

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

TESIS DOCTORAL

**ESTABILIDAD DE FASES Y SEMIDESORDEN MAGNÉTICO EN ÓXIDO
CÚPRICO DOPADO CON HIERRO.**

SILVANA JACQUELINE STEWART

Director: Dr. Roberto Carlos Mercader

Año 1998

Resumen

En este trabajo se han investigado propiedades magnéticas del óxido cúprico mediante el dopaje con ^{57}Fe y mediciones de su campo magnético hiperfino utilizando espectroscopía Mössbauer, complementando estos estudios con otras técnicas. Estas fueron DRX, microscopías electrónicas de barrido y transmisión, EDAX, EXAFS y medidas de magnetización por SQUID. Se encontró un comportamiento de semi-desorden magnético que puede ser interpretado mediante un modelo que supone la existencia de una inclinación local del momento magnético asociado a los átomos de Fe. El sistema sufre dos tipos de transiciones magnéticas, una a 150 K relacionada a la temperatura de orden de la matriz CuO modificada por la presencia del Fe y otra entre 4.2 y 15 K vinculada al congelamiento total de los momentos del Fe según direcciones aleatorias. Para poder lograr el dopaje se siguieron diferentes métodos que brindaron resultados no satisfactorios, lo que unido a las contradicciones encontradas en los trabajos consultados, condujo a la necesidad de estudiar con detalle los rangos de estabilidad de las fases del sistema Cu-Fe-O. Se demostró así que los métodos convencionales de disolución en HNO_3 o reacciones de estado sólido conducen a la formación de las fases estables del diagrama de equilibrio, como CuFe_2O_4 y CuFeO_2 . En este trabajo se utilizó por primera vez el molido mecánico en óxidos CuO y 0.25 mol.% de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ para lograr la incorporación del dopante. Se obtuvo de esta manera, una solución sólida $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ con un rango de estabilidad térmica definido. Los resultados aquí presentados no permiten establecer si el estado de frustración que conduce a la inclinación local de espines es intrínseca del CuO, sugerida por otros autores, o bien es un estado inducido por la presencia del dopante. Se sugieren distintos caminos que podrían dilucidar las cuestiones pendientes.

Abstract

This work is an investigation of the magnetic properties of cupric oxide performed by doping with ^{57}Fe and measurements of its hyperfine field by Mössbauer spectroscopy. The studies were complemented with results obtained by other techniques like x-ray diffraction, transmission and scanning electron microscopies, EDAX, EXAFS, and SQUID magnetization measurements. A semi-disorder magnetic behavior was found that can be interpreted within the frame of a model that assumes the existence of a local canting of the magnetic moments associated to the iron atoms. The system undergoes two magnetic transitions, one at 150 K, related to the ordering temperature of the CuO matrix modified by the presence of the iron atoms, and a second one at a temperature between 4.2 and 15 K linked to the total freezing of the Fe moments along random directions. Different unsuccessful methods were followed to achieve the doping. These results, together with the contradictory evidences found in the literature, led to the necessity of a detailed study of the stability ranges of the phases in the system Cu-Fe-O. It was concluded that the conventional methods of dissolution of the starting compounds in HNO_3 or of solid-solid reactions yield only the stable phases of the equilibrium phase diagram, like CuFe_2O_4 and CuFeO_2 . Mechanical milling of cupric oxide and 0.25 mol.% of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ toward the incorporation of the dopant in the matrix has been employed for the first time in the present research. In this way a solid solution of $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ with a defined thermal stability range was obtained. The present results don't allow to establish if the frustration that leads to the local canting state of the spins is intrinsic to CuO, as suggested by other authors, or has been induced because of the presence of the dopant. Different roads toward the clarification of the pending matters are suggested.

Índice General

| | | |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1 | Introducción | 2 |
| 2 | Óxidos de cobre y hierro. | 5 |
| 2.1 | Introducción | 5 |
| 2.2 | Tenorita (CuO) | 5 |
| 2.2.1 | Propiedades estructurales | 5 |
| 2.2.2 | Propiedades magnéticas | 6 |
| 2.3 | Hematita (α -Fe ₂ O ₃) | 8 |
| 2.3.1 | Propiedades estructurales | 8 |
| 2.3.2 | Propiedades magnéticas | 8 |
| 2.4 | Espinela de Cu-Fe (CuFe ₂ O ₄) | 10 |
| 2.5 | Delafosita (CuFeO ₂) | 11 |
| 3 | Sistemas magnéticos semidesordenados y partículas pequeñas | 13 |
| 3.1 | Introducción | 13 |
| 3.2 | Sistemas magnéticos ordenados. | 14 |
| 3.3 | Sistemas magnéticos semidesordenados | 17 |
| 3.3.1 | Clasificación de sistemas magnéticos desordenados | 17 |
| 3.3.2 | Sistemas semidesordenados: Modelo de Estados de Inclinación Local (EIL) | 18 |
| 3.4 | Magnetismo de pequeñas partículas | 20 |
| 3.4.1 | Superparamagnetismo | 20 |
| 3.4.2 | Excitaciones magnéticas colectivas | 21 |
| 3.4.3 | Superferromagnetismo | 22 |
| 4 | Formación y transformaciones de fases en CuO dopado con Fe | 24 |
| 4.1 | Introducción | 24 |
| 4.2 | Parte Experimental | 26 |
| 4.2.1 | Preparación de muestras | 26 |

| | | |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.2.2 | Caracterización | 26 |
| 4.3 | Resultados | 27 |
| 4.4 | Discusión | 29 |
| 4.5 | Conclusiones | 32 |
| 5 | Solución sólida $\text{Cu}_{0.995}\text{Fe}_{0.005}\text{O}$ formada por molienda mecánica. Es- | |
| | tabilidad térmica. | 34 |
| 5.1 | Introducción | 34 |
| 5.2 | Experimental | 35 |
| 5.2.1 | Preparación de muestras | 35 |
| 5.2.2 | Caracterización | 35 |
| 5.3 | Resultados | 36 |
| 5.4 | Discusión | 43 |
| 5.5 | Conclusiones | 48 |
| 6 | Semidesorden magnético en la solución sólida $\text{Cu}_{0.995}\text{Fe}_{0.005}\text{O}$ | 49 |
| 6.1 | Introducción | 49 |
| 6.2 | Parte experimental | 49 |
| 6.3 | Resultados | 50 |
| 6.4 | Discusión | 53 |
| 6.5 | Conclusiones | 61 |
| 7 | Conclusiones Generales | 63 |

