

Análisis de la respuesta magnética de YIG dopado con Ce^{3+} , Nd^{3+} y Bi^{3+}

Analysis of the magnetic response of YIG doped with Ce^{3+} , Nd^{3+} and Bi^{3+}

*E. Baños-López^a, A. M. Bolarín-Miró^b, F. Sánchez-De Jesús^b, C.A. Cortés-Escobedo^c,
J. C. Quezada-Quezada^a, E. Flores-García^a*

Abstract:

Yttrium iron garnet, YIG ($Y_3Fe_5O_{12}$), is a ceramic material with magnetic dielectric and optical properties, which are attributed to its crystalline structure; presents distortion in the cubic lattice since it contains 160 ions that form tetrahedral, octahedral, and dodecahedral holes. Due to the location of the cations and the atomic interactions, the YIG has low coercivity and minimal eddy current losses, useful characteristics for the fabrication of devices that operate at microwave frequencies. In order to expand the range of applications, Y^{3+} ions (1.019Å and 0 μ_B) are replaced by Ce^{3+} (1.01Å and 1.0 μ_B), Nd^{3+} (1.109Å and 3.62 μ_B) and Bi^{3+} (1.17Å and 0 μ_B). The effect of the type of doping, on the crystalline structure and magnetic properties of the doped YIG, is evaluated when high-energy grinding assisted with thermal treatment is used as a synthesis method.

Keywords:

Yttrium iron garnet, $Y_3Fe_5O_{12}$, doped YIG, magnetic ceramic, high-energy ball milling.

Resumen:

El granate de hierro itrio, YIG ($Y_3Fe_5O_{12}$), es un material cerámico con propiedades magnéticas, dieléctricas y ópticas, las cuales se atribuyen a su estructura cristalina; presenta distorsión en la red cúbica, ya que contiene 160 iones que forman huecos tetraédricos, octaédricos y dodecaédricos. Por la ubicación de los cationes y las interacciones atómicas, el YIG tiene baja coercitividad y mínimas pérdidas por corriente inducida, características útiles para la fabricación de dispositivos que operan en frecuencias de microondas. Con la finalidad de ampliar el rango de aplicaciones se sustituyen iones de Y^{3+} (1.019Å y 0 μ_B) por Ce^{3+} (1.01Å y 1.0 μ_B), Nd^{3+} (1.109Å y 3.62 μ_B) y Bi^{3+} (1.17Å y 0 μ_B) en la ferrita de hierro-itrio, conocida como YIG. Se evalúa el efecto del tipo y nivel de dopaje, sobre la estructura cristalina y propiedades magnéticas del YIG dopado, cuando se emplea molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico como método de síntesis.

Palabras Clave:

Granate de hierro itrio, $Y_3Fe_5O_{12}$, YIG dopado, cerámicos magnéticos, molienda de alta energía.

Introducción

Los materiales magnéticos son ampliamente utilizados en la fabricación de dispositivos para almacenamiento de

datos, sensores, transductores, tratamientos médicos, imágenes de resonancia magnética, entre otros. En respuesta a la generación de fuentes de energía económica, que incremente la eficiencia de diversos

^a Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Escuela Superior de Tizayuca, <https://orcid.org/0000-0003-3983-4507>, esperanza_banos10303@uaeh.edu.mx; <https://orcid.org/0000-0003-3125-3708>, jcarlos@uaeh.edu.mx; <https://orcid.org/0000-0002-4606-8217>, iai@uaeh.edu.mx

^b Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, <https://orcid.org/0000-0002-2199-1208>, anabolarin@msn.com; <https://orcid.org/0000-0002-9453-1755>, fsanchez@uaeh.edu.mx

^c Centro de Investigación e Innovación Tecnológica del IPN, <https://orcid.org/0000-0003-4824-2941>, ccortese@ipn.mx

procesos industriales, la ferrita tipo granate, con fórmula $\{Y_3^{3+}\}_c [Fe_2^{3+}]_a (Fe_3^{3+})_d O_{12}$, es empleada en la fabricación de dispositivos de sistemas de comunicación como: telefonía celular, antenas, radares, láseres, condensadores, osciladores y dispositivos que operan en frecuencias de microondas (> 10 GHz)[1,2,11].

