

**EFFECTO DEL BALL MILLING SOBRE MEZCLAS  $M_2O_3$ -HfO<sub>2</sub>.****BALL MILLING EFFECT ON BLENDS  $M_2O_3$ -HfO<sub>2</sub>.****C.Y.Chain<sup>1,2</sup>, R.A. Quille<sup>1,3</sup> and A.F. Pasquevich<sup>1,2</sup>**

1 Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, cc 67- (1900)- La Plata- Argentina

2 Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC-PBA)- Argentina

3 Becario ANPCyT

e-mail: yamil@fisica.unlp.edu.ar

El molido mecánico (ball milling) puede usarse para inducir reacciones de estado sólido en óxidos y para doparlos con impurezas. En este trabajo se analiza la aparición de defectos en uno de los componentes de mezclas binarias de óxidos sometidas a molido mecánico, previa a una posible reacción entre ellos. Es de interés definir los parámetros físicos que determinan el grado de daño cristalino introducido. Con el fin de estudiar la aparición de defectos mediante Correlaciones Angulares Perturbadas (PAC), uno de los óxidos se dopa con <sup>181</sup>Hf que decae a <sup>181</sup>Ta, una sonda adecuada para esta técnica. A través de medidas de las interacciones hiperfinas del núcleo de <sup>181</sup>Ta es posible determinar la distribución atómica alrededor de la sonda. Se estudió la aparición de defectos en HfO<sub>2</sub> (óxido testigo) luego del molido mecánico de mezclas  $M_2O_3$ -HfO<sub>2</sub>. Se utilizaron pequeñas cantidades de óxido de hafnio con el propósito de investigar el posible dopaje de  $M_2O_3$  con átomos de hafnio. Se estudiaron óxidos con dureza superior (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), comparable (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e inferior a del óxido testigo (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Las medidas PAC fueron realizadas a temperatura ambiente luego de los tratamientos de molido. Se observó que el efecto del molido sobre el óxido testigo depende de la dureza del óxido mayoritario. En las mezclas con La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la estructura del óxido monitoreado no se altera inclusive con tratamientos prolongados. En las mezclas basadas en los compuestos magnéticos Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, incluso cortos tratamientos de molido producen un daño considerable en el HfO<sub>2</sub>. Este efecto se hace más evidente a medida que la duración del tratamiento aumenta. En estos casos, la aparición de una interacción magnética señala la inclusión de una fracción de sondas radiactivas en la estructura del óxido antiferromagnético mayoritario. Como etapa final del trabajo, se analizó el comportamiento de las mezclas con un recocido a alta temperatura. En el caso del La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el tratamiento da lugar a una reacción química que resulta en un compuesto pirocloro y a una transformación de fase del óxido testigo. En Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el recocido a alta temperatura produce la segregación de los átomos de hafnio que habían ingresado en el óxido mayoritario y la reconstitución del óxido testigo.

**Palabras Claves:** Correlaciones Angulares Perturbadas, molido mecánico, dureza, óxidos.

Ball milling can be used to induce solid-state reactions in oxides and to dope them with impurities. In this work, the apparition of defects in one of the components of binary oxides blends subjected to ball milling, previous to a possible reaction between them, is analyzed. It is of interest to define the physical parameters that determine the grade of crystalline damage introduced. In order to study the apparition of defects with Perturbed Angular Correlations (PAC), one of the oxides is doped with <sup>181</sup>Hf that decays to <sup>181</sup>Ta, an adequate probe for the technique. Through the measurement of the hyperfine interactions of the nuclei of <sup>181</sup>Ta, it is possible to determine the atomic distribution around the probe. The apparition of defects in HfO<sub>2</sub> (testing oxide) after ball milling of blends  $M_2O_3$ -HfO<sub>2</sub> was studied. Small amounts of hafnium oxide were used in order to investigate the possible doping of  $M_2O_3$  with hafnium atoms. Oxides of superior (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), comparable (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and inferior hardness (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) respect to the testing oxide were studied. PAC measurements were done at room temperature after the milling treatments. It was observed that the effects of the milling on the testing oxide depend on the hardness of the majority oxide. In blends containing La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> the structure of the testing oxide is not altered even with prolonged treatments. In blends based on the magnetic compounds Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, even short milling treatments produce considerable damage in HfO<sub>2</sub>. This effect becomes more evident as the duration of the treatment increases. In these cases, the apparition of a magnetic interaction evidences the inclusion of a fraction of radioactive probes in the structure of the antiferromagnetic majority oxide. As a final step, the behavior of the blends subjected to high temperature annealing was analyzed. In the case of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the treatment gives place to a chemical reaction that results in a pyrochlore compound and a phase transformation of the testing oxide. In Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the annealing produces the segregation of the hafnium atoms which had entered in the majority oxide and the reconstitution of the testing oxide.