Índice de Figuras

| | | |
|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1 | Estructura cristalina del CuO. | 7 |
| 2.2 | Estructura cristalina de α -Fe ₂ O ₃ | 9 |
| 2.3 | Esquema del diagrama de fases magnético para α -Fe ₂ O ₃ en función del tamaño de partícula. AF significa antiferromagnetismo, FD ferrimagnetismo débil, SPM superferromagnetismo y T _M temperatura de Morin. | 10 |
| 3.1 | Magnetización en función de la temperatura y esquema de las fluctuaciones de espín | 16 |
| 3.2 | Esquema sobre Estados de Inclinación Local producto de la presencia de una impureza magnética intersticial en un antiferromagneto (EIL) | 18 |
| 4.1 | Difractogramas de muestras a) M1 recocida en aire, b) M2 recocida en Ar y c) M3 recocida en aire. | 27 |
| 4.2 | Espectros Mössbauer a TA de a) M1, b) M2 y c) M3. | 28 |
| 4.3 | Espectros Mössbauer de MM1 (a TA) y MM2 (a TA y 16 K). | 31 |
| 5.1 | Difractogramas de la muestra CuO- α -Fe ₂ O ₃ 0.25 mol.%. a) Luego de la molienda; b), c), d), e) Luego de los recocidos indicados en la figura. | 37 |
| 5.2 | a) Tamaño de grano, b) Tensión unitaria, c) Volumen de la celda unidad, obtenidos luego del análisis de los datos de DRX. Las líneas sólidas son para guía de la vista. Los tamaños del polvo inicial (16000 Å) y de la muestra luego del tratamiento a 1000 K (2600 Å) quedan fuera del rango del dibujo. | 37 |
| 5.3 | Micrografías de barrido (SEM). A la izquierda, la correspondiente a CuO (Cerac) sin tratamiento alguno. A la derecha, CuO y 0.25 mol.% α -Fe ₂ O ₃ luego del molido y recocidos hasta 800 K. | 38 |
| 5.4 | Análisis EDAX luego del recocido a 800 K (izquierda) y a 1000 K (derecha). | 38 |
| 5.5 | Mapeo realizado con el equipo SEM de la muestra luego del recocido a 800 K. La escala corresponde a 10 μ m. | 39 |
| 5.6 | Mapeo con CM 200 de los elementos Cu, Fe y O sobre la muestra recocida hasta 800 K (izquierda) y hasta 1000 K (derecha). | 39 |
| 5.7 | Micrografías TEM. A la izquierda, la muestra tratada térmicamente hasta 800 K. A la derecha, luego del tratamiento a 1000 K. | 40 |

| | | |
|------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5.8 | Espectros Mössbauer a temperatura ambiente (TA) para la muestra luego de los recocidos indicados. Las líneas sólidas son el resultado de los ajustes. El dibujo inserto en f) es una medida realizada a baja velocidad, luego del último tratamiento térmico a 1000 K. | 40 |
| 5.9 | Dibujo superior: porcentaje relativo de las fases que contienen Fe en función de la temperatura de recocido T. Dibujo inferior: $d\bar{\Delta}$ y desviación estándar σ de las distribuciones de sitios cuadrupolares supuestas en los ajustes a TA, en función T. Las líneas son para guía de la vista. | 42 |
| 5.10 | Espectros Mössbauer a medidos 15 K. Muestra molida 48 hs sin recocidos (a), luego de los tratamientos térmicos a 750 K (b), 800 K (c) y 1000 K (d). La posición de las líneas de la hematita se señalan en la parte superior. | 42 |
| 5.11 | Espectros Mössbauer en función de la temperatura luego del recocido a 750 K. A la izquierda se muestran las distribuciones de B_{hf} resultantes para cada temperatura de medida. | 44 |
| 5.12 | Espectros Mössbauer en función de la temperatura luego del recocido a 800 K. | 46 |
| 6.1 | Coefficiente de absorción correspondiente al umbral de hierro (a) y (b) EXAFS; en el borde cercano XANES (c) y (d) para la solución sólida y la hematita, respectivamente. | 51 |
| 6.2 | Espectros EXAFS correspondientes al borde de absorción del Fe, de la solución sólida (línea llena) y de la hematita (línea a trazos) | 51 |
| 6.3 | Transformada de Fourier (T. F.) de los espectros EXAFS, para la solución sólida (línea llena) y de la hematita (línea a trazos) | 52 |
| 6.4 | Distribución de B_{hf} correspondiente a los ajustes de los espectros de la muestra recocida hasta 800 K, bajo la suposición de un sitio magnético a lo largo del rango total de temperatura. | 53 |
| 6.5 | Medidas de magnetización ZFC y FC, realizadas bajo un campo de 50 G sobre la solución sólida y CuO puro. | 54 |
| 6.6 | A la izquierda, estructura magnética según Refs.[14, 4]. La celda primitiva se señala con líneas a trazos. A la derecha, posiciones de los Cu proyectadas sobre el plano (010), $b = \frac{3}{4}$ círculos llenos; $b = \frac{1}{4}$ círculos vacíos. La dirección de los espines indica la orientación paralela o antiparalela al eje b | 56 |
| 6.7 | Campo hiperfino promedio B_{hf} y ancho de la distribución σ versus temperatura en el rango 4.2-80 K. La línea sólida es el ajuste obtenido según el modelo de campo medio de Ref. [51]. Las líneas de punto son de guía. | 58 |

Índice de Tablas

| | | |
|-----|-------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1 | Parámetros hiperfinos Mössbauer de α -Fe ₂ O ₃ [46]. | 9 |
| 2.2 | Datos estructurales de la espinela CuFe ₂ O ₄ | 11 |
| 2.3 | Parámetros hiperfinos Mössbauer de la espinela CuFe ₂ O ₄ | 12 |
| 2.4 | Parámetros hiperfinos Mössbauer de delafosita CuFeO ₂ [50]. | 12 |
| 3.1 | Diferentes casos de anisotropía magnetocristalina en sistemas magnéticos. | 15 |
| 3.2 | Diferentes casos de dimensionalidad magnética. | 15 |
| 4.1 | Parámetros hiperfinos para el sitio del Fe en CuO obtenidos en otros trabajos. | 25 |
| 4.2 | Parámetros hiperfinos resultantes de los ajustes. | 29 |

Capítulo 1

Introducción

No existe actualmente una teoría unificada que pueda dar cuenta de la diversidad de comportamientos magnéticos observados en sólidos. En particular, el comportamiento magnético anómalo del óxido cúprico –que es el único monóxido de metal de transición que no cristaliza con una estructura cúbica, sino monoclinica [1]– ha sido objeto de muchas investigaciones desde que se observara que su susceptibilidad presenta una dependencia térmica no factible de ser descripta como del tipo Curie-Weiss [2]. Para explicar este comportamiento fue necesario acudir a diversos modelos que condujeron a predicciones que no siempre fueron observadas. En varios trabajos se ha puesto de manifiesto aspectos contradictorios sobre el ordenamiento de sus espines, que demuestran la necesidad de continuar las investigaciones sobre el tipo y el origen de su magnetismo.

