopio JEOL modelo IT300. La caracterización óptica se llevó a cabo utilizando un espectrofotómetro modular, modelo: HR4000CG de Ocean Optics, conectado a una fibra óptica bifurcada para capturar el espectro de reflexión de la superficie de cada una de las muestras.

El ancho de la banda prohibida (E_g) se determinó a través de la caracterización óptica de acuerdo al método de Tauc, el cual considera que los electrones de valencia pueden ser promovidos a la banda de conducción mediante la absorción óptica. Los óxidos YIG, por su opacidad, esparcen la luz incidente en direcciones aleatorias, por lo que, más allá de una corta distancia de penetración la luz transmitida es prácticamente cero; sin embargo, la luz retro-esparcida en la reflectancia difusa contiene información espectral de la luz que

ha sido absorbida por el material durante su corta interacción con la superficie (Vargas, 2011; Aydin, 2013).

Los valores de la reflectancia difusa $R(\lambda)$ se utilizaron para estimar el coeficiente de absorción óptica, $\alpha(\lambda)$, a través del modelo de Kubelka-Munk.

$$F(R) = (1-R)^2 / 2R \dots \dots \dots (2)$$

$F(R)$ en la ecuación 2, es conocida como la función de Kubelka-Munk. Esta función se considera, en su dependencia espectral, proporcional al coeficiente de absorción óptica del material (Aydin, 2013).

Una vez obtenido el valor espectral de la función de Kubelka-Munk, $F(R)$ se utilizó en el método de Tauc para calcular el valor del ancho de banda prohibida, E_g de las muestras estudiadas.

$$F(R)hv = A(hv - E_g)^n \dots \dots \dots (3)$$

donde A es una constante de ajuste, hv corresponde a la energía del fotón incidente, E_g representa el ancho de la banda prohibida y n es una constante que toma un valor de $1/2$, para transiciones permitidas en semiconductores de gap directo. En el método de Tauc, el valor de E_g corresponde al valor de la energía a la cual el ajuste lineal de la curva $(F(R)hv)^2$ vs hv , intercepta con el eje horizontal.

3. Resultados y discusión

Los difractogramas mostraron la formación de la fase cúbica tipo granate en forma pura en las muestras obtenidas a 1200°C (coprecipitación y reacción en estado sólido, identificadas con el patrón de polvos PDF 04-008-2213). Las muestras sintetizadas por el método hidrotérmal y el método Pechini muestran la presencia mayoritaria de la fase cúbica del YIG y pequeñas impurezas de hematita, Fe_2O_3 , identificada con el archivo JCPDS 33-0664. En el caso de la muestra Pechini, el difractograma muestra mayor intensidad del pico (332), con respecto al resto de los productos, posiblemente debido al crecimiento preferencial de los cristales, en forma de agujas. En este caso, también se observa la presencia de Y_2O_3 , identificado con el patrón JCPDS 41-1105. Este resultado se

confirmó por microscopia electrónica de barrido, donde se observan dichos cristales (Figura 2e). En la figura 1 se muestran los difractogramas de las muestras sintetizadas por los cuatro métodos.

El análisis por microscopia electrónica de barrido mostró diferencias en la morfología y distintos tamaños en los agregados de las partículas de los diferentes productos. La muestra sintetizada por reacción en estado sólido presenta la morfología característica del proceso de sinterización (Figura 2c). Los métodos hidrotérmal y coprecipitación muestran cristales semiesféricos (Figuras 2a y 2b).

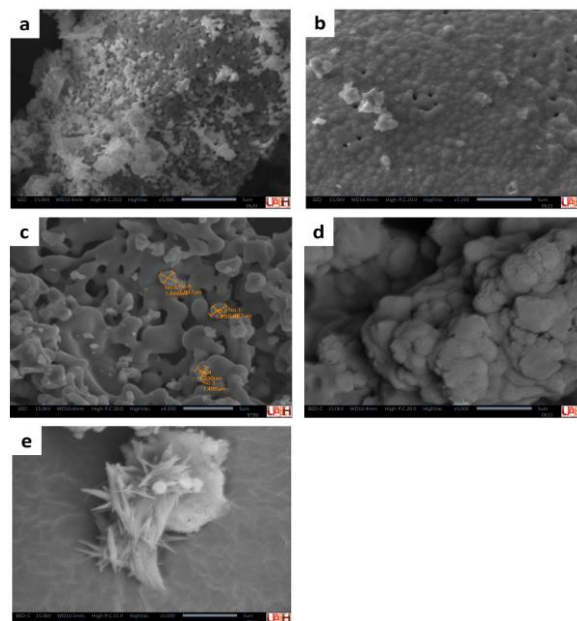


Figura 2. Micrografías del $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. a) Hidrotérmal, b) Coprecipitación, c) Estado Sólido, d) Pechini, e) Pechini

