

PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE HEMATITA NANOESTRUCTURADA

J. Munayco S.¹, I. Saavedra V.², P. Munayco S.³, N. Ale B.⁴

RESUMEN

Son estudiados los procedimientos de producción nanopartículas de hematita, evaluándose preferentemente, las producidas por mecano-síntesis, mediante espectroscopía Mössbauer, difracción de rayos X y magnetometría. Se produjeron, luego de 2 horas de tratamiento mecánico, partículas de tamaños alrededor 15 nm. La técnica de producción por mecano-síntesis no implicó transformación estructural de la fase cristalográfica inicial. La espectroscopía Mössbauer del ⁵⁷Fe correlacionada con la magnetometría, mostraron también que la transición de Morin no es observada inmediatamente después de 0,75 horas de mecano-síntesis.

MAGNETIC PROPERTIES OF HEMATITE NANOSTRUCTURES

ABSTRACT

Nanostructured α -Fe₂O₃ (hematite) was produced using high-energy ball milling and analyzed by X-ray diffraction (XRD), ⁵⁷Fe Mössbauer spectrometry and magnetization measurements. The results showed that after 2 h milling, α -Fe₂O₃ nanosize particles were obtained about 15 nm. The ⁵⁷Fe Mössbauer spectrometry correlated with magnetometry showed also that Morin transition was not observed after 0,75 h milling.

Palabras Clave: Nanopartículas, hematita, mecano-síntesis, espectroscopía Mössbauer, transición de Morin.

1. INTRODUCCIÓN

La hematita α -Fe₂O₃ es un óxido de Fe, estudiada innumerables veces, en forma natural o sintetizada. En los últimos tiempos, el interés se ha incrementado por producir nanopartículas del mencionado óxido, con el propósito de mejorar sus propiedades magnéticas, transformándolo en un material aprovechable en las investigaciones científicas y aplicaciones tecnológicas. Las investigaciones reportan diversas metodologías de producción de nanopartículas de hematita, algunas de las cuales están relacionadas

con la técnica de preparación de la muestra precursora (reacciones hidrotérmicas, microondas, sol-ge^[1-3]); otras, induciendo transformaciones en otros óxidos de Fe (goetita^[4]) por mecano-síntesis (*Mechanical Alloying*) en sistemas de los modelos planetario o molino de bolas altamente energéticas, las cuales procesan muestras en polvo sumergidas atmósferas inertes, aire, etanol^[5].

La mecano-síntesis es una opción muy económica de producir en frío, soluciones sólidas, desordenadas, sin necesidad de que las componentes de la solución, requieran

1 mjaim@cbpf.br, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas.

2 isaavedrav@unmsm.edu.pe, Departamento Académico Física del Sólido - UNMSM.

3 mpablo@cbpf.br, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas.

4 nalebunmsm@yahoo.es, Departamento Académico de Química Analítica, FQIQ - UNMSM.

pasar por la fases líquidas, como sucede en horno de arco voltaico. Las propiedades de los materiales son afectadas por el tratamiento mecánico, induciendo cambios en los tamaños y fronteras de los granos; transformaciones de fases estructurales o transformaciones de fases magnéticas conservando la fase cristalográfica.

Hematita es un material de estructura antiferromagnético (AF), la temperatura crítica de orden-desorden de Neel T_N es aproximadamente 953 K; también muestra una fase débilmente ferromagnética (DF); la temperatura de transición (AF) y (DF) es la temperatura de Morin. El presente trabajo estudia la evolución estructural y magnética seguida por la hematita hasta obtener la fase nanoestructurada mediante mecano-síntesis de molino de bolas altamente energéticas.

2. EXPERIMENTAL

Hematita en polvo con 99,98% de pureza, proveída por Merck, es el material precursor utilizado para producir nanopartículas por mecano-síntesis en el sistema vibrante SPEX 8000; la muestra y las bolas del molino, están en la razón másica de 1:20, están sumergidas en una atmósfera de N de alta pureza, en un contenedor herméticamente cerrado, para evitar efectos de oxidación. La evolución microestructural es realizada extrayendo, alrededor de 200 mg, porciones de muestras molidas, en los intervalos de tiempos 0,25; 0,50; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0, 5,0; 8,0 y 10,0 h .

Los instrumentos de evaluación son difractor de rayos X Panalytical rad. CuK_{α} en un intervalo angular 2θ [20° , 90°], espectrómetro Mössbauer con fuente ^{57}Co (Rh) y actividad de 25 mCi en geometría de transmisión, y magnetómetro de SQUID con aplicación de campo externo de 2 T.

Los programas para el tratamiento de datos, obtención de parámetros estructurales y parámetros hiperfinos son Métodos de Refinamiento Rietveld con el Programa Fullprof-suite^[6], Programa Normos^[7]. Los

magnetogramas por tiempo de molido, son funciones de temperatura T hasta cerca de 350°K; los espectros Mössbauer del ^{57}Fe son dependientes de la función de la temperatura (4,2 K – 300 K) y tiempo de molido según sea el caso.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Difracción de Rayos

La Figura N.º 1 muestra la secuencia de los difractogramas de rayos X en función del tiempo t de mecano-síntesis. El difractograma inicial (t=0 horas) está indexado con la base de datos JCPDS-ICDD presenta sólo las reflexiones de Bragg de $\alpha-Fe_2O_3$.