Por lo anterior, se analiza; los efectos de la microestructura como resultado de la introducción de iones Ce^{3+} ($[Xe] 4f^1 5d^0$), Nd^{3+} ($[Xe]4f^16s^2$) y Bi^{3+} ($[Xe]4f^{14}5d^106s^2$) en la estructura del YIG.

Cabe mencionar que para la obtención de ferritas tipo granate, existen diversas metodologías como: coprecipitación, sol-gel, síntesis hidrotermal, polyol, reacción en estado sólido, molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico, este último método, es utilizado en la síntesis de materiales cerámicos de alta pureza [3].

El $Y_3Fe_5O_{12}$ en presencia de un campo magnético externo y a frecuencias de microondas, presenta momento angular (spin), momento dipolar magnético con un campo magnético intrínseco, asociado al giro de los electrones, relacionado con el movimiento orbital y angular (spin) y a sus interacciones (ver figura uno). Con respecto a la permitividad dieléctrica el $Y_3Fe_5O_{12}$ transporta ondas electromagnéticas debido a la reflexión interna de la interface aire – dieléctrico [4,12].

Para modular las propiedades del $Y_3Fe_5O_{12}$, así como incrementar sus aplicaciones tecnológicas se dopa con cationes Ce^{3+} , Nd^{3+} , Bi^{3+} , lo que da como resultado una disminución de la temperatura de sinterización (low temperature co-fired ceramic, LTCC)[5].

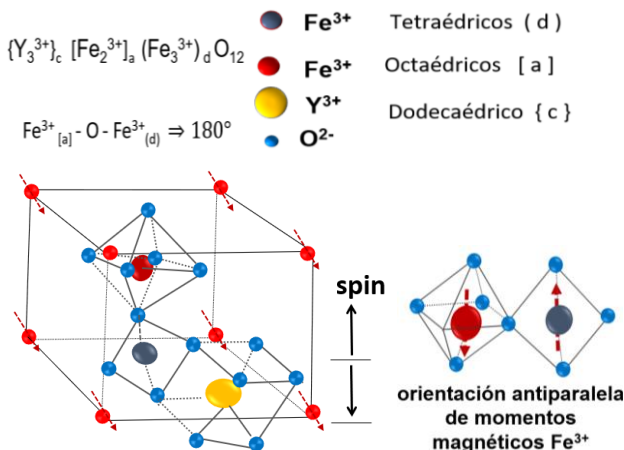


Figura 1. Ferrita con estructura tipo granate de hierro itrio.

El objetivo de evaluar el efecto del dopaje en las propiedades finales del $Y_3Fe_5O_{12}$ es en función de la respuesta magnética, debido al cambio en el arreglo estructural por la introducción de iones dopantes obtenidos mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico.

Los iones Ce^{3+} , Nd^{3+} , Bi^{3+} , tienen la misma carga eléctrica (sustitución esovalente), se mantiene la electro neutralidad iónica, evitando la formación de vacancias, se compensan las cargas, y como consecuencia la conducción mixta[6,7].