Con el desarrollo de los materiales superconductores de alta temperatura crítica (T_c) que contienen planos de CuO_2 como conductores de los pares de Cooper, se vio la importancia que una cabal comprensión del magnetismo del óxido cúprico podría aportar a la dilucidación del mecanismo de acoplamiento. Esto trajo aparejado aún una mayor afluencia de investigaciones sobre las propiedades magnéticas del CuO , puesto que se trata del compuesto químicamente más simple entre la familia de cupratos, en el que los átomos de Cu se encuentran coordinados por O según una disposición cuadrada plana, similar a la de los Cu en los planos de CuO_2 de los cupratos superconductores de alta T_c .

En la actualidad subsisten numerosas cuestiones que aún no han sido dilucidadas. Así, por ejemplo, a pesar del consenso alcanzado sobre la baja dimensionalidad magnética para el comportamiento a temperaturas cercanas a ambiente –que fue objeto de controversias iniciales [2, 3, 4]– hay divergencias tanto a nivel experimental como teórico acerca de la dependencia térmica de la susceptibilidad a muy bajas temperaturas. Estas divergencias se asignan a muy distintas causas; a defectos

intrínsecos, a impurezas paramagnéticas, a la presencia de Cu^{3+} o de vacancias de oxígeno [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11]. Hay algunos trabajos que mencionan la existencia de frustración en las constantes de intercambio del sistema [4, 12], mientras que en otros hablan de la posibilidad de una configuración magnética no colineal [6, 9, 13].

En los intentos de profundizar los estudios sobre las propiedades del óxido cúprico, se han realizado numerosos experimentos de distinta índole: difracción de neutrones [3, 4, 14, 15, 16], calor específico [17, 18, 19], medidas de susceptibilidad, magnetización [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11], y conductividad eléctrica [20]; se encuentran también aquellos realizados mediante técnicas hiperfinas, como resonancia magnética [21, 22, 23], correlaciones angulares perturbadas (PAC) [24, 25, 26], espectroscopía Mössbauer (EM) de emisión [24, 27, 28], transmisión [29, 30, 31, 32] y retrodispersión [33]. El empleo de las técnicas hiperfinas PAC y EM permite, con una extrema dilución de la sonda en la matriz, obtener información acerca del entorno cristalino de la misma a través del gradiente de campo eléctrico; y del campo magnético hiperfino B_{hf} . El conocimiento de este último permite dar cuenta de la magnetización del CuO a escala atómica.

La preparación de los dopajes del CuO con ^{57}Fe , para su posterior estudio mediante EM de transmisión y retrodispersión, fue realizada mediante el empleo de distintos métodos, como: síntesis por vía húmeda [29, 30], precipitación de soluciones mixtas [31], evaporación de Cu y Fe metálicos en atmósfera de oxígeno [32] e implantación de iones ^{57}Fe [33]. En estos casos se registró la formación de distintas fases, algunas de difícil caracterización.

El presente trabajo plantea el estudio del magnetismo en el óxido cúprico mediante el dopaje de una sonda hiperfina con el doble propósito de estudiar su campo interno mediante una medida local y verificar cómo se modifica el comportamiento propio del CuO con la presencia del dopante. Frente a un diagrama de fases donde se apreciaban dificultades experimentales, la falta de interpretaciones adecuadas de cuáles fases se formaban, en qué condiciones, y la carencia de una evidencia concreta de si el hierro puede sustituir al cobre en la red de CuO , hace necesario investigar acerca de la estabilidad de fases en el sistema Cu-Fe-O , en la región de bajo contenido de hierro. El análisis de las muestras, obtenidas por la ruta del nitrato y reacciones de estado sólido, se realiza mediante difracción de rayos x (DRX) y espectroscopía Mössbauer (EM) a distintas temperaturas, lo que permite establecer qué fases son las que se forman y bajo qué condiciones [34].

Existen ciertos procesos capaces de conducir a la formación de fases metaestables, como la implantación de iones o el molido mecánico, entre otros. En esta Tesis se investiga también, mediante DRX, EM en función de la temperatura, microscopía de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), análisis de dispersión de rayos x (EDAX), sobre de la formación y estabilidad térmica de fases del sistema Cu-Fe-O , resultantes

del molido mecánico de CuO y 0.25 mol. % de Fe₂O₃ [35, 36]. A partir de los resultados obtenidos por EM a bajas temperaturas (hasta 4.2 K), absorción de rayos x en el borde del Fe (EXAFS) y magnetización, se establece que el hierro se encuentra en íntimo contacto con los átomos de Cu y O formando una solución sólida Cu_{0.995}Fe_{0.005}O (nominal), con comportamientos típicos de los llamados sistemas magnéticos semidesordenados[37, 38]. Estos resultados se discuten en términos de modelos que contemplan la aparición de estados de inclinación local de espines (EIL), aunque también se tienen en cuenta efectos de pequeñas partículas que pueden haberse generado por causa de la molienda [39]. Se discute además, la posible influencia de los átomos de la impureza sobre las propiedades magnéticas del CuO.

Capítulo 2

Óxidos de cobre y hierro.

2.1 Introducción

En el intento por investigar las propiedades magnéticas anómalas del óxido cúprico, las particularidades del Gradiente de Campo Eléctrico, y los problemas aún existentes acerca de la estequiometría de oxígeno, en la literatura se encuentran trabajos que aparte de las técnicas convencionales macroscópicas, han recurrido al auxilio que pudieran prestar distintas técnicas hiperfinas. En la preparación de las muestras, realizados de muy distintas maneras, como reacción sólido sólido, precipitación de soluciones mixtas o implantación de ^{57}Fe , se observó la formación de fases que conducen a un diagrama que presenta aspectos contradictorios. Como la intención en este trabajo es la investigación del campo magnético local del CuO a través del estudio del campo magnético hiperfino en el sitio de las sondas ^{57}Fe , fue necesario mejorar el conocimiento que existía antes de la realización de esta tesis acerca de las fases presentes en el sistema Fe-Cu-O . Fue preciso poner especial énfasis en la caracterización de fases como la espinela CuFe_2O_4 o la delafosita CuFeO_2 , pero también se vio la necesidad de caracterizar la hematita. En este capítulo se describen las características más importantes que presenta el CuO , en particular aquellas referidas a sus propiedades magnéticas tan particulares, así como las fases mencionadas arriba.