**Key words:** Perturbed Angular Correlations, ball milling, hardness, oxides.

## I. INTRODUCCIÓN

El molido mecánico (ball milling) es un método comúnmente utilizado para generar sistemas nanoestructurados y para inducir reacciones de estado sólido, incluyendo síntesis inorgánica y aleación mecánica. El tratamiento mecánico puede conducir a desorden en el material, transformaciones de fase y formación de soluciones sólidas. La técnica de Correlaciones Angulares Perturbadas (PAC) es una herramienta poderosa para estudiar estos procesos. Existen muchos trabajos que conciernen a la utilización de este método en el estudio de molido de mezclas de óxidos<sup>(1-4)</sup>.

PAC es apropiada para estudiar las interacciones hiperfinas de impurezas radiactivas incluidas en los materiales de interés. La técnica permite determinar características de la distribución atómica y electrónica alrededor de los núcleos de adecuados isótopos radiactivos (núcleos sonda). En particular, estos isótopos deben desintegrarse mediante la emisión de dos rayos gama en cascada.

Este trabajo tiene una doble motivación. Por un lado se desea analizar el efecto del molido mecánico de mezclas  $M_2O_3$ - $HfO_2$  sobre el  $HfO_2$  (óxido testigo) y, por otra parte, se desea estudiar la posibilidad de utilizar el molido como una forma de dopar a los materiales huéspedes con impurezas radiactivas. Con este objetivo se investigan sesquióxidos de distinta dureza (en la Escala de Mohs):  $B_2O_3$  (menor a 4),  $Bi_2O_3$  y  $La_2O_3$  (4-5),  $Fe_2O_3$  (6),  $Cr_2O_3$  (9). El óxido de hafnio tiene una dureza aproximada de 6 y contiene  $^{181}Hf$  que es adecuado para las medidas PAC. Este óxido se encuentra en un pequeño porcentaje en la mezcla a fin de aumentar la sensibilidad del método en lo que concierne al estudio del efecto del molido y de asegurar la dilución del dopaje en los casos en que pueda ocurrir el mezclado.

## II. DETALLES EXPERIMENTALES.

### Método de Correlaciones Angulares Perturbadas

El método PAC se basa en las interacciones hiperfinas de los momentos nucleares con campos extranucleares. Una descripción detallada de este método puede encontrarse en la literatura<sup>(5)</sup>. La cascada gama-gama de 133 - 482 keV, poblada por el decaimiento  $\beta^-$  del  $^{181}Hf$ , fue utilizada para medir la interacción cuadrupolar del estado de 482 keV (5/2+) del  $^{181}Ta$ . Las medidas PAC gama-gama fueron realizadas utilizando un arreglo estándar con cuatro detectores de centelleo cónicos de  $BaF_2$  con una resolución temporal de 0.6 ns (FWHM). A partir de los espectros de coincidencias  $N(\theta, t)$ , donde  $\theta$  es el ángulo entre detectores y  $t$  es el tiempo que transcurre entre la detección de los dos rayos gama, se determinó la anisotropía  $R(t)$  entre las emisiones a  $90^\circ$  y  $180^\circ$ , en función del tiempo  $t$ :

$$R(t) = 2 \frac{N(180^\circ, t) - N(90^\circ, t)}{N(180^\circ, t) + 2N(90^\circ, t)} = A_{22} G_{22}(t) \quad (1)$$