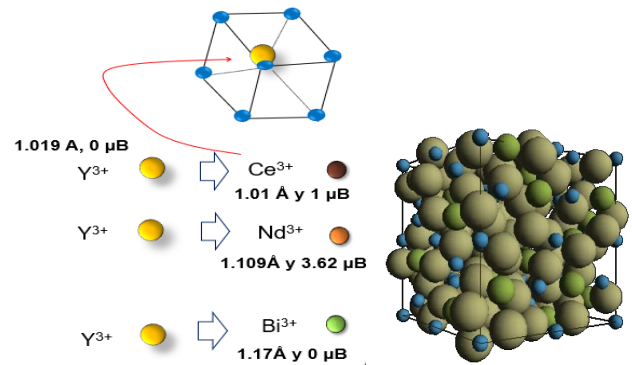


Figura 2. Sustitución Isovalente

El YIG pertenece al grupo espacial $Ia3d(O_h^{10})$, red cúbica, centrada en el cuerpo, parámetro de red $a=12.376 \text{ \AA}$ y volumen estimado de 236.9 \AA^3 por fórmula unidad. $Y_3Fe_5O_{12}$ está constituido de aniones O^{2-} forman $16_{[a]}$ octaedros, $24_{(d)}$ tetraedros y $24_{(c)}$ dodecaedros, en cuyos huecos se posicionan los cationes Y^{3+} y Fe^{3+} o algún elemento de tierras raras. La celda unidad contiene ocho fórmulas unidad con 160 átomos en su interior (ver figura dos).

El YIG es un óxido magnético de baja conductividad eléctrica (alta resistividad $\rho = 10^{10} \Omega m$ a temperatura ambiente), cuando se alinea con el campo magnético externo, tiene comportamiento dieléctrico, respuesta óptica, con bajas pérdidas energéticas; asociado a la alta eficiencia en la velocidad de transmisión; por su habilidad de rotar el plano de polarización de la luz, en microondas que lo atraviesa cuando se le aplica un campo magnético paralelo a la dirección de propagación (efecto magneto óptico principal), con la sustitución de elementos lantánidos en el YIG incrementa el ángulo de Rotación de Faraday[2].

2.Desarrollo experimental

El dopaje en posiciones intersticiales, sustituyendo al Y^{3+} en posiciones dodecaédricas, o al Fe^{3+} en posiciones octaédricas y tetraédricas, $Fe_{[a]}O-Fe_{(d)}$ forma el ángulo de enlace de 180° [8,9].

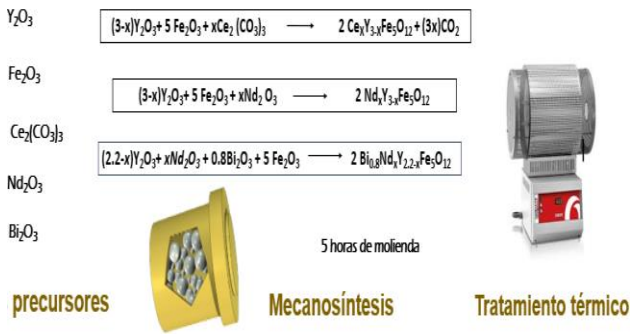


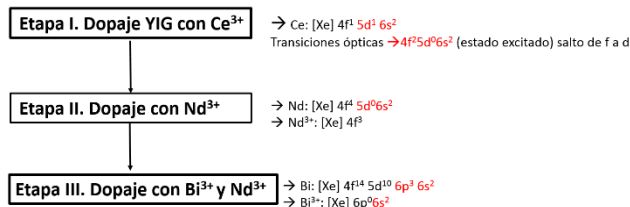
Figura 3. Reacciones químicas.

La figura tres presenta las reacciones químicas donde el Ce^{3+} se introduce en sitios dodecaédricos, la segunda reacción con iones de Nd^{3+} y la tercera reacción con la doble sustitución: Nd^{3+} y una concentración fija de Bi^{3+} ($x=0.8$).