2.2 Tenorita (CuO)

2.2.1 Propiedades estructurales

El óxido cúprico (CuO) es un semiconductor de tipo p, con un ancho de banda entre 1.4 y 2 eV [40]. Su densidad es de 6.4 g/cm^3 y su punto de fusión se encuentra a

1603 K. Presenta para toda temperatura una estructura cristalina monocónica con 4 moléculas CuO por celda unidad [1] y pertenece al grupo espacial C2/C (N ° 15). Sus parámetros de red, volumen V y posiciones atómicas a temperatura ambiente son:

$$a = 4.6837 \text{ \AA}, b = 3.4226 \text{ \AA}, c = 5.1288 \text{ \AA}$$

$$\beta = 99.54, V = 81.08 \text{ \AA}^3$$

$$4\text{Cu en } 4(c): \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0; \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0; \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}; \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}\right)$$

$$4\text{O en } 4(e): \left(0, y, \frac{1}{4}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4}; 0, \bar{y}, \frac{3}{4}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4}\right)$$

$$\text{con } y = 0.4184$$

El enlace Cu-O es fundamentalmente covalente, y en el compuesto no se encuentran enlaces intermetálicos [1]. Cada oxígeno está rodeado por cuatro cobres que forman un tetraedro distorsionado (Fig.2.1); y cada átomo de Cu está coordinado a cuatro O coplanares situados en los vértices de un paralelogramo rectangular. Incorporando a otros dos oxígenos más distantes, se forma una coordinación octaédrica altamente distorsionada como consecuencia del efecto Jahn-Teller. Los paralelogramos de oxígenos forman cintas que atraviesan la estructura según las direcciones [110] y $[\bar{1}10]$, como se ve en Fig. 2.1. Se observan cadenas Cu-O en zig-zag según [101] y $[\bar{1}01]$, cuyos enlaces Cu-O-Cu forman ángulos de 108.9 y 145.8°, respectivamente. En otras direcciones, los enlaces Cu-O-Cu forman ángulos menores a 109°.

Su estequiometría es fuertemente dependiente del método de preparación de la muestra y de los tratamientos a los que se la somete, puesto que algunos autores mencionan que el compuesto presenta vacancias de oxígeno [6, 9, 11, 21, 40], mientras que otros señalan que es deficiente metálico [5, 20, 41].

2.2.2 Propiedades magnéticas

El ión magnético es el Cu^{2+} ($3d^9$), y su momento angular L está apagado por el campo cristalino. El CuO es entonces un sistema magnético de espín $S = 1/2$ solamente. Sin embargo, su momento magnético de saturación de $\approx 0.65 \mu_B$ determinado por difracción de neutrones, difiere de lo esperado para un sistema de espines $1/2$ ($\approx 1 \mu_B$) [4, 14].

Sufre una transición de fase magnética de segundo orden desde un estado paramagnético a un estado antiferromagnético incommensurable (IC), a la temperatura de Néel $T_{N1} \approx 230 \text{ K}$ [4, 17]. A 213 K (T_{N2}) realiza una transición de primer orden desde el estado IC a uno commensurable antiferromagnético (C). Los espines en la fase C son colineales con b , siendo por lo tanto este eje el de fácil magnetización [4, 13, 14, 15].

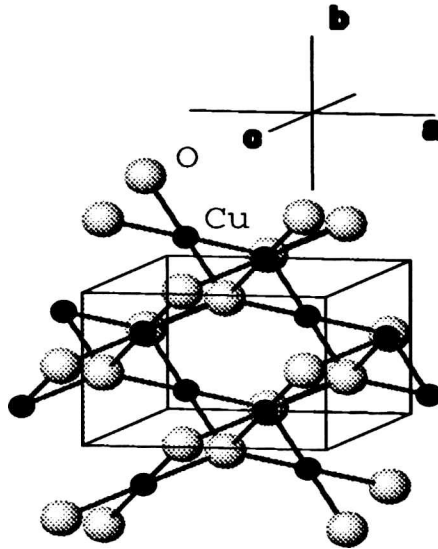


Figura 2.1: Estructura cristalina del CuO.

Una característica a destacar en cuanto al magnetismo del CuO está referida a su susceptibilidad (χ). Las transiciones anteriormente mencionadas no se observan claramente en χ [2, 5, 17], a menos que las medidas se efectúen sobre monocristales debidamente orientados [7, 8]. En policristales χ muestra solamente un cambio de pendiente en T_{N1} . A mayores temperaturas, donde el sistema se encuentra en estado paramagnético, no sigue una ley de tipo Curie-Weiss sino que presenta un pico muy ancho cuyo máximo está centrado en ≈ 540 K [2]. Este pico ancho a $T > T_N$, conjuntamente al bajo valor del momento de saturación, son características típicas de sistemas magnéticos de baja dimensionalidad [42]. A diferencia de lo que sucede con la susceptibilidad, las transiciones pueden verse claramente en medidas de calor específico [5, 17, 18, 19]. Estas medidas confirman el orden de las transiciones y la existencia de interacciones de corto alcance entre iones Cu^{2+} a altas temperaturas. No se puede concluir de manera definitiva que el sistema de espines sea puramente 1D o 2D, o bien se trate de un sistema 3D altamente anisótropo para $T > T_N$ [7, 8, 18, 19, 43]. Lo que se afirma en la literatura es que la interacción de superintercambio $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Cu}^{2+}$ más fuerte está dada en la dirección $[\bar{1}01]$ [2, 40], ya que según la misma el ángulo de enlace es el que más se aproxima a 180° [1, 41].

