

PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y MAGNÉTICAS DE ALEACIONES $Gd_{0.257-x}Tb_xFe_{0.743}$ OBTENIDAS POR ALEAMIENTO MECÁNICO^a

STRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF ALLOYS OF $Gd_{0.257-x}Tb_xFe_{0.743}$ OBTAINED BY MECHANICAL ALLOYING

MAURICIO GALVIS PATIÑO^b, YEBRAIL ROJAS MARTÍNEZ^b, DAGOBERTO OYOLA
LOZANO^b, HUMBERTO BUSTOS RODRÍGUEZ^b, HUGO MARTÍNEZ SÁNCHEZ^b

Recibido 03-12-2016, aceptado 15-03-2017, versión final 31-03-2017.

Artículo Investigación

RESUMEN: En el presente trabajo se reporta el estudio de las propiedades estructurales y magnéticas de la composición en forma de polvo de $Gd_{0.257-x}Tb_xFe_{0.743}$ con $x=0, 0.1285, 0.257$, preparadas por Aleamiento Mecánico (MA) en atmósfera de argón durante 72 horas mediante un molino planetario de alta energía. La caracterización estructural se realizó por medio de Difractometría de rayos X (XRD), para la caracterización magnética se utilizó la espectroscopía Mossbauer, los ciclos de histéresis de las muestras se obtuvieron utilizando un magnetómetro de muestra vibrante VSM (vibration sample magnetometry) de un sistema PPMS (Physical Property Measurement System). La fase de α -Fe se presenta para todo x mediante un pico característico cuya intensidad permanece ligeramente constante; sin embargo, si se observa una disminución del tamaño de cristalito de la fase α -Fe, resultado que se correlaciona con un aumento de su ancho al sustituir el Gd por el Tb. Los resultados de los espectros Mossbauer a temperatura ambiente indican que el sistema presenta un comportamiento ferromagnético para todas las composiciones y los ciclos de histéresis revelan que presenta un comportamiento magnéticamente semiduro.

PALABRAS CLAVE: aleamiento mecánico; difractometría de rayos X; espectroscopía Mossbauer; sistema GdTbFe.

ABSTRACT: In the present work the study of the structural and magnetic properties of the powder composition of $Gd_{0.257-x}Tb_xFe_{0.743}$ with $x = 0, 0.1285, 0.257$, prepared by Mechanical Alloying (MA) in argon atmosphere during 72 hours using a high energy planetary mill is reported. The structural characterization was performed by means of X-ray diffractometry (XRD), for the magnetic characterization Mossbauer

^aGalvis, M., Rojas, Y., Oyola, D., Bustos, H. & Martínez, H. (2016). Propiedades estructurales y magnéticas de aleaciones $Gd_{0.257-x}Tb_xFe_{0.743}$ obtenidas por aleamiento mecánico. *Revista de la Facultad de Ciencias*, 6 (1), 83–92. DOI: 10.15446/rev.fac.cienc.v6n1.61394

^bDepartamento de Física, Universidad del Tolima, Barrio Santa Helena Parte Alta | Código Postal Nro. 730006299 Ibagué - Tolima - Colombia. Autor para correspondencia: mauricio.galvisp@udea.edu.co.

spectroscopy was used, the hysteresis cycles of the samples were obtained using the VSM (vibration sample magnetometry) of a PPMS (Physical Property Measurement System). The α -Fe phase is presented for all x by a characteristic peak whose intensity remains slightly constant, however, a decrease in the crystallite size of the α -Fe phase is observed, this result is correlated with an increase of its width when is replaced the Gd by the Tb. The results of the Mossbauer spectra at room temperature indicate that the system exhibits a ferromagnetic behavior for all compositions and the hysteresis cycles show that it exhibits magnetically semi-hard behavior.

KEYWORDS: mechanical alloying; X-ray diffraction; Mossbauer spectroscopy; GdTbFe System.