La metodología experimental es descrita por Baños y colaboradores [13, 14]

Fase I. Activación mecánica de mezclas de precursores con posterior compactación.
 $(R_2O_3-Y_2O_3-Fe_2O_3)$ ($R^{n+} = Ce^{3+}, Bi^{3+}$ y Nd^{3+})

Para obtener:
 $Ce_{0.5}Y_{2.5}Fe_5O_{12}$ (0.5 %Ce en peso)
 $2Nd_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$ (Nd^{3+} ($0 < x < 2.5$))
 $0.8Bi^{3+}$ y Nd^{3+} ($0 < x < 1.5$)



Fase II. Tratamiento térmico.
 Compactos se trataron térmicamente a temperature:
 $Ce_{0.5}Y_{2.5}Fe_5O_{12}$ ($x = 0.5$) de 1000 a 1400°C.
 Nd^{3+} ($0 < x < 2.5$) a 1100 °C
 $Y_{2.2-x}Bi_{0.8}Nd_xFe_5O_{12}$ ($0 < x < 1.5$) $0.8Bi^{3+}$ y Nd^{3+} a 900 °C

Fase III. Caracterización de productos.
 Los equipos utilizados en la etapa de caracterización de los materiales obtenidos en cada fase de acuerdo a Baños y colaboradores [13, 14]

Se determina estructura cristalina, morfología de partícula y propiedades magnéticas de los materiales obtenidos.

Se analizaron los materiales de partida, con la finalidad de controlar las variables del proceso para correlacionar la respuesta magnética de los materiales obtenidos. Se hace uso de la técnica de Difracción de rayos X (DRX) para determinar la estructura cristalina y las propiedades magnéticas, mediante Magnetometría de Muestra Vibrante (MMV).

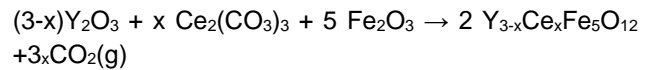
3.Resultados y discusión.

3.1 Estructura cristalina

Efecto del dopaje con Ce^{3+}

Dopaje de $Y_3Fe_5O_{12}$ con el ion de tierra rara Ce^{3+} cuyo número atómico es 58, masa atómica 140.12 g/mol, momento magnético de 1.0 μ_B , configuración electrónica [Xe] $4f^1 5d^1 6s^2$, radio iónico del Ce^{3+} 1.01 Å.

La reacción química para obtener $2Y_{3-x}Ce_xFe_5O_{12}$ es:



En la figura cuatro, se presentan los difractogramas de las muestras $Ce_{0.5}Y_{2.5}Fe_5O_{12}$ ($x = 0.5$) después de cinco horas de molienda mecánica, posteriormente se les aplicó tratamiento térmico de 1000 a 1400 °C.

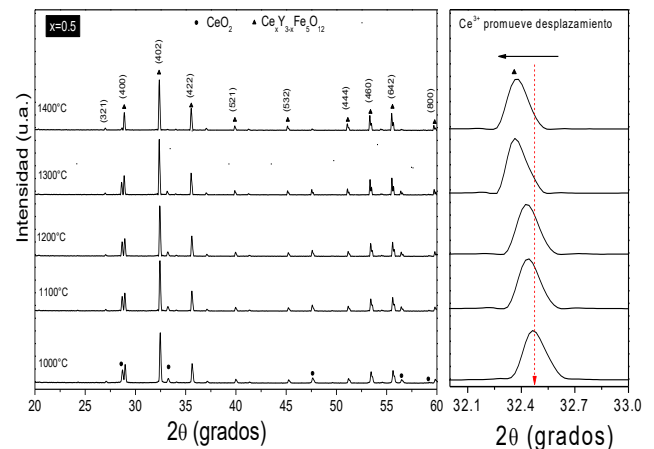


Figura 4: Difractograma de muestras $Ce_{0.5}Y_{2.5}Fe_5O_{12}$ ($x = 0.5$) molidas 5 h y tratadas térmicamente de 1000 a 1400 °C.