Otro punto de discusión es el referido al comportamiento de χ a bajas tempe-

raturas ($T < T_{N2}$). En medidas efectuadas sobre policristales se encontró que χ es independiente de la temperatura [2] mientras que en otros trabajos se observó un incremento de la χ a temperaturas por debajo de ≈ 60 K, esto último atribuido a impurezas intrínsecas paramagnéticas [5, 6, 8, 9, 10, 11, 17]. Estas impurezas consistirían de iones Cu^{2+} provenientes de moléculas CuO disociadas por vacancias de oxígeno [8, 9, 11, 21], o bien por la presencia de Cu^{3+} [5]. El valor finito y constante de la componente de χ según el eje b a medida que $T \rightarrow 0$ K [7, 9, 10], que se observa luego de descontar la contribución paramagnética de las impurezas, fue asignado a contribuciones orbitales no totalmente apagadas por el campo cristalino [7]. Sin embargo, estudios posteriores sugieren que podría estar causado por un comportamiento de ferromagnetismo débil debido a la existencia de espines inclinados (*spin canting*) [9]. Se ha señalado también la posibilidad que se produzca una inclinación local de espines que daría cuenta de la histéresis observada a $T \ll T_N$ [6].

2.3 Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

2.3.1 Propiedades estructurales

El óxido de hierro alfa o hematita es uno de los minerales más abundantes en la naturaleza. Este compuesto, de 5.424 g/cm^3 de densidad, posee una estructura cristalina de tipo hexagonal compacta ($R\bar{3}c$, *Corundum*) con parámetros de red $a=5.034$ y $c=13.752$ Å (Fig. 2.2). Los oxígenos se apilan según la dirección [001] y sólo dos tercios de los sitios octaédricos resultantes de tal disposición se encuentran ocupados por iones Fe. Dichos sitios están distorsionados, con tres de las distancias Fe-O de 2.03 Å y las 3 restantes de 1.95 Å. El eje principal del gradiente de campo eléctrico V_{zz} está orientado paralelamente a la dirección [001] [44].

2.3.2 Propiedades magnéticas

El $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tiene características particulares en cuanto a sus propiedades magnéticas. Además de una transición normal de un estado paramagnético a uno magnético a 955 K, la hematita pura y cristalina se transforma desde un estado ferrimagnético débil (FD) a uno de antiferromagnético (AF) a la temperatura conocida como temperatura de Morin ($T_M = 260$ K) [45].

En la región FD, que comprende el rango $260 < T < 955$ K, los espines electrónicos están orientados casi antiparalelamente en el plano (001). Una leve inclinación de $\approx 5^\circ$ permite la aparición de una componente de espín que origina un comportamiento ferrimagnético. A T_M se produce una rotación de 90° de los espines, quedando orientados antiparalelamente entre ellos e inclinados 7° respecto de la dirección [001].

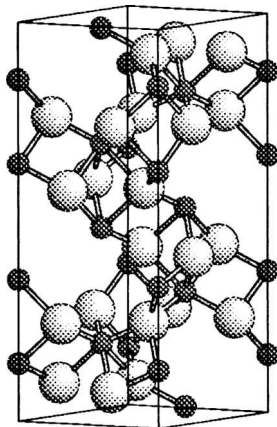


Figura 2.2: Estructura cristalina de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Tabla 2.1: Parámetros hiperfinos Mössbauer de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [46].

| Temperatura(K) | $\delta(\text{mm/s})$ | $2\epsilon(\text{mm/s})$ | $B_{\text{hf}}(\text{T})$ |
|----------------|-----------------------|--------------------------|---------------------------|
| 300 | 0.36 | -0.20 | 51.7 |
| 80 | 0.47 | 0.37 | 54.1 |
| 4 | 0.48 | 0.38 | 54.2 |

Esta transición se refleja claramente en el espectro Mössbauer, con cambios apreciables en B_{hf} y en el corrimiento cuadrupolar (2ϵ) (Tabla 2.3). El salto en casi 0.8 T en B_{hf} está originado en la influencia de la reorientación de los espines en las contribuciones orbitales y dipolares al campo hiperfino. La variación abrupta en 2ϵ es consecuencia del cambio en el ángulo que forman la componente principal del gradiente de campo eléctrico V_{ZZ} y B_{hf} [44].

La transición de Morin puede verse afectada como consecuencia de tamaños de partícula (D) reducidos o por imperfecciones de red. T_{M} disminuye a medida que el tamaño decrece, y la transición se suprime para partículas menores a 200 Å. Además, la región de transición entre el estado FD y AF que es normalmente estrecha, se ensancha considerablemente a medida que D decrece o cuando se incrementan los defectos estructurales. En la Fig. 2.3 se observa esquemáticamente el diagrama de fases magnético para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en función del tamaño de partícula [44].

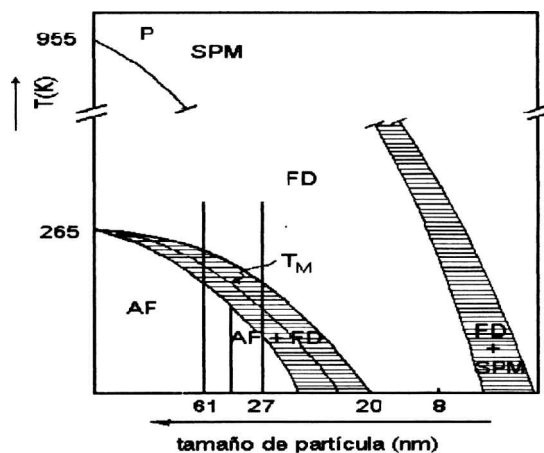


Figura 2.3: Esquema del diagrama de fases magnético para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en función del tamaño de partícula. AF significa antiferromagnetismo, FD ferrimagnetismo débil, SPM superferrromagnetismo y T_M temperatura de Morin.

2.4 Espinela de Cu-Fe (CuFe_2O_4)

En una estructura de tipo espinela XY_2O_4 , los oxígenos se encuentran formando una red *fcc* en cuya celda unidad hay 64 sitios tetraédricos (A) y 32 sitios octaédricos (B). Sin embargo, solamente están ocupados 8 y 16 sitios A y B, respectivamente. Una espinela se denomina normal cuando la totalidad de sus sitios A están ocupados por iones X, y se dice totalmente invertida cuando todos los iones X se encuentran en sitios B. Situaciones intermedias entre las anteriormente mencionadas, se conocen como de inversión parcial.