1. INTRODUCCIÓN

Los sistemas de almacenamiento de carácter Magneto-óptico (MO) presentan gran ventaja sobre los de carácter magnético, como lo menciona Sánchez (2007); su grabación, lectura y borrado se basan en un proceso termomagnético, el cual utiliza un haz proveniente de un láser de estado sólido para modificar la temperatura de Curie (T_c) del material, lo que produce que el campo coercitivo del mismo desaparezca logrando orientar sus dominios magnéticos de manera vertical en presencia de un campo externo. Los materiales utilizados en esta clase de memorias normalmente son de aleaciones entre un metal de transición (MT) y las tierras raras (TR), estas aleaciones se caracterizan por presentar propiedades magnéticas, eléctricas, magnetoópticas singulares; y además, presentan alta anisotropía magnética perpendicular uniaxial (AMP) con el eje de fácil magnetización (sin campo magnético externo) orientado perpendicularmente al plano de la película; estas propiedades son objeto de estudio desde hace décadas hasta nuestra época. Chaudari *et al.* (1973) mostraron que, al cambiar la composición de TR en blancos pulverizados, variaba considerablemente la magnetización de saturación a temperatura ambiente; éste cambio fue atribuido al acoplamiento antiferromagnético entre los sistemas de espines de los MT y las TR, asimismo la T_c y la magnetización varían en función de la temperatura. Avignant *et al.* (1998) mencionan que gracias a la alta resistividad de estas aleaciones su conductividad térmica no es muy elevada, lo que permite regiones de calentamiento local, requisito para lectura y escritura de medios magnéticos. Sallica *et al.* (2009) determinaron que compuestos de TR-MT presentan AMP, alta coercitividad, alta magnetización de saturación, gran efecto Kerr magneto óptico polar, elevada T_c . Soliman & Abu-Zied (2009) mencionan que como la temperatura de compensación de estos materiales es próxima a la temperatura ambiente se anula la imanación, logrando un campo coercitivo alto, lo que garantiza la estabilidad de los dominios magnéticos, siendo este un requisito para el almacenamiento de información por medios magneto-ópticos. Arrabal *et al.* (2012) demostraron que la utilización de TR como el Gd o el Nd mejoran las propiedades anticorrosivas de la aleación AM50. Rojas *et al.* (2012) estudiaron la composición en forma de polvo de $Tb_{0.257-x}Nd_xFe_{0.743}$ con $x=0, 0.125, 0.257$, aleada de manera mecánica y reportaron una fase amorfa al disminuir la temperatura, presentando un comportamiento ferromagnético y tendencia al paramagnetismo con el incremento

de la temperatura. Dada la importancia del estudio de aleaciones de TR-MT en ciencia y tecnología, nosotros reportamos en este estudio las propiedades magnéticas y estructurales de la composición en forma de polvo del sistema $Gd_{0.257-x}Tb_xFe_{0.743}$ con $x=0, 0.1285$ y 0.257 aleado por AM.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

El sistema en forma de polvo de alta pureza (99,9 %) de $Gd_{0.257-x}Tb_xFe_{0.743}$ con $x=0, 0.1285, 0.257$ fue aleado mecánicamente durante 72 horas en presencia de atmósfera de argón (Ar), con una frecuencia de 280 rpm, utilizando un molino planetario de alta energía FRITSCHE PULVERISETTE 7, con jarros y esferas de acero inoxidable de 50 ml de volumen y 11 mm de diámetro respectivamente; la relación entre masa de bolas y masa de polvo fue de 20:1. La caracterización estructural se llevó a cabo mediante la técnica de Difractometría de rayos X a temperatura ambiente, utilizando un difractómetro con radiación Cu $k\alpha$, marca X' Pert PRO MRD de PANalytical, los patrones de difracción fueron refinados usando el método Rietveld con el software MAUD (Lutterotti & Scardi, 1990). Los espectros Mossbauer se obtuvieron a temperatura ambiente usando un espectrómetro Mossbauer de transmisión con una fuente radioactiva de ^{57}Co inmersa en una matriz de Rodio (Rh). Los espectros Mossbauer fueron ajustados con un sextete, un doblete, un singlete y una distribución de campo hiperfino (HFD) utilizando el programa MOSFIT (Teillet & Varret, 1976). Los ciclos de histéresis se realizaron a temperaturas de 5K, 77K y 300K mediante PPMS con módulo VSM (Vibrating Sample Magnetometer) el cual permitió medir magnetización en función de campo magnético y graficarlos con el programa de análisis de datos ORIGIN.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 muestra el patrón de difracción de las muestras en forma de polvo de la composición de $Gd_{0.257-x}Tb_xFe_{0.743}$ para $x=0, 0.1285, 0.257$ obtenidas por AM durante 72 horas. La fase de α -Fe se presenta en las tres composiciones mediante un pico característico cuya intensidad permanece ligeramente constante, sin embargo, se observa un aumento en su ancho, el cual se puede correlacionar con la disminución del tamaño del cristalito de esta fase a medida que se va sustituyendo el Gd por el Tb como puede observarse a partir de los parámetros mostrados en la Tabla 1.