Los patrones de difracción obtenidos de las muestras de $Ce_{0.5}Y_{2.5}Fe_5O_{12}$ tratadas térmicamente de 1000 a 1400 °C (con intervalos de 100 °C), figura **¡Error! No hay texto con el estilo especificado en el documento.**, se observa que la cantidad de CeO_2 disminuye al incrementar la temperatura, asociado al proceso difusivo, en las muestras tratadas a 1000 °C se aprecia el desplazamiento del pico principal en 32.5° en 2-theta,

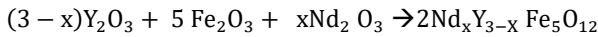
Primer Congreso de Investigación e Innovación en Tendencias Globales, 26-28 de octubre

resultado de la mayor sustitución de los iones de Ce^{3+} en la estructura del $Y_3Fe_5O_{12}$.

Efecto del dopaje con Nd^{3+}

Dopaje de $Y_3Fe_5O_{12}$ con el ion de tierra rara Nd^{3+} , número atómico 60, peso atómico 144.24 g/mol, momento magnético con 3.62 μ_B , configuración $[Xe]4f^35d^16s^2$ y radio iónico del Nd^{3+} de 1.09 Å.

La reacción química para obtener $2Nd_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$ es:



En la figura cinco, se presentan los difractogramas de rayos X de YIG dopado con Nd^{3+} ($0 < x < 2.5$), se observa que cuando la composición es menor a $x=2$ se forma la fase YIG[10].

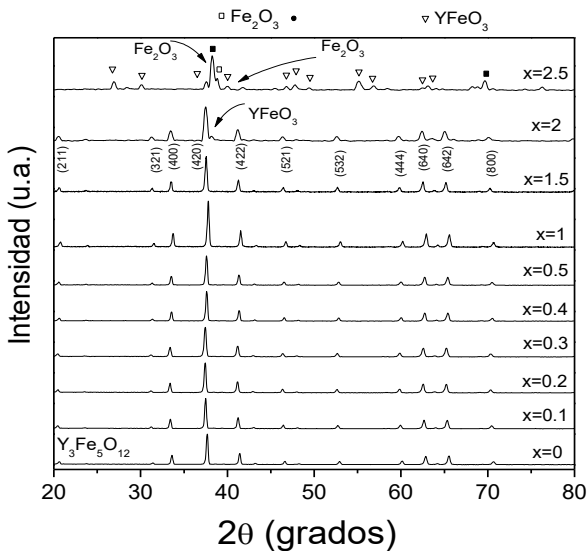


Figura 5: Patrones de difracción de rayos X de YIG dopado con Nd^{3+} ($0 < x < 2.5$) molidas 5 h y tratadas térmicamente a 1100 ° C.

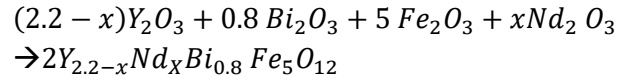
Para composiciones de $x=2.5$ se identifican las fases de $YFeO_3$, óxido de hierro (Fe_2O_3) y ortoferrita de neodimio ($NdFeO_3$), evidenciando que se ha rebasado el límite de solubilidad del Neodimio en la estructura del YIG mediante molienda de alta energía.

Efecto del dopaje con Nd^{3+} y Bi^{3+}

Dopaje de YIG con $x=0.8$ de iones Bi^{3+} número atómico 83, peso atómico 208.98 g/mol, comportamiento diamagnético con 0 μ_B , configuración $[Xe] 6p^36s^2$ y radio iónico del 1.17 Å, con un rango de concentración ($0 \leq x \leq 1.5$, $\Delta x=0.3$) de iones ligeros de tierras raras de Nd^{3+} con número atómico 60, peso atómico 144.24u,

momento magnético con 3.62 μ_B , configuración $[Xe]4f^35d^16s^2$ y radio iónico del Nd^{3+} de 1.09 Å.

La reacción química para obtener $0.8Bi^{3+}$ y Nd^{3+} ($0 < x < 1.5$) es:



En la figura seis, se presentan los difractogramas de las muestras después de cinco horas de molienda mecánica, después se les aplicó tratamiento térmico a 900 ° C. Se observa introducción de iones Nd^{3+} y Bi^{3+} en $Nd_xBi_{0.8}Y_{2.2-x}Fe_5O_{12}$ siendo $x=1.2$ el máximo nivel de dopaje, ya que para $x=1.5$, se forman las fases $YFeO_3$ (81.2%) y Fe_2O_3 (18.8%).