La espinela ferrimagnética CuFe_2O_4 (o ferrita de cobre) presenta variaciones en su estructura –y por ende en sus características magnéticas– según sea el tratamiento empleado en su fabricación [47, 48, 49]. En efecto, la fase estable a bajas temperaturas tiene una distorsión tetragonal (T), mientras que a 630 K estabiliza en la fase cúbica (C). Los datos estructurales tanto de la espinela en su fase T como C se muestran en la Tabla 2.2. La fase T está casi totalmente invertida (es decir, con iones Fe^{3+} poblando los sitios A y B en cantidades casi iguales, y los iones Cu^{2+} ocupando mayoritariamente los B), y la fase C lo está parcialmente [48]. Es posible obtener la fase C en estado metaestable a temperatura ambiente al enfriar

rápida mente desde regiones de alta temperatura [49].

Tabla 2.2: Datos estructurales de la espinela CuFe_2O_4 .

| Fase | Z | a | c | Átomo | (x y z) |
|------|---|-------|-------|-------|-----------------------------------------|
| T | 4 | 8.220 | 8.710 | Fe1 | $(0 \frac{3}{4} \frac{1}{8})$ |
| | | | | Fe2 | $(0 0 \frac{1}{2})$ |
| | | | | Cu | $(0 0 \frac{1}{2})$ |
| | | | | O | $(0 0.016 \frac{1}{4})$ |
| C | 8 | 8.370 | 8.370 | Fe1 | $(0 0 0)$ |
| | | | | Fe2 | $(\frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{5}{8})$ |
| | | | | Cu | $(\frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{5}{8})$ |
| | | | | O | $(0.38 0.38 0.38)$ |

Los estudios realizados mediante EM presentan ciertas discrepancias (Tabla 2.3). Esto se debe, en parte, a los anchos de línea (Γ) considerables de los espectros, por lo que diversos criterios de ajuste son posibles. Por otro lado, la distribución de los cationes entre los sitios no equivalentes es variable y fuertemente dependiente de la temperatura. En algunos casos la distribución de cationes entre los sitios A y B sólo puede ser determinada por EM bajo la aplicación de un campo magnético externo [48].

2.5 Delafosita (CuFeO_2)

La delafosita es un compuesto estable del sistema Cu-Fe-O que se encuentra en forma natural como mineral, aunque también es posible obtenerlo sintéticamente a partir de Cu_2O y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [50, 51]. Presenta una estructura cristalina de tipo hexagonal [52] con parámetros de red $a_h = 3.03 \text{ \AA}$ y $c_h = 17.09 \text{ \AA}$; o bien en la descripción romboédrica $a_r = 5.96 \text{ \AA}$ y $\alpha = 29.46^\circ$. Su celda unidad contiene una molécula CuFeO_2 con Cu en $(0, 0, 0)$, Fe en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ y O en $(\pm x, x, x)$ ($x=0.111$) [50].

Cada Fe tiene un entorno octaédrico de oxígenos, cada Cu está coordinado linealmente a dos oxígenos, y cada O está coordinado tetraédricamente a 3 Fe y 1 Cu. Los estados de oxidación de hierro y cobre son +3 y +1, respectivamente.

Medidas Mössbauer sobre este compuesto indican que a temperatura ambiente no presenta orden magnético. Como se desprende del bajo valor del desdoblamiento

Tabla 2.3: Parámetros hiperfinos Mössbauer de la espinela CuFe_2O_4 .

| Fase | Sitio | T(K) | $\delta(\text{mm/s})$ | $2\epsilon(\text{mm/s})$ | $B_{\text{hf}}(\text{T})$ | Ref. |
|------|-------|------|-----------------------|--------------------------|---------------------------|------|
| T | A | 300 | 0.28 | -0.01 | 48.6 | [48] |
| | B | | 0.36 | -0.36 | 50.7 | |
| C | A | | 0.24 | 0.02 | 50.7 | |
| | B | | 0.24 | 0.02 | 47.5 | |
| | A | 4.2 | 0.40 | -0.08 | 50.4 | |
| | B | | 0.30 | -0.24 | 53.1 | |
| †T | A | 300 | 0.31 | 0.01 | 47.8 | [47] |
| | B | | 0.48 | 0.35 | 51.4 | |
| †C | A+B | | 0.30 | 0.20 | 47.3 | |
| †T | A | 300 | 0.27 | -0.02 | 48.1 | [49] |
| | B | | 0.37 | -0.33 | 50.5 | |
| | A | 4.2 | 0.37 | 0.00 | 50.8 | |
| | B | | 0.49 | -0.35 | 53.8 | |
| T | A | 298 | 0.26 | -0.01 | 48.4 | |
| | B | | 0.37 | -0.35 | 51.2 | |
| C | A+B | | 0.28 | -0.01 | 47.5 | |

cuadrupolar (Tabla 2.4) el sitio del Fe es bastante simétrico. Se ordena antiferromagnéticamente a $T_N \approx 19$ K, y a $T < T_N$ su espectro presenta líneas magnéticas correspondientes a Fe^{3+} en un estado de alto espín. La dirección de los espines está dada según el eje hexagonal c [50].

Tabla 2.4: Parámetros hiperfinos Mössbauer de delafosita CuFeO_2 [50].

| T(K) | $\delta(\text{mm/s})$ | $\Delta(\text{mm/s})$ | $2\epsilon(\text{mm/s})$ | $B_{\text{hf}}(\text{T})$ |
|------|-----------------------|-----------------------|--------------------------|---------------------------|
| 300 | 0.40 | 0.64 | | |
| 80 | 0.50 | 0.64 | | |
| 4.4 | 0.49 | | 0.27 | 54.2 |

Capítulo 3

Sistemas magnéticos semidesordenados y partículas pequeñas

3.1 Introducción

Un sistema de espines se dice magnéticamente ordenado cuando por debajo de una cierta temperatura éstos presentan un orden magnético de largo alcance. La configuración magnética del sólido depende del alineamiento relativo entre los espines de los átomos magnéticos (dando lugar a estados colineales ferro, ferri o antiferromagnéticos; o no colineales como de espines inclinados, helimagnéticos, etc.), y de la dirección de alineamiento de los espines y los ejes cristalinos (anisotropía magnética). Existen casos en los que el comportamiento magnético se aparta de esta descripción, como ocurre en los llamados sistemas desordenados o semidesordenados y los de partículas pequeñas. En efecto, dependiendo del grado de aleatoriedad y frustración existentes en los sistemas desordenados, el orden magnético puede aparecer un tanto perturbado o bien ser destruido. En el caso de partículas pequeñas, por debajo de la temperatura de orden, la dirección de magnetización fluctúa cada vez más rápido entre las orientaciones estables, a medida que se reduce el tamaño de las mismas. Si el tiempo de relajación de estas fluctuaciones es menor o del mismo orden que la escala temporal del experimento utilizado, se pueden producir modificaciones en las cantidades medidas, como por ejemplo en el desdoblamiento magnético del espectro Mössbauer (superparamagnetismo).