Tabla 1: Parámetros obtenidos mediante DRX de la composición en forma de polvo de $Gd_{0.257-x}Tb_xFe_{0.743}$ con $x=0, 0.1285, 0.257$ molida durante 72 horas.

Muestras	Fases	Parámetros de Red	Tamaño del cristalino (nm)	Fracción de volumen
			\pm	
$Gd_{0.257}Fe_{0.743}$	Fe	a=2.865	14	62
	FeGd	a=4.805 c=4.063	24	4
	Gd ₂ O ₃	a=9.909	6	34
$Gd_{0.1285}Tb_{0.1285}Fe_{0.743}$	Fe	a=2.858	10	41
	FeGd	a=4.606 c=4.092	11	5
	FeTb	a=5.870 b=12.18 c=6.488	3	54
$Tb_{0.257}Fe_{0.743}$	Fe	a=2.860	8	52
	FeTb	a=5.804 b=12.13 c=6.686	3	48

El primer difractograma de la Figura 1 muestra que cuando $x = 0$, se presenta la fase α -Fe con parámetro de red $a = 2.865 \text{ \AA}$, en los picos correspondientes a los ángulos $2\theta=44.54^\circ, 64.95^\circ, 82.34^\circ$ y 98.97° , para ángulos distintos se presentan las fases: FeGd con estructura hexagonal y parámetros de red $a = 4.805 \text{ \AA}$ y $c = 4.063 \text{ \AA}$ y la fase Gd₂O₃ que tiene una estructura cúbica con parámetro de red $a = 9.909 \text{ \AA}$, la presencia de óxidos se asocia a una pequeña contaminación en el proceso, al contenido de oxígeno(O) y nitrógeno(N) dentro del Ar utilizado como atmósfera y a la tendencia de las TR a sufrir procesos de oxidación. El segundo difractograma para $x = 0.1285$ presenta la fase α -Fe con parámetro de red $a = 2.858 \text{ \AA}$, en los picos correspondientes a los ángulos $2\theta=44.36^\circ, 64.97^\circ, 82.21^\circ$ y 99.04° , para ángulos diferentes presenta las fases: FeGd que tiene una estructura hexagonal con parámetros de red $a = 4.606 \text{ \AA}$ y $c = 4.092 \text{ \AA}$, la fase FeTb con estructura ortorrómbica y parámetros de red $a = 5.870 \text{ \AA}$, $b = 12.18 \text{ \AA}$ y $c = 6.488 \text{ \AA}$. En el último difractograma cuando $x = 0.257$ observamos la fase α -Fe con parámetro de red $a = 2.860 \text{ \AA}$, en los picos correspondientes a los ángulos $2\theta=44.61^\circ, 64.98^\circ, 82.38^\circ$ y 99.11° y una fase correspondiente a FeTb con estructura ortorrómbica con parámetros de red $a = 5.804 \text{ \AA}$, $b = 12.13 \text{ \AA}$ y $c = 6.686 \text{ \AA}$.