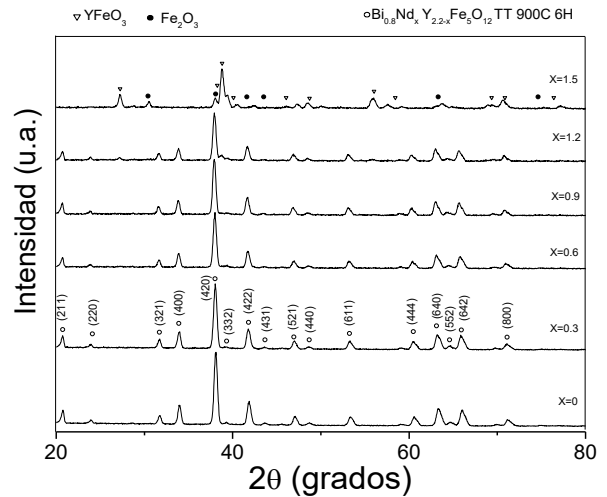


Figura 6: Patrones de difracción de rayos X de YIG dopado con $0.8Bi^{3+}$ y Nd^{3+} ($0 < x < 1.5$) molidas 5 h y tratadas térmicamente a 900 ° C

3.2 Propiedades magnéticas.

Efecto del dopaje con Ce^{3+}

La respuesta magnética obtenida de las muestras tratadas a 1400° C presenta comportamiento ferrimagnético característico del $Y_3Fe_5O_{12}$, con valores de magnetización de saturación hasta de 26.7 emu/g y coercitividad hasta 4.8 Oe atribuida a la cantidad de CeO_2 , por la disminución en los valores de magnetización de saturación y coercitividad. La magnetización de saturación (M_s) para la muestra tratada a 1000 °C fue de 21.9 emu/g y para la muestra tratada a 1400 °C de 26.7 emu/g, atribuido a la introducción de los iones Cerio en la estructura del $Y_3Fe_5O_{12}$ por efecto de la temperatura sin presencia de óxido de Cerio.

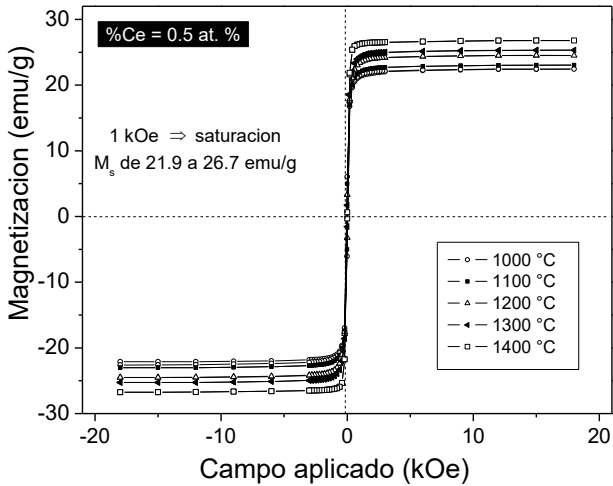


Figura 7: Ciclos de histéresis magnética de $\text{Ce}_{0.5}\text{Y}_{2.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($x=0.5$) molidas durante 5 h y posteriormente tratadas térmicamente de 1000 a 1400 ° C.

Efecto del dopaje con Nd^{3+}

En la figura ocho, las muestras presentan comportamiento ferrimagnético con valores de magnetización de saturación hasta de 28 emu/g (mayor a la del YIG puro de 26 emu/g) y coercitividad de 15 a 40 Oe.