En este capítulo se describen a estos sistemas cuyo comportamiento magnético no es acorde a los modelos simplificados que normalmente se usan para estudiar sistemas simples, especialmente lo que concierne a semidesorden y partículas pequeñas, cuyos

conceptos serán utilizados en las discusiones de los Capítulos 5 y 6. En particular, el énfasis estará dado en lo que se espera ver mediante EM, técnica que ha sido empleada extensamente tanto en el estudio de sistemas desordenados (por ej. en vidrios de espín) como de partículas pequeñas.

3.2 Sistemas magnéticos ordenados.

Cuando la reducción en la energía magnética por átomo que se obtiene al formar un estado ordenado es mayor o igual a la energía térmica por átomo, el sistema presenta un orden magnético de largo alcance. La configuración del sólido magnéticamente ordenado se describe en términos de la orientación relativa entre los espines de los átomos magnéticos, y de la anisotropía magnética.

La orientación relativa entre los espines y la magnitud del acoplamiento entre los iones magnéticos se representa mediante la energía de intercambio

$$E_{\text{int}} = -2 \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (3.1)$$

donde la suma se extiende a todos los pares de átomos i, j interactuantes, con espines $\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j$, y J_{ij} es la integral de intercambio. La expresión (3.1) puede aproximarse limitando la sumatoria a vecinos próximos según ejes perpendiculares. Para el caso de un material magnético ortorrómbico se tendría:

$$E_{\text{int}} \simeq - \sum_i (\sum_j 2J_{ij}^x + \sum_j 2J_{ij}^y + \sum_j 2J_{ij}^z) (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y + S_i^z S_j^z) \quad (3.2)$$

donde la sumatoria sobre j se extiende a vecinos próximos sobre los ejes x, y, z .

La anisotropía magnetocristalina está relacionada a un cambio de energía del sistema magnético como función de la relación angular existente entre los ejes de alineamiento de los espines y los ejes cristalográficos. A través de la minimización de esta energía queda determinada la dirección de los ejes ferro-ferri o antiferromagnéticos, conocida con el nombre de eje de fácil magnetización. Dicha anisotropía proviene de la anisotropía del ión simple, en el que la interacción de los iones vecinos con los orbitales $3d$ o $4f$ de los iones magnéticos establece la multiplicidad y separación de los niveles más bajos de energía de esos átomos magnéticos. También, dentro del estado ordenado, puede haber contribuciones provenientes de anisotropías de interacción, como por ejemplo por interacción dipolar ([53, 54]).

Otro factor importante en el proceso de ordenamiento magnético es aquel referido a la dimensionalidad magnética; esto es, a las magnitudes relativas de las interacciones de intercambio J según las diferentes direcciones dentro del sólido.

Tabla 3.1: Diferentes casos de anisotropía magnetocristalina en sistemas magnéticos.

| Componentes de espín | Anisotropía de espín |
|-----------------------------|----------------------|
| $S^x \simeq S^y \simeq S^z$ | Heisenberg |
| $S^x \simeq S^y \gg S^z$ | X-Y |
| $S^x \simeq S^y \ll S^z$ | Ising |

Tabla 3.2: Diferentes casos de dimensionalidad magnética.

| Integral de intercambio | Dimensionalidad magnética |
|------------------------------|---------------------------|
| $J^x \simeq J^y \simeq J^z$ | 3 |
| $J^x \simeq J^y \gg J^z = 0$ | 2 |
| $J^x = J^y = 0 \ll J^z$ | 1 |

En las Tablas 3.1 y 3.2 se resumen los diferentes casos de dimensionalidad y anisotropías magnéticas que pueden presentarse en el sólido, conjuntamente con los modelos teóricos con los que suelen ser descriptos estos sistemas en cada caso.

Dentro del estado ordenado, a medida que se aumenta la temperatura (T) aumentan las fluctuaciones orientacionales de los espines (por excitaciones magnéticas colectivas u ondas de espín). Como consecuencia de esas fluctuaciones se observa una reducción del valor de espín $\langle \mathbf{S} \rangle$ respecto del valor iónico estático \mathbf{S} ($\langle \rangle$ significa promedio temporal). $\langle \mathbf{S} \rangle$ disminuye a medida que aumenta T siguiendo aproximadamente una función de Brillouin, y se hace cero a la temperatura de ordenamiento T_{ord} (T_C , T_N , temperatura de Curie o Néel, según se trate de un ferro o antiferromagneto, respectivamente)(Fig. 3.1).

La magnetización de la fase ordenada (magnetización por subred para un anti-ferromagneto) está dada por

$$\mathbf{M} = g_e \mu_B N \langle \mathbf{S} \rangle \quad (3.3)$$

donde N es el número de iones magnéticos por unidad de volumen, g_e y μ_B son el factor electrónico g y el magnetón de Bohr, respectivamente. Como en todos los compuestos medidos en esta Tesis el Fe se encuentra en el estado electrónico $3d^6$,

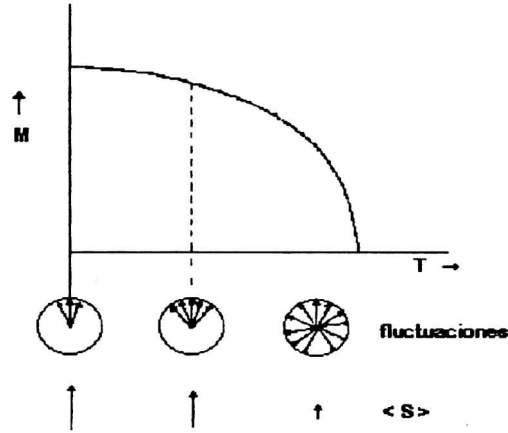


Figura 3.1: Magnetización en función de la temperatura y esquema de las fluctuaciones de espín

la distribución esférica de carga implica que las contribuciones orbitales y dipolares al campo magnético hiperfino B_{hf} se anulen. Por lo tanto, el B_{hf} que se mide por EM proviene del término de contacto, por lo que $B_{hf} \propto \langle S \rangle$. Así, a partir de los espectros Mössbauer en función de la temperatura es posible obtener información directa de la magnetización y eventualmente de las fluctuaciones de espín de cada sistema.