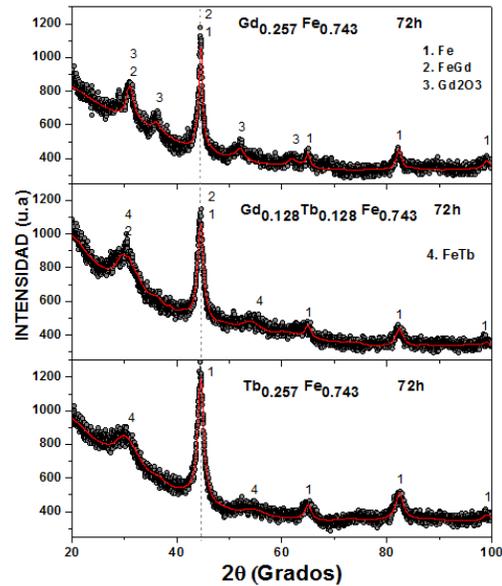


Figura 1: Difractogramas de rayos X de la composición en forma de polvo de $Gd_{0.257-x}Tb_xFe_{0.743}$ con $x = 0, 0.1285, 0.257$ molida durante 72 horas. Fuente: Elaboración propia.

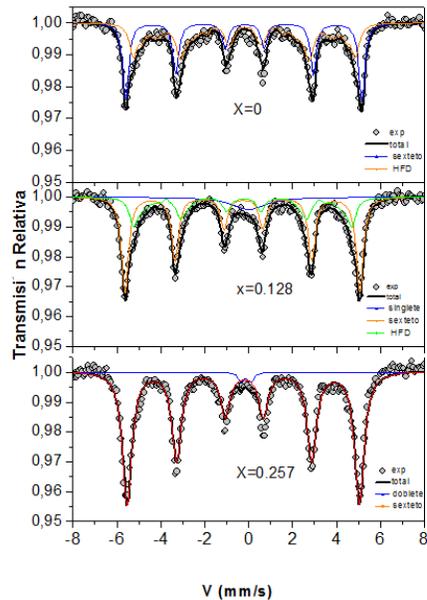


Figura 2: Espectros Mossbauer de la composición en forma de polvo de $Gd_{0.257-x}Tb_xFe_{0.743}$ con $x = 0, 0.1285, 0.257$ molida durante 72 horas. Fuente: Elaboración propia.

La Figura 2 presenta los espectros Mossbauer a temperatura ambiente del sistema de $Gd_{0.257-x}Tb_xFe_{0.743}$ con $x = 0, 0.1285, 0.257$ en forma de polvo, aleados mecánicamente durante 72 horas; en la Tabla 2 se presentan los parámetros hiperfinos donde el campo hiperfino (HF)

Tabla 2: Campo coercitivo (H_c), Magnetización remanente (M_r) y Magnetización de saturación (M_s) de la composición en forma de polvo de $Gd_{0,257-x} Tb_x, Fe_{0,743}$ con $x=0, 0.1285, 0.257$ molida durante 72 horas.

Muestra	Componente	δ	$\Gamma/2$ (mm/s)	QS	HF (T)	%
$Gd_{0,257}Fe_{0,743}$	Sexteto	0.004 ± 0.074	0.163 ± 0.010	-0.041 ± 0.007	33.3 ± 0.5	46
	HFD				30.4 ± 0.5	54
$Gd_{0,1285}Tb_{0,1285}Fe_{0,743}$	Singlete	0.252 ± 0.004	0.944 ± 0.137	—	—	10
	Sexteto	0.026 ± 0.002	0.195 ± 0.006	-0.044 ± 0.005	33.4 ± 0.5	61
	HFD				29.2 ± 0.5	29
$Tb_{0,257}Fe_{0,743}$	Doblete	0.162 ± 0.063	0.150 ± 0.001	0.400 ± 0.001	—	2
	Sexteto	0.046 ± 0.004	0.256 ± 0.007	-0.044 ± 0.008	33.1 ± 0.5	98