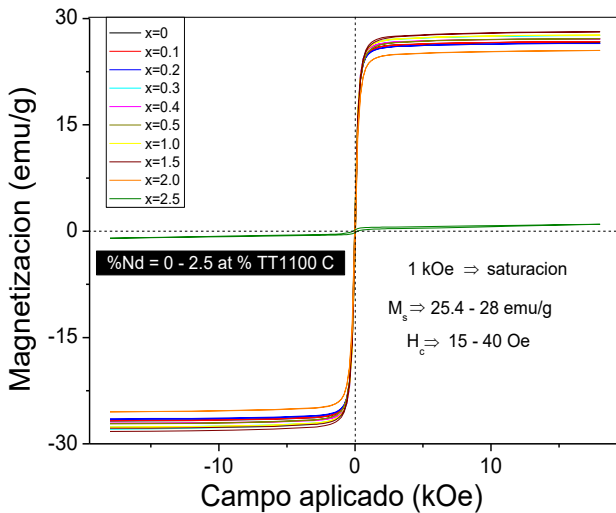


Figura 8: Ciclos de histéresis de muestras $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($0 < x < 2.5$) molidos 5 h y tratados térmicamente a 1100 °C.

Efecto del dopaje con Nd^{3+} y Bi^{3+}

En la figura nueve, los valores de M_s oscilan entre 21.7 y 23.6 emu/g y coercitividad en el rango 17.4-47.5 Oe, a medida que incrementa el contenido de Nd^{3+} , así como

reducción de la temperatura de síntesis hasta 900°C atribuida al ión Bi^{3+}

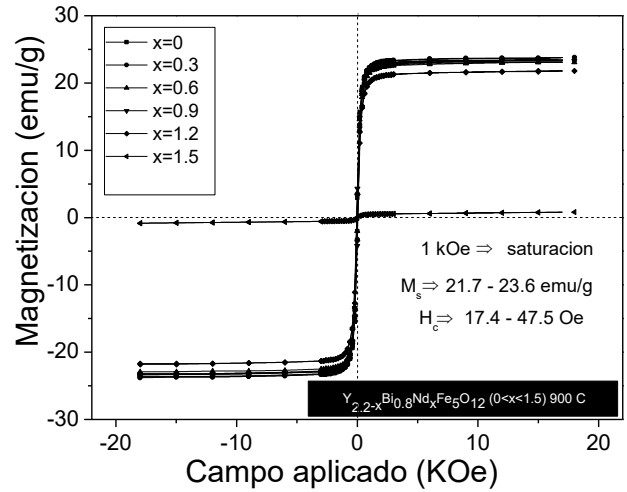


Figura 9: Ciclos de histéresis de muestras $\text{Y}_{2.2-x}\text{Bi}_{0.8}\text{Nd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($0 < x < 1.5$) molidos 5 h y tratados térmicamente a 900 °C

La sustitución del YIG tiene modifica principalmente la temperatura de sinterización y el tamaño de partícula, puede ser utilizado en tecnología de filtros de microondas, de banda 5G y en dispositivos de memoria de alta velocidad.

4. Conclusiones

Se observa que la molienda mecánica asistida con tratamiento térmico incrementa la pureza y el límite de solubilidad del YIG, como resultado del incremento de la energía libre, que genera alta reactividad de los polvos (tamaño pequeño de partícula y esfuerzos internos), con la consecuente disminución de la temperatura y tiempo de tratamiento térmico.

La adición de iones dopantes da como resultado menor temperatura de síntesis hasta 900°C, atribuida al ión Bi^{3+} . Para el sistema $\text{Ce}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ se observa la presencia de CeO_2 debido a la oxidación del Ce^{3+} , sin embargo con temperatura de tratamiento térmico hasta 1400° C el CeO_2 se desvanece. Para el sistema $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($0 < x < 2.5$) se obtiene la fase granate para concentraciones $x \leq 2$ con aumento de los valores de magnetización de saturación y pequeña coercitividad con respecto al YIG puro.