En el óxido obtenido por el método Pechini se observa una mayor homogeneidad en la distribución del tamaño de los cristales, a diferencia de los métodos hidrotérmal y coprecipitación (Figura 2d). La microestructura presenta aglomerados de tamaño homogéneo de cristales aciculares (Figura 2e). Los tamaños promedio del cristal concuerdan con los resultados obtenidos a partir de los espectros de difracción de rayos X.

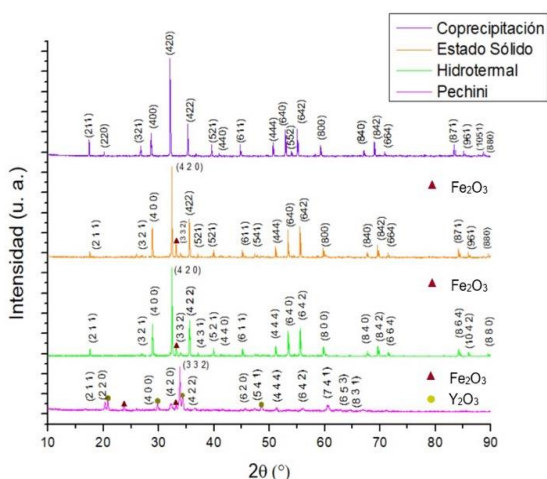


Figura 1: Difractogramas que muestran la presencia mayoritaria de la fase cúbica del $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, identificada con el archivo PDF, 04-008-2213

Tabla 1. Análisis por dispersión de energías de rayos X (EDS).

Método	% Y	% Fe	% O
Pechini	4.88	16.87	78.25
Hidrotérmal	13.13	18.26	68.61
Coprecipitación	10.77	32.68	56.66
Estado sólido	16.38	23.05	60.58

El análisis por dispersión de energías de rayos X (EDS) confirmó el contenido aproximado de Y y Fe de la fórmula nominal (Tabla 1), excepto en la muestra obtenida por el método Pechini, posiblemente debido a la presencia de impurezas de Y_2O_3 y Fe_2O_3 .

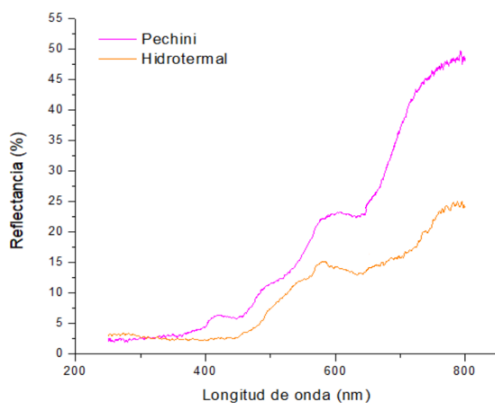


Figura 3: Espectros de reflectancia difusa en las muestras sintetizadas por Pechini e hidrotermal a 1100°C.

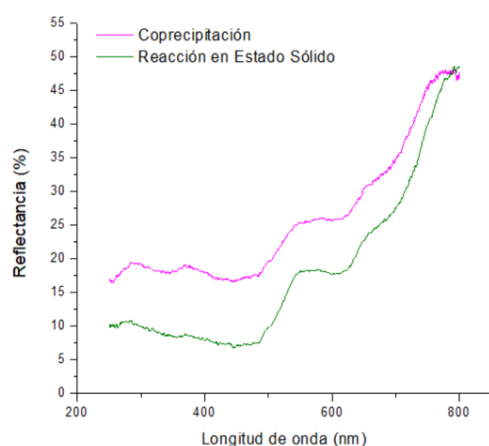


Figura 4: Espectros de reflectancia difusa en las muestras sintetizadas por coprecipitación y estado sólido a 1200°C.