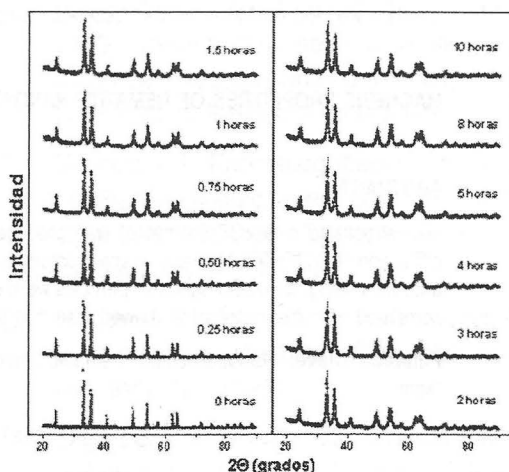


Figura N.º 1. Difractogramas de RX en función de los tiempos de mecano-síntesis con aplicación de los métodos de refinamiento Rietveld.

Los anchos de picos de Bragg son incrementados con el aumento de tiempo de mecano-síntesis, los efectos del tratamiento inducen un desorden estructural y reducción significativa del tamaño del grano. El método de refinamiento de los difractogramas, permite calcular el diámetro promedio de los cristalitas $\langle D \rangle$ con la fórmula de Debye-Scherrer^[8].

Se observa en la Figura N.º 2 la reducción del tamaño de los cristalitas a medida que se incrementa el tiempo de mecano-síntesis, en t=1 h el tamaño de los cristalitas se

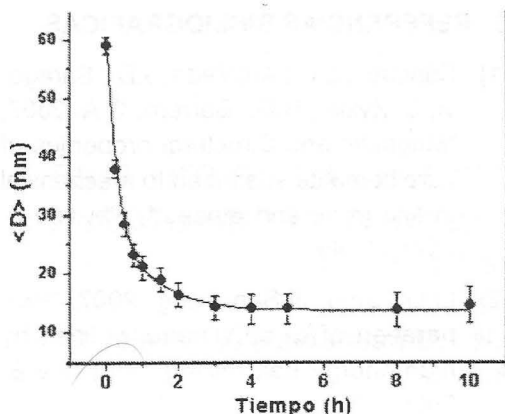


Figura N.º 2. Diámetro promedio de los cristalitas en función del tiempo t (h) de mecano-síntesis.

reduce drásticamente alrededor de 20 nm; a partir de $t=2$ h decrece muy suavemente hasta 15 nm.

B. Magnetización

Las mediciones de magnetización en función de la temperatura para tiempos de mecano-síntesis $t=0; 0,25; 0,5$ y $0,75$ h, es mostrada en la Figura N.º 3. Se observa en $t=0$ h, por debajo de $T=250$ K, la transición típica de Morin (antiferromagnética-ferromagnética débil). Esta transición de fase existe en $0,25$ h y $0,5$ h, pero desaparece en $0,75$ h.; en el insertado de Figura N.º 3 se señalan los puntos máximos de las curvas, las temperaturas de Morin $T_M = 241$ K, 237 K, 228 K. T_M disminuye con el tiempo de mecano-síntesis

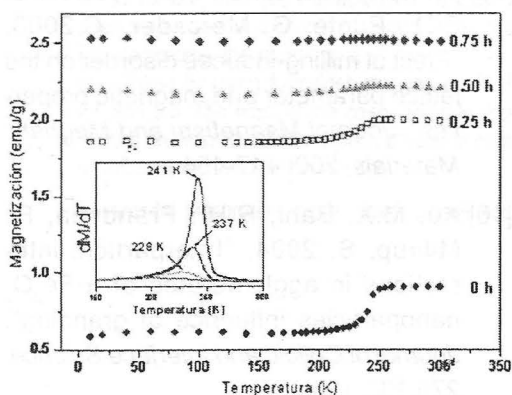


Figura N.º 3. Magnetización en función de la temperatura T (K) para tiempo de mecano-síntesis $t=0; 0,25; 0,50; 0,75$. El insertado muestra dM/dT en función de la temperatura T (K).

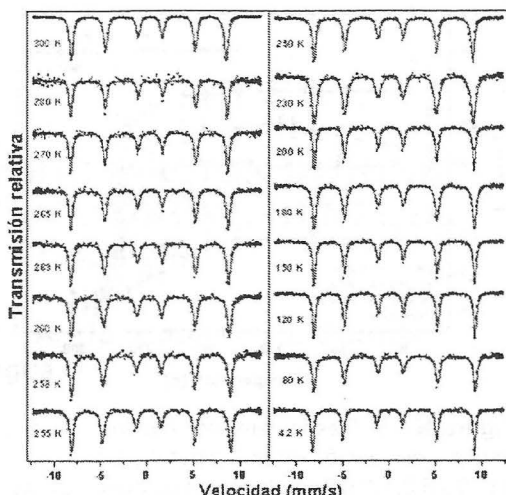


Figura N.º 4. Espectros Mössbauer del ^{57}Fe a diferentes temperaturas para $t=0$ h de mecano-síntesis de la hematita.

correlacionándose con la reducción de los tamaños de los cristalitas^[9], hasta en 20 nm correspondiente a $0,75$ h, donde la transición de Morin no es observada.