está dado en teslas, el ancho de línea ($\Gamma/2$) al igual que el desdoblamiento cuadrupolar (QS) y el desvío isomérico (δ) vienen dados en mm/s, parámetros propios de cada componente con la que se realizó el ajuste del sistema. El espectro para $x = 0$ se ajustó con dos componentes: Un sexteto con un HF de 33T asociado a la fase α -Fe y una distribución de campo hiperfino (HDF) con una área espectral de 54% y HF de 30T, la cual se asocia a la fase FeGd de acuerdo a los resultados obtenidos por DRX. Para $x = 0.1285$ la muestra se ajustó con tres componentes: Una fase paramagnética representada por un singlete de área espectral 10% asociado a sitios de Fe con presencia de átomos de Tb como vecindario; un sexteto con un HF de 33T y área espectral de 61% asociado a la fase α -Fe y una HFD con área espectral 29% y HF de 29T asociada a la fase FeGd encontrada por XRD. Para $x = 0.257$ el espectro fue ajustado con dos componentes: Un doblete de área espectral 2% asociado a unos pocos sitios de Fe con presencia de átomos de Tb y un sexteto con área espectral mayoritaria de 98% y HF de 33T correspondiente a sitios ricos de α -Fe.

La Figura 3 muestra los ciclos de histéresis de las muestras en polvo de la composición $Gd_{0,257-x}Tb_xFe_{0,743}$ con $x = 0, 0.1285, 0.257$ molida durante 72 horas, a temperaturas de $5K(-268.15^\circ C)$, $77K(-196.15^\circ C)$ y $300K(26.85^\circ C)$, de donde se observa que la disminución de la temperatura favorece el aumento de las propiedades extrínsecas como el campo coercitivo y la magnetización remanente mostrados en las Figuras 4 y 5 respectivamente. El campo coercitivo de la composición estudiada está en el rango de 77.57 (para la muestra $x = 0.257$ con $T = 300K$) a 493.85 Oe, (para la muestra $x = 0$ con $T = 5K$), mostrando tendencia a un valor constante a partir de los 77 K para las composiciones de GdFe ($x = 0$) y TbFe ($x = 0.257$); la magnetización remanente presenta valores entre 3.20 emu/g (para la muestra $x = 0.257$ con $T = 300K$), y 15.35 emu/g (para la muestra $x = 0.1285$ con $T = 5K$).

Se observa a partir de las Figuras 4 y 5, un comportamiento inversamente proporcional a la temperatura tanto del campo coercitivo como de la magnetización remanente, lo que indica que al

disminuir la temperatura se favorece el carácter ferromagnético de la composición estudiada.