La característica de reflectancia en las figuras 3 y 4 permite apreciar diferencias en la amplitud y extensión de la banda de baja reflectividad, en la región azul del espectro electromagnético, que a su vez se refleja como una diferencia de color del material (Tabla 3). Estas diferencias se asocian a las características microestructurales de cada muestra, derivadas del método de síntesis.

Tabla 2: Comparación de la variación de E_g en función del tamaño promedio del cristal, según el método de síntesis empleado.

Método	Tamaño promedio de partícula (μm)	E_g (eV)	Temp. de síntesis ($^{\circ}\text{C}$)
Pechini	0.25	2.52	1100
Hidrotermal	0.85	2.40	1100
Coprecipitación	1.34	2.24	1200
Estado sólido	1.49	2.10	1200

El tamaño promedio del cristal y la energía de banda prohibida (E_g) se muestran en la tabla 2, para los diferentes

productos. Los resultados muestran una clara disminución en el valor de E_g a medida que el tamaño de cristal aumenta. La figura 5 permite apreciar, de forma gráfica, la razón de cambio no lineal de esta dependencia.

Los valores de E_g calculados se encuentran en el intervalo de los valores reportados en la literatura, considerando las diferentes génesis de las muestras e incluyendo algunos cálculos teóricos reportados (Helène-Serier, et al., 2014; Gorvatov, et al., 2021; Guvanova, et al. 2023). La caracterización colorimétrica de cada una de las muestras se obtuvo a partir del espectro de reflexión medido. La tabla 3 presenta los valores L^*a^*b obtenidos de forma experimental y el color correspondiente para cada valor.

Tabla 3: Cuantificación del color CIELAB en cada una de las muestras, según el método de síntesis empleado.

Método	L^*	a^*	b^*	Color
Pechini	44.12	5.01	27.75	
Hidrotermal	56.10	-3.63	41.52	
Coprecipitación	54.89	-0.27	17.22	
Estado sólido	50.24	11.73	16.18	

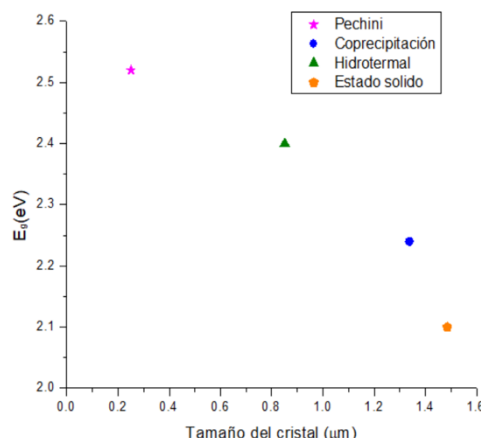


Figura 5.- Energía de gap, E_g , como función del tamaño del cristal.

4. Conclusiones

Mediante los cuatro métodos de síntesis ensayados se obtuvo la fase cúbica del óxido con estructura tipo granate, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. El óxido sintetizado por el método Pechini presenta una diferencia notoria en la forma de los cristales, crecen de forma acicular, a diferencia de los otros métodos que producen cristales semiesféricos. A pesar de que estructuralmente las cuatro muestras pertenecen a la misma fase, se observan diferencias en la tonalidad del color verde, las cuales se cuantificaron con los valores de L^*a^*b . Estos distintos colores se atribuyen a la diferencia en los tamaños de las partículas. El color café rojizo de las muestras Pechini e hidrotermal se aprecia en el espectro de reflexión alrededor de 590 nm. El aumento de la reflectancia en esta banda se asocia principalmente a la presencia de impurezas de hematita. Así también, la diferencia en los espectros de reflectancia está relacionada con un cambio en el borde de la banda de

absorción óptica; a medida que aumenta el tamaño de las partículas, disminuye el valor de la energía de la banda prohibida.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Quim. Cecilia Saledo Luna de la USAI, FQ-UNAM por la realización de los difractogramas y al Ing. Abihu Ramírez Martínez del Laboratorio de Microscopia Electrónica de la ESAP-UAEH, por la obtención de las micrografías.