C. Espectroscopía Mössbauer del ^{57}Fe

La Figura N.º 4 muestra la secuencia de espectros Mössbauer del ^{57}Fe a diferentes temperaturas T (K) en el intervalo $[4,2-300]$ sólo para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en el tiempo de mecano-síntesis $t=0$ h.

Los espectros, constituidos por sextetos, confirman que los sitios de Fe están acoplados configurando una estructura magnética en las fases antiferromagnética y débilmente ferromagnético. Los campos magnéticos hiperfinos BHF decrecen de 54,2 y 51,8 T; son casi coincidentes con los valores reportados en otras investigaciones. El desdoblamiento cuadrupolar, EQ, proporciona información sobre la dirección de las subredes de magnetización [10]; el cambio del desdoblamiento cuadrupolar, está acompañada con modificaciones o inhibiciones de la transición de Morin.

La Figura N.º 5 muestra la variación de E_Q en función de la temperatura para 4 tiempos de mecano-síntesis (0,0; 0,25;0,50;0,75 h). La transición de Morin es observada en 260 K en $t=0$ h, en cambio, para los otros tiempos

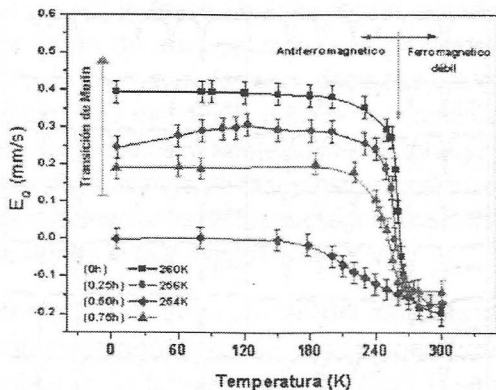


Figura N.º 5. Desdoblamiento cuadrupolar EQ (mm/s) en función de la temperatura T(K) para 0, 0,25, 0,50, 0,75 h de mecanosíntesis. La flecha vertical indica la temperatura de Morin TM.

de molienda se reduce hasta quedar suprimida en 0,75h, concordando con las evaluaciones de las mediciones de magnetización analizadas en líneas anteriores.

4. CONCLUSIONES

Han sido producidas nanopartículas de la hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, mediante mecanosíntesis; lográndose tamaños de los cristallitos de 15 nm.

Las medidas por espectroscopía Mössbauer del ^{57}Fe y magnetización indican que la transición de Morin inicial a 260 K es modificada, disminuyendo su valor, por efecto de inducidos por el tratamiento mecánico de molienda hasta quedar suprimida a 0,75 h de mecanosíntesis.

Cerca de la temperatura de Morin, las fases antiferromagnética y débil ferromagnética, posiblemente, puedan coexistir.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Vicerrectorado Académico de la UNMSM por el apoyo brindado en la ejecución del presente trabajo. Al Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas CBPF/MCT por las facilidades para realizar las medidas.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Sánchez, L.C.; Arboleda, J.D.; Sarago-vi, C.; Zysler, R.D.; Barrero, C.A. 2007, "Magnetic and Structural properties of pure hematite submitted to mechanical milling in air and ethanol". *Physica B*, 389:145149.
- [2] Li-Li Wang, Ji-Sen Jiang, 2007. "Preparation of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles by high-energy ball milling". *Physica B*, 390:23-27 .
- [3] Wang, X, Chen, X; Ma, X.C.; Zheng, H.G.2004."Low-temperature synthesis of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticle with a closed cage structured". *Chemical Physics Letter*, 384:391-393.
- [4] Tang, Y.Z.; Zhang, W.M.1998. "Prepare iron-oxide nanoparticle". *Chemical Research Applied*, 10:419-423.
- [5] Woo, K; Lee, H.J. 2004. "Synthesis and magnetism of hematite and maghemite". *Journal Magnetism and Magnetic Materials*, 155:272-276.
- [6] Rodríguez C, J. Fullprop suite program
- [7] Brand, R.A. 1992. Normos Mössbauer Fitting Program.
- [8] Cullity, B.D. Stock, S.R. 2001. Elements of X-ray Diffraction. Prentice Hall.
- [9] Stewart, S.J.; Borzi, R.A.; Cabanilla, E.D.; Punte, G; Mercader, .C.2003. "Effect of milling-induced disorder on the lattice parameter and magnetic properties". *Journal Magnetism and Magnetic Materials*, 260: 447-454.
- [10] Xu, M.X; Bahl, R.H.; Frandsen, F.; MΦrup, S. 2004. "Interparticle interactions in agglomerates of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles influence of grinding". *Journal of Colloid and Interface Science*, 279:132-136.