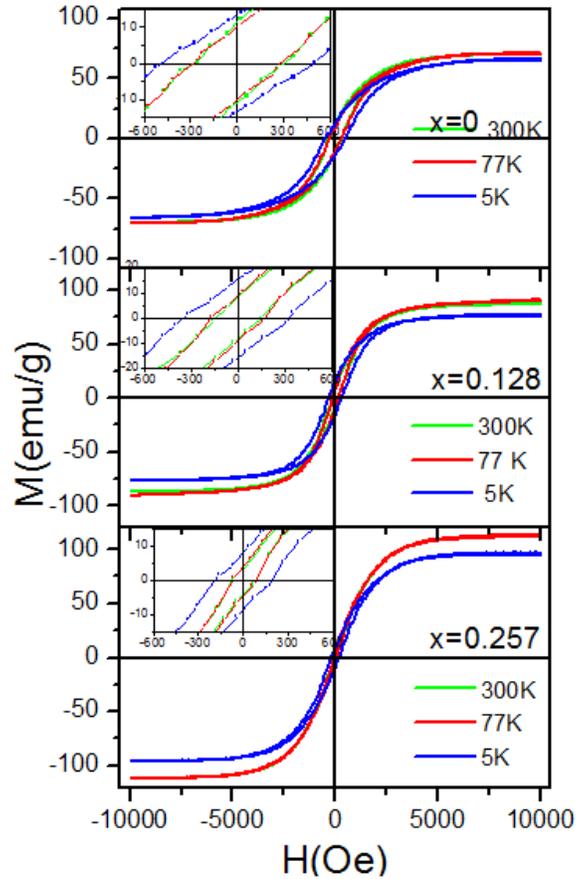


Figura 3: Ciclos de histéresis de la composición en forma de polvo de $Gd_{0.257-x}Tb_xFe_{0.743}$ con $x = 0, 0.1285, 0.257$ molida durante 72 horas. Fuente: Elaboración propia.

Con los datos mostrados en la Tabla 3 se concluye que la aleación presenta un comportamiento magnéticamente semiduro.

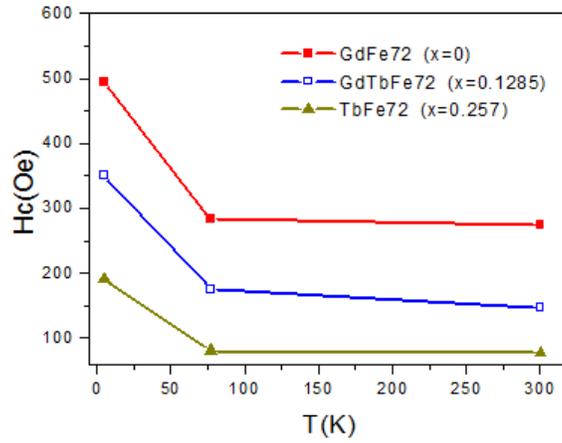


Figura 4: Campo coercitivo (HC) en función de la temperatura de la composición en forma de polvo de $Gd_{0.257-x}Tb_xFe_{0.743}$ con $x = 0, 0.1285, 0.257$ molida durante 72 horas. Fuente: Elaboración propia.

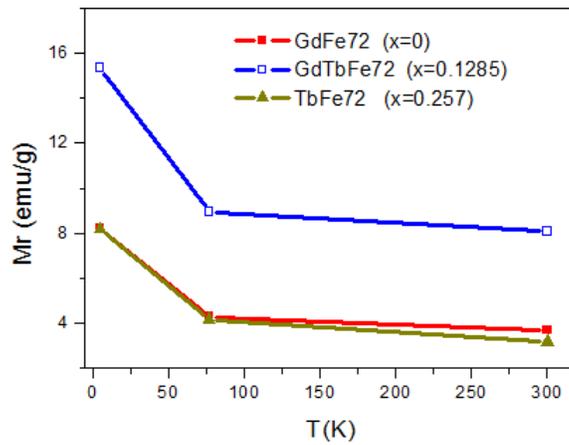


Figura 5: Magnetización remanente (Mr) en función de la temperatura de la composición en forma de polvo de $Gd_{0.257-x}Tb_xFe_{0.743}$ con $x = 0, 0.1285, 0.257$ molida durante 72 horas. Fuente: Elaboración propia.

Tabla 3: Campo coercitivo (H_c), Magnetización remanente (M_r) y Magnetización de saturación (M_s) de la composición en forma de polvo de $Gd_{0.257-x}Tb_xFe_{0.743}$ con $x = 0, 0.1285, 0.257$ molida durante 72 horas.

Muestra	Variables	Temperatura (K)		
		5	77	300
$Gd_{0.257}Fe_{0.743}$	$-H_c$ (Oe)	493.85	282.84	274.96
	M_r (emu /g)	8.22	4.30	3.69
	M_s (emu /g)	66.11	70.10	70.52
$Gd_{0.1285}Tb_{0.1285}Fe_{0.743}$	$-H_c$ (Oe)	350.41	175.05	146.99
	M_r (emu /g)	15.35	8.96	8.08
	M_s (emu /g)	76.01	85.98	90.44
$Tb_{0.257}Fe_{0.743}$	$-H_c$ (Oe)	190.46	80.21	77.57
	M_r (emu /g)	8.17	4.18	3.20
	M_s (emu /g)	96.52	111.39	112.01

4. CONCLUSIONES

El sistema en forma de polvo de $Gd_{0.257-x}Tb_xFe_{0.743}$ con $x = 0, 0.1285, 0.257$, preparada por AM durante 72 horas en atmósfera de argón, presenta un comportamiento ferromagnético.