$A_{22}$  es la anisotropía a tiempo cero y  $G_{22}(t)$  es la función de perturbación, que tiene la siguiente forma para una interacción cuadrupolar estática:

$$G_{22}(t) = \sum_{n=0}^3 S_{2n} e^{-\delta \omega_n t} \cos(\omega_n t) \quad (2)$$

Las frecuencias  $\omega_n$  se relaciona con la frecuencia cuadrupolar  $\omega_Q = \pi e Q V_{zz} / 20h$  por  $\omega_n = g_n(\eta) \omega_Q$ . Los coeficientes  $g_n(\eta)$  y  $S_{2n}$  son funciones conocidas del parámetro de asimetría  $\eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz}$  donde  $V_{kk}$  ( $k=x,y,z$ ) denota la componente principal del tensor gradiente de campo eléctrico (EFG). La función exponencial da cuenta de una distribución de frecuencias lorentziana de ancho  $\delta$  alrededor de  $\omega_Q$ .

Para una interacción dipolar magnética estática la función de perturbación tiene la siguiente expresión:

$$G_{22}(t) = \sum_{n=0}^2 S'_{2n} e^{-\delta \omega_B t} \cos(n \omega_B t) \quad (3)$$

Los coeficientes  $S'_{2n}$  son constantes conocidas y  $\omega_B$  es la frecuencia de Larmor, que se relaciona con el campo magnético hiperfino  $B_{hf}$  de la siguiente forma:

$$B_{hf} = \frac{\hbar \omega_B}{\mu} \quad (4)$$

donde  $\mu$  es el momento magnético nuclear.

En el caso general de una interacción combinada no es posible establecer una expresión analítica para el factor de perturbación. Este sólo puede ser determinado mediante un análisis numérico.

Para el caso en que se distingan fracciones de átomos sonda sometidos a distintas interacciones, lo que acontece cuando hay más de una fase presente en la mezcla, se ajusta el cociente experimental  $R(t)$  utilizando la siguiente expresión:

$$R(t) = A_{22} \sum f_i G_{22}^i(t) \quad (5)$$

donde  $f_i$  es la fracción relativa de núcleos que experimentan una dada perturbación  $G_{22}^i(t)$ .

### Materiales utilizados

Mezclas  $M_2O_3$ - $HfO_2$  fueron preparadas a partir de 12 mg de óxido de hafnio radiactivo y 300 mg de  $M_2O_3$  ( $M = B, Cr, Fe, La$  y  $Bi$ ). Se utilizaron pequeñas cantidades de óxido de hafnio con el propósito de estudiar el posible dopaje de  $M_2O_3$  con átomos de hafnio. Los óxidos utilizados fueron obtenidos comercialmente  $Cr_2O_3$  (Puratronic, 99,99%)  $Fe_2O_3$  (Puratronic, 99,99%),  $La_2O_3$  (ultrapure, Johnson Matthey GMBH Alfa Products) y  $Bi_2O_3$  (Puratronic 99,9998%), con excepción del óxido de boro, cuya preparación se describe en el apéndice 1. El óxido de hafnio radiactivo se obtuvo por activación con neutrones térmicos del  $^{180}Hf$  presente en el  $HfO_2$  natural (98%, Aldrich Chem. Co), en el reactor de la Comisión Nacional de Energía Atómica.

### Molido mecánico

El molido mecánico de las mezclas  $HfO_2$ - $M_2O_3$  así preparadas fue llevado a cabo utilizando un molino vibratorio horizontal (Retsch MM2). La intensidad del

molido fue de 30 Hz y se utilizó una única bola de acero inoxidable. Se eligió una relación de masas de bola a material de 10. El tratamiento de molido fue interrumpido a diferentes tiempos, para llevar a cabo medidas PAC a temperatura ambiente. Finalmente las mezclas fueron pastilladas y sometidas a un recocido a alta temperatura, para estudiar la posibilidad de reacción en fase sólida. Este tratamiento también fue seguido por una medida PAC a temperatura ambiente.