Finalmente, para el sistema $\text{Y}_{2.2-x}\text{Bi}_{0.8}\text{Nd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($0 < x < 1.5$) se confirma que Nd^{3+} se solubiliza completamente hasta $X=1.2$ a concentración fija de $X=0.8$ de Bi^{3+} .

Primer Congreso de Investigación e Innovación en Tendencias Globales, 26-28 de octubre

Las propiedades de los materiales sintetizados los hace buenos candidatos para su empleo en dispositivos que trabajan en frecuencias de microondas.

Referencias

- [1] E. J. J. Mallmann, A. Sombra, J. C. Goes, P. B. A. Fechine. Yttrium Iron Garnet: Properties and Applications Review. *Solid State Phenomena*. 2013; 202, 65-96,
- [2] Z. Cheng, H. Yang, Y. L., W. Xu. Saturation magnetic properties of $Y_{3-x}Re_xFe^5O_{12}$ (Re: Gd, Dy, Nd, Sm and La) nanoparticles grown by a sol-gel method. *J Mater Sci: Mater Electron*. 2008; 19, 442-44.
- [3] A. Q. A. Mergen. Characterization of YIG nanopowders by mechanochemical synthesis. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009; 478, 741-744.
- [4] F. F. W. Wan, N. S. A., K. Maslinda, F. A. Mohd, A. A. Zainal. Sintering and grain growth control of high dense YIG. *Ceramics International*. 2016; 42, 13996-14005.
- [5] H. Z. L. J. L. Y. J. L. L. C. H. V. Jia N. Polycrystalline Bi substituted YIG ferrite processed via low temperature sintering. *J. Alloys Compd*. 2016; 695, 931-936.
- [6] M. Zeng. Co-precipitation synthesis of iron-containing garnets $Y_3Al_5-xFexO_{12}$ and their magnetic properties. *J. Magn. Magn. Mater*. 393, 370-375, 2015.
- [7] R. Peña-García, A. Delgado, Y. Guerra, B. V. M. Farias, D. Martínez, E. Skovroinski, A. Galembeck, E. Padron-Hernández. Magnetic and structural properties of Zn-doped yttrium iron garnet nanoparticles. *Phys. Status Solidi A*, 1-7, 2016.
- [8] H. Y. L. Y. Y. C. S. F. Zhongjun Cheng. Preparation and magnetic properties of $Y_3Fe_5O_{12}$ nanoparticles doped with the gadolinium oxide. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 302, 259-262, 2006.
- [9] M. Niyafar y H. Mohammadpour. Study on magnetic role of Bi^{3+} ion by random cation distribution model in Bi-YIG system. *Journal of Magnetism and magnetic materials*. 396, 65-70, 2015.
- [10] N. Ibrahim, A. Arsad. Investigation of nanostructural, optical and magnetic properties of cerium-substituted yttrium iron garnet films prepared by a sol-gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 401, 572-578, 2016
- [11] B. K. K. Vinay Sharma. Magnetic and crystallographic properties of rare-earth substituted yttrium-iron garnet. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018; 748, 591-600
- [12] A. Akansha, S. Ravi. Structural, magnetic and dielectric properties of Cr substituted yttrium iron garnets. *Journal of the American Ceramic Society*. 2018.
- [13] Esperanza Baños-López, Félix Sánchez-De Jesús, Claudia A. Cortés-Escobedo, Arturo Barba-Pingarrón and Ana María Bolarín-Miró. Enhancement in Curie Temperature of Yttrium Iron Garnet by Doping with Neodymium. *Materials*, 11 (2018) 1652. Doi:10.3390/ma11091652
- [14] E. Baños-López, C. A. Cortés-Escobedo, F. Sánchez-De Jesús, A. Barba-Pingarrón, A. M. Bolarín-Miró. Crystal structure and magnetic properties of Cerium-doped YIG: Effect of doping concentration and annealing temperature. *J. Alloys Compd*. 730 (2018) 127-134. Doi: 10.1016/j.jallcom.2017.09.304