

ESTUDIO MÖSSBAUER DE HEMATITA MOLIDA MECÁNICAMENTE

J. M. Florez¹, J. Mazo-Zuluaga¹ H. Casanova² y J. Restrepo¹

¹*Grupo de Estado Sólido y Grupo de Instrumentación Científica y Microelectrónica, Instituto de Física, Universidad de Antioquia. A.A. 1226, Medellín, Colombia.*

²*Grupo de Coloides, Instituto de Química, Universidad de Antioquia. A.A. 1226, Medellín, Colombia.*

(Recibido 09 de Sep.2005; Aceptado 20 de Jun. 2006; Publicado 20 de Nov. 2006)

RESUMEN

Mediante la técnica de molienda mecánica de alta energía, se prepararon polvos nanoestructurados de Hematita (α -Fe₂O₃). Se consideraron tiempos de molienda entre 30 minutos y 24 horas. Las muestras obtenidas se caracterizaron por espectrometría Mössbauer de ⁵⁷Fe, análisis Rietveld de los patrones de difracción de rayos X, y análisis de tamaño de partícula por dispersión láser. Los resultados obtenidos evidencian la presencia de Hematita desordenada, junto con una dependencia bien comportada del tamaño medio de cristalito, en el que el campo hiperfino medio disminuye asintóticamente a medida que disminuye el tamaño de grano. Se propone en este trabajo una nueva relación para describir tal comportamiento. Finalmente se presenta y discute la presencia de granos superparamagnéticos, la ocurrencia de una transformación topotáctica parcial de Hematita a una fase espinela, y la posible contaminación inducida por las herramientas de molienda.

Palabras claves: Mössbauer, Hematite, Rietveld, molienda mecánica, nanoestructura

ABSTRACT

Nanostructured Hematite (α -Fe₂O₃) powders were prepared by high-energy ball milling. The milling process spans grinding times from 30 minutes to 24 hours. The as-milled samples were characterized by means of ⁵⁷Fe Mössbauer spectrometry, Rietveld analysis of the X-ray diffraction data, and particle size analysis. The results obtained evidence the presence of disordered hematite characterized by a hyperfine field distribution with a well-behaved dependence with the mean crystallite size for which the mean hyperfine field decreases asymptotically as grain size decreases. A new relationship is proposed to describe such behavior. Finally, the presence of superparamagnetic grains, the occurrence of a partial topotactic phase transformation into a spinel phase, and the occurrence of tool-induced contamination is also presented and discussed.

Keywords: Mössbauer, Hematite, Rietveld, ball milling, nanostructure

1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas se ha acrecentado el interés por los efectos de tamaño finito en sistemas nanoestructurados como fluoruros y óxidos de hierro [1] en los que se ha evidenciado una amplia variedad de fenómenos asociados a las fronteras de grano [2]. En éstos, la disminución de la razón superficie/volumen modifica en gran medida las propiedades físicas y magnéticas de estos materiales [2]. A nivel tecnológico estos aspectos han permitido incrementar en varios órdenes de magnitud las densidades de almacenamiento en medios de grabación magnética. Sin embargo los mecanismos para explicar dichos cambios son aún motivo de debate. Lo anterior

nos lleva a profundizar en los mecanismos que conllevan un aumento en la densidad de fronteras de grano, desorden atómico local y disminución del tamaño de grano como resultado de la molienda mecánica. En este trabajo nos enfocamos en la Hematita α -Fe₂O₃, la cual exhibe propiedades magnéticas inusuales [2] como son los posibles mecanismos estructurales capaces de modificar o inhibir la transición de Morin [3].