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En la Figura 1 se muestran resultados PAC típicos obtenidos a temperatura ambiente. En la Figura 1a se muestra el resultado PAC ( $R(t)$  y su transformada de Fourier) para el  $\text{HfO}_2$  (material de partida). El espectro puede ser ajustado con una única interacción cuadrupolar ( $I_1$ ), caracterizada por  $\omega_Q = 127.7 \text{ Mrad/s}$  y  $\eta = 0.34$ , que corresponde a la fase monoclinica del óxido de hafnio <sup>(6)</sup>. Esta única interacción da cuenta de los tres picos de la transformada de Fourier (ver ec. (2)). La contribución del término correspondiente a  $n=0$  se ha omitido.

En la Figura 1b se muestra el espectro de la mezcla  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$  molida durante 18 horas. Este prolongado tratamiento no daña de forma importante al óxido de hafnio, hecho evidenciado por un leve incremento de la distribución de sus frecuencias características. El corrimiento vertical de los valores  $R(t)$  se asocia a la absorción de rayos gama por la muestra, debido a la gran cantidad de átomos de lantano.

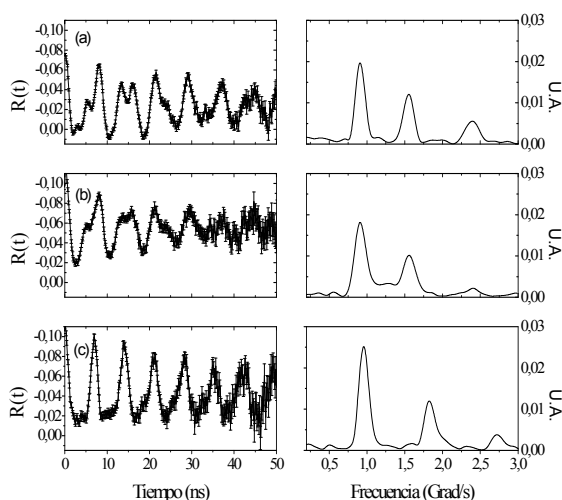


Figura 1. Espectro PAC y transformada de Fourier para (a)  $\text{HfO}_2$  (material de partida), (b) Mezcla  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$  molida durante 18 hs y (c) la misma muestra luego de un tratamiento térmico a  $1000^\circ\text{C}$  durante 19 hs y a  $1200^\circ\text{C}$  durante 90 min .

En la Figura 1c se muestra el espectro PAC y su transformada de Fourier para la muestra  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$  molida durante 18 hs sometida un tratamiento térmico a alta temperatura ( $1000^\circ\text{C}$  durante 19 hs y  $1200^\circ\text{C}$  durante 90 minutos). El espectro puede ser ajustado asumiendo la existencia de dos interacciones, ninguna de las cuales corresponde a la fase monoclinica del

óxido testigo. Una de las interacciones corresponde a un nuevo compuesto con estructura bien definida de tipo pirocloro:  $\text{Hf}_2\text{La}_2\text{O}_7$ , caracterizado por  $\omega_Q = 148 \text{ Mrad/s}$  y  $\eta = 0.07$  <sup>(7)</sup>, mientras que la otra ( $\omega_Q = 87.9 \text{ Mrad/s}$  y  $\eta = 0.94$ ) se atribuye en principio a la fase cúbica del óxido de hafnio estabilizada por átomos de lantano.

En las Figuras 2a y 2b se muestran los resultados PAC, para la mezcla  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$  molida durante 2 y 8 hs. En este caso, incluso cortos tratamientos de molido mecánico producen un daño considerable en el  $\text{HfO}_2$ . El espectro puede ajustarse con una interacción magnética que señala la inclusión de una fracción de sondas radiactivas en la estructura del óxido mayoritario. Cabe destacar que el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  es antiferromagnético con temperatura de Néel de  $34^\circ\text{C}$ . El resultado de un recocido a  $1200^\circ\text{C}$  se muestra en la Figura 2c y se corresponde con la segregación total de los átomos de hafnio que habían ingresado en el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y la recuperación de la estructura del  $\text{HfO}_2$  monoclinico.