Referencias

- Aydın, C., Abd El-sadek, M.S., Kaibo Zheng, I.S. Yahia, F. Yakuphanoglu.(2013). Synthesis, diffused reflectance and electrical properties of nanocrystalline Fe-doped ZnO via sol-gel calcination technique. *Optics & Laser Technol.* 48. 447-452. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2012.11.004>
- Baños-López, E., Bolarín-Miró, A. M., Sánchez-De Jesús, F., Cortés-Escobedo, C. A., Hernández-Cruz, L. E., & Martínez-Vázquez, J. M. (2018). Efecto de Nd³⁺ sobre las propiedades magnéticas y dieléctricas de BiO. 8Y₃Fe₅O₁₂. *Tópicos de Investigación en Ciencias de la Tierra y Materiales*, 5(5), 15-20. <https://doi.org/10.29057/est.v8iEspecial.10082>
- Gorvatov, G., Johansson, G., Jakobsson, A., Mankovski, S., Ebert, H. Di Marco, I., Minár, J. y Etz, C. (2021). *Phys. Rev. B* 104, 174401. <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.104.174401>
- Gubanova, Y.A., Gubanov, V.A., Beginin, E.N. *et al.* Formation of Band Gaps for a Spin Wave Signal in YIG Meander Structures. *J. Exp. Theor. Phys.* 136, 106–108 (2023). <https://doi.org/10.1134/S106377612301003X>
- Hosseinzadeha, S., Behboudnia, M., Jamilpanahb,L., Sheikhic, M. H., Mohajeranid, E., Tiane, K. Tiwarie, A., Elahif, P. y Mohseni, S. M. High Saturation Magnetization, Low Coercitivity and Fine YIG Nanoparticles Prepared by Modifying Co-precipitation Method. Consultado el 26 de octubre de 2013. <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1811/1811.12511.pdf>
- Mallmann, E. J. J., Sombra, A. S. B., Goes, J. C., & Fechine, P. B. A. (2013). Yttrium Iron Garnet: Properties and Applications Review. *Solid State Phenomena*, 202, 65–96. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.202.65>
- Metselaar, R., & Larsen, P. K. (1978). Electrical properties of yttrium iron garnet. In *Proceedings of the International School of Physics Enrico Fermi* (Vol. 70, No. Phys. Magn, pp. 417-444). <https://pure.tue.nl/ws/files/1871955/620146.pdf>
- Pereira, F. M. M., & Sombra, A. S. B. (2013). A Review on Ba_xSr_{1-x}Fe₁₂O₁₉ Hexagonal Ferrites for use in <https://www.cervantesvirtual.com/obra/estudio-de-la-desacomodacion-magnetica-en-granates-de-hierroytrio-policristalinos-0/Electronic-Devices>. *Solid State Phenomena*, 202, 1–64. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.202.1>
- Héleñe-Serier, B.,Thibault, L., Legrain, Deniard, Ph., Rocquefelte,X. Jean-LucPerillon, Ph. L., LeBris, S., Jobic, J. W. y Jobic, S. (2014). Thermochromism in Yttrium Iron Garnet Compounds. *Inorg. Chem.* 56, 23, 12378-12383. <https://doi.org/10.1021/ic501708b>
- Sirdeshmukh, L., Kumar, K., Laxman, S. B., Krishna, A. G. G., & Sathaiiah, G. (1998). Dielectric Properties and Electrical conduction in yttrium iron garnet (YIG). *Bulletin of Materials Science*, 21(3), 219-226. <https://doi.org/10.1007/bf02744973>
- Tauc, J. et al. (1966) Optical Properties and Electronic Structure of Ge. *Phys.Stat. Sol.* 15, 6. <https://sci-hub.se/10.1002/pssb.19660150224>
- Torres Cabrera, C. (2000). Estudio de la desacomodación magnética en granates de hierro-ytrio policristalinos. Tesis de doctorado. Facultad de Ciencias. Universidad de Valladolid.España. <https://www.cervantesvirtual.com/obra/estudio-de-la-desacomodacion-magnetica-en-granates-de-hierroytrio-policristalinos-0/>
- Vargas W. E. (2011). Difusión y absorción de luz en materiales no homogéneos: Modelo de Kubelka-Munk . *Opt. Pura Apl.* 44 (1) 163-183. https://www.researchgate.net/publication/291161638_Light_scattering_and_absorption_by_non_homogeneous_materials_The_Kubelka-Munk_model
- Zavislyak, I. V., Popov, M. A., Sreenivasulu, G., & Srinivasan, G. (2013). Electric field tuning of domain magnetic resonances in yttrium iron garnet films. *Applied Physics Letters*, 102(22). <http://dx.doi.org/10.1063/1.4809580>