2. EXPERIMENTAL

La molienda se realizó partiendo de Hematita pura marca Merck en un molino planetario Fritsch-Pulverisette 5 con jarros de 250 mL y bolas de Acero-Cromo templado de 13 mm de diámetro. Se utilizó una rapidez angular de 390 rpm, a una presión de 0.1 atm y usando una razón de peso bolas a muestra de 10:1. Cada muestra se preparó independientemente moliendo el material precursor durante 0.5, 1, 3, 6, 12, 15, 18 y 24 horas. La independencia permite preservar la razón de peso y evitar correlaciones estadísticas. La temperatura se mantuvo en el rango 35-41°C. Las muestras obtenidas se analizaron por espectrometría ⁵⁷Fe-Mössbauer de transmisión a 23°C y para el ajuste de espectros se utilizó el programa Normos-Distri [4]. El análisis estructural se hizo por difracción de rayos X (DRX) usando un difractor Bruker-AXS-D8 con tubo de Co y filtro de Fe en el rango 20-70° en 2 θ y 4 segundos/paso cada 0.014°. Los difractogramas se ajustaron por el método Rietveld usando el programa MAUD (<http://www.ing.unitn.it/~luttero/maud/>) y de allí se determinó la distribución de fases, parámetros de red, tamaño medio de cristalito y fracciones de volumen. Finalmente se llevó a cabo un estudio del tamaño de partícula por dispersión de luz láser con un equipo Mastersizer 2000 (Malvern UK), realizando una predispersión de cada muestra en una solución de surfactante Tween 80 a una concentración de 0.5%, durante 30 minutos antes de cada medida.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra los espectros Mössbauer y sus ajustes para diferentes tiempos de molienda (t_m). El mejor ajuste se logró utilizando una distribución de campos hiperfinos (HFD) que da cuenta del ensanchamiento de las líneas, y un sexteto bien definido con parámetros hiperfinos acordes a los de una Hematita estequiométrica [5], i.e. campo hiperfino $B_{hf} = 51.4(3)$ T, desvío cuadrupolar $2\epsilon = -0.20(1)$ mm/s y desvío isomérico $\delta = 0.38(1)$ mm/s relativo a α -Fe, y que se asocia al interior de los granos. Por su parte, la figura 2 muestra los resultados del ajuste Rietveld de los difractogramas de rayos X para algunos de los tiempos de molienda considerados. En este caso los ajustes involucraron dos componentes: una con los parámetros estructurales de la Hematita precursora, que se mantuvo fija; y otra con parámetros ajustables. Esta última presentó un incremento progresivo de su área relativa al tiempo que iba disminuyendo el tamaño medio de cristalito, en perfecto acuerdo con los resultados para la componente distribuida obtenidos por espectroscopía Mössbauer. La figura 3(a) muestra la forma en la que disminuye el área relativa de la Hematita precursora conforme aumenta el tiempo de molienda. Por el contrario, al aumentar t_m , crece el área espectral de la componente distribuida. Esto se corresponde con una HFD más ancha (ver Fig. 1) indicando un aumento en el grado de desorden. Tal desorden se atribuye a un aumento en la densidad de fronteras de grano por efecto de la molienda y por consiguiente a la presencia de regiones intergranulares donde es más probable encontrar iones de hierro Fe³⁺ con diferentes ambientes y números de coordinación.

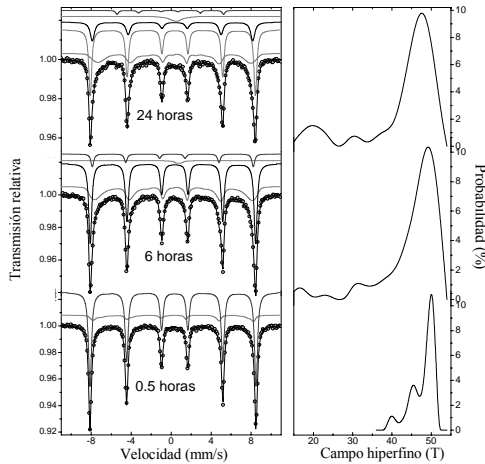


Figura 1. Espectros Mössbauer y distribuciones de campo hiperfino para Hematita molida a diferentes tiempos de molienda.

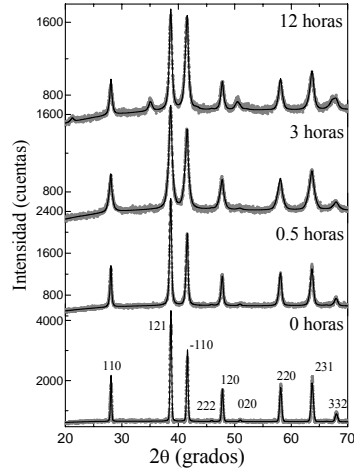


Figura 2. Difractogramas y ajuste Rietveld de la Hematita a diferentes tiempos de molienda.

Para t_m mayores de 3 horas aparece un doblete con área espectral menor al 3% y denotada como SP en la figura 3(a). Dicha componente, se asocia a granos superparamagnéticos de Hematita inferiores a 8 nm, para los cuales se esperan fenómenos de relajación [5]. Esta afirmación se basa en los resultados de tamaño de grano obtenidos por DRX, donde el tamaño medio de cristalito es de 11 nm. Después de 6 horas, se debe incluir un nuevo sexteto asociado a una fase espinela ($B_{hf} \sim 49.8$ T), muy probablemente maghemita y que también se observa por DRX, resultado de una probable transformación isoquímica-topotáctica hematita-maghemita y que preserva el estado de oxidación Fe^{3+} ($\alpha-Fe_2O_3 \rightarrow \gamma-Fe_2O_3$). Tal situación constituiría una fuente adicional de desorden que contribuye al ensanchamiento de la HFD. Después de 12 horas es necesario incluir un último sexteto que se corresponde con $\alpha-Fe$. Dicha fase, confirmada también a través de DRX, presenta un área por debajo del 2.5% y se atribuye a contaminación proveniente de las bolas y los jarros [6]. Es de resaltar también la distorsión de la celda unidad de la hematita como se observa en la figura 3(b). En el inserto se muestran las variaciones fraccionales de los parámetros de red a y c , en las que se evidencia una anisotropía de dilatación. Más concretamente la celda unidad tiende a deformarse preferencialmente en la dirección del plano basal. Este efecto de deformación anisotrópica puede ser clave en la intención de explicar la transición de Morin, en cuanto ésta implica una reorientación de los espines sobre el plano basal, como resultado de un efecto magnetovolumétrico. La figura 3(c) por su parte muestra las diferentes dependencias del campo hiperfino medio. En particular proponemos la siguiente expresión para modelar la dependencia con el tamaño medio de cristalito $\langle D \rangle$:

$$\langle B_{hf} \rangle = B_0 - \frac{\alpha}{\langle D \rangle + (\alpha / B_0)} \tag{1}$$

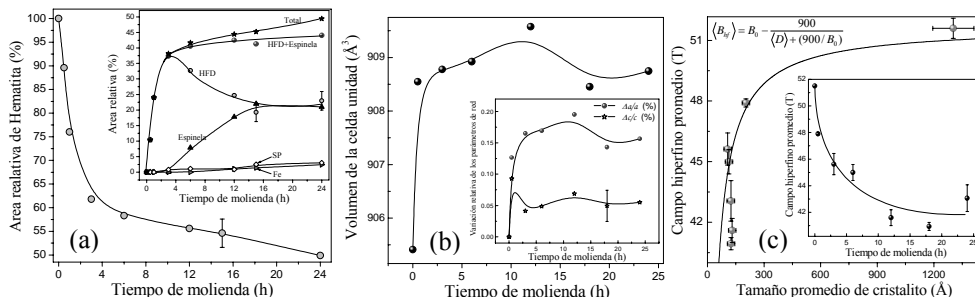


Figura 3. (a) Variación con t_m de las diferentes áreas espectrales. (b) Volumen de celda y variación relativa en los parámetros de red con t_m . (c) Dependencias del campo hiperfino medio $\langle B_{hf} \rangle$ y ajuste.

Esta expresión, a diferencia de la propuesta por Murad [7], describe bien los casos límites. En particular cuando $\langle D \rangle \rightarrow 0$, $\langle B_{hf} \rangle \rightarrow 0$, correspondiendo al límite superparamagnético. Tal disminución se debe a efectos de borde en los granos, incluida la formación de vacancias, donde se espera un mayor grado de desorden. Finalmente, la figura 4 revela distribuciones amplias y multimodales de tamaño de partícula, lo que permite concluir un escenario de partículas micro-métricas con granos nanométricos.

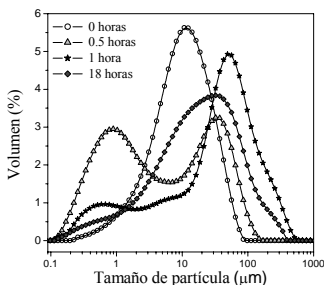


Figura 4. Distribución de tamaños de partícula para diferentes t_m .

AGRADECIMIENTOS.

Al Proyecto de Sostenibilidad 24-1-028 GES-UdeA 2005-2006, Proyecto E01247 de Mediana Cuantía y Centro de Excelencia de Nuevos Materiales CENM, contrato No. 043-2005 de Colciencias.

REFERENCIAS

[1] H. Guérault, B. Bureau, G. Silly, J. Y. Buzaré and J. M. Greneche, *J. non-Crystalline Solids* **287** (2001) 65. N. Randrianantoandro, A. M. Mercier, M. Hervieu and J. M. Greneche, *Materials Letters* **47** (2001) 150.
 [2] D. Givord, Q. Lu and M.F. Rossignol, in “Science and Technology of Nanostructured Magnetic Materials”, Eds. G.C. Hadjipanayis & G.A. Prinz, Plenum Press, New York, **B259** (1991) 635.
 [3] S. J. Stewart, R. A. Borzi, E. D. Cabanillas, G. Punte and R. C. Mercader. *J. Mag. Mag. Mat.* **260** (2003) 447.
 [4] R. A. Brand, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* **28** (1987) 417.
 [5] D. G. Rancourt, S. R. Julian and J. M. Daniels. *J. Magn. Magn. Mater.* **49** (1985) 305.
 [6] F. H. Sánchez, C.E. Rodríguez Torres, M.B. Fernández van Raap and L. Mendoza Zélis, *Hyp. Interact.* **113** (1998), 269
 [7] E. Murad and U. Schwertmann, *Clays and Clay Minerals* **34** (1986), 1.