La mezcla  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$  molida 2 y 8 hs mostró resultados similares al de la mezcla conteniendo  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ : el molido mecánico daña la estructura del óxido testigo; haciéndose más evidente este efecto luego de 8 hs de tratamiento. La aparición de una interacción magnética señala la inclusión de una fracción de sondas radiactivas en la estructura del óxido férrico que es antiferromagnético con temperatura de Néel de  $675^\circ\text{C}$ .

En el caso de mezclas con óxidos mayoritarios  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y  $\text{B}_2\text{O}_3$  se obtuvieron resultados similares al de las mezclas con  $\text{La}_2\text{O}_3$ : tratamientos prolongados de molido mecánico no producen alteración en la estructura del  $\text{HfO}_2$ . Sin embargo, no pudo realizarse el tratamiento de recocido a  $1200^\circ\text{C}$  debido al bajo fusión de los óxidos y a que éstos reaccionan con el cuarzo del container cuando están fundidos.

### IV. CONCLUSIONES.

Se observó que el efecto del molido mecánico sobre el óxido de hafnio depende de la dureza del óxido mayoritario. En las mezclas con óxidos de dureza inferior a la del  $\text{HfO}_2$  ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) la estructura del óxido monitoreado no se altera inclusive con tratamientos prolongados. En el caso de la mezcla con óxido de lantano, los tratamientos térmicos a alta temperatura resultan en la desaparición de la fase monoclinica del  $\text{HfO}_2$  en beneficio de  $\text{Hf}_2\text{La}_2\text{O}_7$  pirocloro, y la transformación de fase del  $\text{HfO}_2$  remanente que adopta una estructura cúbica estabilizada por átomos de lantano. Por el contrario, en las mezclas con óxidos más duros o de dureza comparable, tal es el caso del  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , incluso cortos tratamientos de molido producen un daño considerable en el  $\text{HfO}_2$ , haciéndose más evidente el efecto con la duración del tratamiento. La aparición de una interacción magnética en ambos casos señala la inclusión de una fracción de las sondas radiactivas en la estructura del óxido mayoritario.

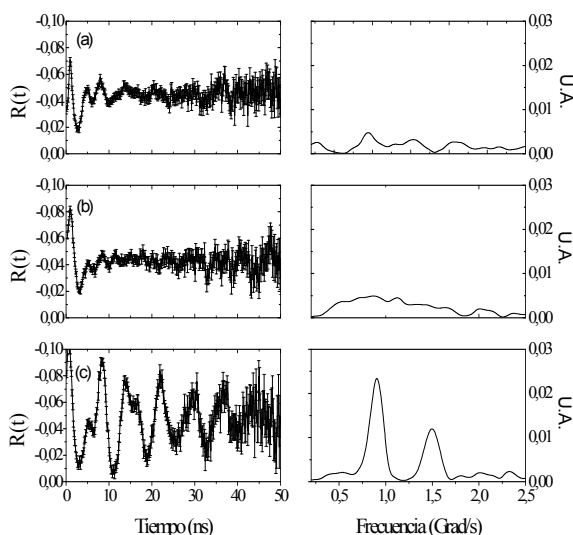


Figura 2: Espectro PAC y transformada de Fourier para (a) mezcla  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$  molida durante 2 hs, (b) la misma mezcla molida durante 8 hs y (c) la muestra (b) sometida a un tratamiento térmico de  $1200^\circ\text{C}$  durante 1 h.