El sistema $Gd_{0.257-x}Tb_xFe_{0.743}$ con $x = 0, 0.1285, 0.257$, preparada por Aleamiento Mecánico durante 72 horas en atmósfera de argón, presenta una estructura cristalina con un comportamiento magnéticamente semiduro, lo que permite su utilización como materia prima en la fabricación de películas para almacenamiento MO a excepción de la composición TbFe a 77 K y 300 K.

Cuando se sustituye el Gd por el Tb en el sistema $Gd_{0.257-x}Tb_xFe_{0.743}$ se observa que el campo coercitivo tiende a disminuir cuando aumenta la concentración de Tb independientemente de la temperatura.

El Gd favorece el orden magnético del Fe permitiendo que haya aleación.

La caracterización estructural y magnética del sistema $Gd_{0.257-x}Tb_xFe_{0.743}$ con $x = 0, 0.1285, 0.257$ obtenido por AM a 72 horas, revela que las propiedades estructurales y magnéticas de aleaciones de Fe-TR varían con la composición de la TR y la temperatura.

Se debe seguir el estudio con tiempos de molienda distintos que permita establecer la influencia de éste sobre las propiedades estructurales y magnéticas del sistema $Gd_{0.257-x}Tb_xFe_{0.743}$ con $x = 0, 0.1285, 0.257$.

5. AGRADECIMIENTOS

Se le agradece a la oficina de investigaciones de la Universidad del Tolima y a COLCIENCIAS contrato 110671250407, por el apoyo económico para la realización de este proyecto.

Referencias

- Arrabal, R., Matykina, E., Pardo, A., Merino, M.C., Paucar, K., Mohedano, M. & Casajús, P. (2012). Corrosion behaviour of AZ91D and AM50 magnesium alloys with Nd and Gd additions in humid environments. *Corrosion Science*, 55, 351-362.
- Avignant D., Largeau E., Gaumet V., Dugat P. & El-Ghozzi, M. (1998). Recent progress in tetravalent terbium chemistry. *Journal of alloys and compounds*, 275, 1-5.
- Chaudari, P., Cuomo, J. J. & Gambino, R. J. (1973). Amorphous Metallic Films for Magneto-optic Applications. *Applied Physics Letters*, 22 (7), 337-339.
- Lutterotti L. & Scardi P. (1990). *J. Appl. Crystallogr.* 23, 246-252.
- Rojas, Y., Oyola, D., Bustos, H., Pérez, G. & Greneche, J. (2012). Study of the Magnetical and Structural Properties of Powders of Tb_{0.257-x}Nd_xFe_{0.743} Mechanically Alloyed. *Revista Colombiana de Física*, 44 (2), 155-158.
- Sallica, E., Peña Rodríguez, V. A., Vásquez Mansilla, M. & Butera, A. (2009). Dependencia de las propiedades magnéticas con el espesor en películas delgadas de FePt. *Revista de Investigación de Física*, 12 (2), 22-29.
- Sánchez Villarejo, N. (2007). Del soporte papel perforado y cinta magnética al disco 3d holográfico anatómico nanotecnológico: nuevos soportes magneto-ópticos y ópticos de almacenamiento masivo de información. *Revista Anales de Documentación*, 10, 429-450.
- Soliman, S. A. & Abu Zied, B. M. (2009). Thermal Genesis, Characterization, And Electrical Conductivity Measurements Of Terbium Oxide Catalyst Obtained From Terbium Acetate. *Thermochimica Acta*, 49 (1), 84-91.
- Teillet, J. & Varret, F. (1976) MOSFIT program, Unpublished. Université du Maine, Le Mans, France.