## Apéndice 1.

### Preparación del $\text{B}_2\text{O}_3$ .

El  $\text{B}_2\text{O}_3$  fue obtenido por calentamiento gradual de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  <sup>(8)</sup>. Se realizaron medidas de análisis térmico del material de partida con el objetivo de fijar los parámetros de la deshidratación. En la Figura 3 se muestra el Análisis Térmico Diferencial (DTA) del  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . En la curva (a) se pueden observar dos picos endotérmicos centrados a  $137^\circ\text{C}$  y  $169^\circ\text{C}$ . El primer pico, que comienza a los  $110^\circ\text{C}$ , se atribuye a la deshidratación de la molécula, que es confirmada por el análisis termogravimétrico (TG) mostrado en la Figura 4. En el TG se observa que la pérdida de masa, que comienza a aproximadamente  $115^\circ\text{C}$ , se corresponde exactamente con la deshidratación total del  $\text{H}_3\text{BO}_3$  a  $\text{B}_2\text{O}_3$  <sup>(9)</sup>. El segundo pico del DTA se atribuye a la fusión de una porción de ácido bórico previa a su deshidratación. La segunda corrida (Fig. 3 curva b) indica que ambos procesos son irreversibles.

Después de este estudio, el óxido bórico se preparó por calentamiento gradual (aproximadamente  $1,5^\circ\text{C}/\text{min}$ ) del  $\text{H}_3\text{BO}_3$  en un tubo de cuarzo desde  $100^\circ\text{C}$  hasta  $375^\circ\text{C}$ . La pérdida de masa correspondió a la deshidratación total esperada.

### Agradecimientos

Este trabajo fue parcialmente financiado por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICPBA), Argentina.

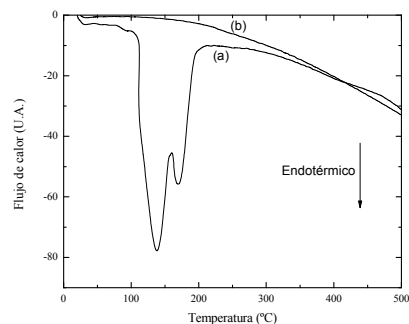


Figura 3. Análisis térmico diferencial (DTA), obtenido en atmósfera de nitrógeno a  $5^\circ\text{C}/\text{min.}$ , del ácido bórico de partida. (a) primera corrida, (b) segunda corrida.

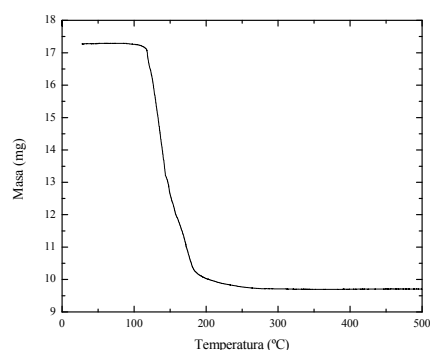


Figura 4. Análisis termogravimétrico (TG) del ácido bórico de partida, obtenido en atmósfera de nitrógeno a  $5^\circ\text{C}/\text{min}$

## Referencias

- 1- PAC study in the  $\text{HfO}_2\text{-SiO}_2$  system. Chain, C.Y., Damonte, L.C., Ferrari, S., Muñoz, E., Rodríguez Torres C. and Pasquevich A.F. (15<sup>th</sup> International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, Julio de 2008, Buenos Aires, Argentina)
- 2- Martinez, J.A, Caracoche, M.C, Rivas, P.C and Rodriguez M.A. Hyperfine Interact **171**:227, (2006)
- 3- Figueroa S; Desimoni J; Rivas PC and Caracoche MC. J. Am Ceram Soc. **89** 3759-3764 (2006)
- 4- Solid-state reactions induced by ball milling in the  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$  ceramic system Chain, C.Y., Quille R.A. and Pasquevich A.F. (15<sup>th</sup> International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, Julio de 2008, Buenos Aires, Argentina)
- 5- Schatz G. and Weidenger A. in "Nuclear Condensed Matter Physics", Chichester: John Wiley & Sons (1996).
- 6- Ayala, A., Alonso, R. and López García A., Phys. Rev. B **50**, 3547 (1994).
- 7- Catchen, G.L and Rearick, T.M.. Phys. Rev. B **52**, 9890 (1995).
- 8- Haladjian J. et Carpeni J. Bull. Soc. Chim. France, 1679 (1957).
- 9- Duval, C. in "Inorganic Thermogravimetric Analysis", Elsevier, Amsterdam (1963)