Para $T > T_{ord}$, el sistema se encuentra en su estado paramagnético, es decir $\langle S \rangle = 0$. Desde el punto de vista de la EM, el núcleo de la sonda hiperfina no sensa ningún B_{hf} porque el tiempo de relajación de los espines τ es menor al tiempo característico de la medida τ_m . Para la EM τ_m se toma como el tiempo de precesión de Larmor en un campo B_{hf} , el cual está dado por $\tau_m = \hbar / g_N \mu_N I B_{hf}$, donde I es el espín nuclear. De manera tal que para un núcleo de ^{57}Fe en un campo hiperfino de 50 T, $\tau_m \approx 10^{-8}$ s. Para $T < T_{ord}$ el sistema presenta una magnetización espontánea que alcanza su valor de saturación a medida que se aproxima a $T = 0$ K (para los óxidos de Fe es posible considerar que a 4.2 K se tiene el campo de saturación B_0) [55].

A la temperatura de cero absoluto, las fluctuaciones de punto cero que, como se dijo, dan lugar a un valor $\langle S \rangle$ menor a S , pueden relacionarse a la dimensionalidad del sistema magnético. En efecto, si el sistema de espines está ligado por interacciones del mismo orden de magnitud según las tres direcciones perpendiculares ($J^x \simeq J^y \simeq J^z$), tendrá menos libertad para efectuar fluctuaciones que si es 2D o 1D. Por lo tanto, para sistemas de baja dimensionalidad es de esperar que se

midan valores de saturación B_0 un tanto reducidos [53, 54].

3.3 Sistemas magnéticos semidesordenados

3.3.1 Clasificación de sistemas magnéticos desordenados

La semejanza de los resultados experimentales que se han observado en diferentes tipos de materiales (ya sea metálicos, aislantes, semiconductores, superconductores, cristalinos, amorfos) con los que presentan ciertas aleaciones magnéticas diluídas en las que hay competencia entre interacciones ferro y antiferromagnéticas, ha llevado a muchos autores a utilizar para todos estos casos la denominación “vidrio de espín”. Sin embargo, diferencias que se presentan, a veces sutiles, hacen que sea más conveniente llamarlos sistemas magnéticos desordenados [38].

Una posible clasificación de sistemas magnéticamente desordenados estaría dada por [53]:

1. Vidrios de espín, que consisten de materiales en los que iones magnéticos y no magnéticos ocupan aleatoriamente posiciones regulares de la red cristalina. Dicha aleatoriedad conduce a diferentes distancias entre los iones magnéticos, lo cual implica diferentes interacciones entre los iones vecinos. En general, se da una competencia entre interacciones ferro y antiferromagnéticas, ya sea proveniente de interacciones oscilantes del tipo RKKY en metales, o bien de interacciones diferentes con vecinos próximos y siguientes vecinos en aislantes. A temperaturas lo suficientemente bajas el sistema alcanza un estado magnético sin presentar orden de largo alcance, como consecuencia de que los espines quedan congelados según direcciones aleatorias.
2. Materiales magnéticos amorfos, donde los átomos magnéticos y no magnéticos ocupan posiciones dentro de un sólido que no posee orden estructural de largo alcance. Tal desorden estructural es lo que da origen al carácter aleatorio del sistema magnético.
3. Materiales cristalinos en los que se han sustituido algunos átomos magnéticos por otros no magnéticos o magnéticos de distinto tipo, pero que alcanzan un estado magnético en el que persiste un orden de largo alcance. Algunos autores denominan a estos sistemas como semividrio de espín [37] o semidesordenados [38].

En todos los casos de estados magnéticos desordenados, las líneas de los sextupletes de los espectros Mössbauer se muestran ensanchadas. Ello se debe a la

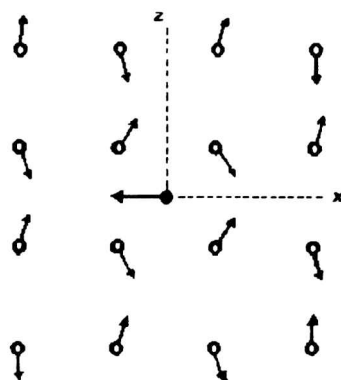


Figura 3.2: Esquema de los Estados de Inclinación Local (EIL) producto de la presencia de una impureza magnética intersticial en un antiferromagneto.

distribución de sitios causada por la variedad de entornos locales de la sonda hiperfina.

3.3.2 Sistemas semidesordenados: Modelo de Estados de Inclinación Local (EIL)

Se denominan estados magnéticamente semidesordenados a aquellos en los que persiste un cierto orden de largo alcance, pero que muestran fenómenos de reentrancia o estados de espines inclinados. La reentrancia ha sido observada especialmente en sistemas metálicos, como en aleaciones AuFe con 15–19 at.% de Fe [56]; también en óxidos $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{TiO}_3$ [57] y en espinelas mixtas [58], entre otros. En estos compuestos, por debajo de la temperatura de ordenamiento (T_C o T_N) el orden se encuentra un tanto perturbado, produciéndose una nueva transición a una temperatura más baja (de ahí el nombre de reentrancia). Esta transición está caracterizada por una caída en la susceptibilidad y presenta características similares a las de los vidrios de espín [38, 59].

Existen dos modelos que explican el comportamiento de estos estados semidesordenados:

i) Un modelo inhomogéneo en el que se propone la existencia de aglomerados magnéticamente aislados, creados por sustitución diamagnética (modelo de *clusters*). Estos aglomerados coexisten con la matriz ordenada, y a altas temperaturas tienen un comportamiento similar al que se observa para partículas pequeñas su-

perparamagnéticas. [38, 60]. Al ordenarse en direcciones aleatorias por debajo de una temperatura de bloqueo T_B , perturban el orden de la matriz. Este modelo ha sido utilizado, por ejemplo, para explicar el comportamiento de la espinela mixta $ZnCr_{1.78}Fe_{0.02}Ga_{0.2}O_4$ [60].

ii) Una descripción homogénea, la cual supone la existencia de estados de inclinación locales de espín (EIL, o *local canting states*) [37, 38, 58]. Para la aparición de los EIL es necesario (aunque no suficiente) que exista frustración. Una interacción se dice que está frustrada cuando no está satisfecha [38]; y en ese caso el campo de intercambio resultante o el campo molecular de Weiss es muy pequeño como consecuencia de que se produce una competencia entre interacciones [61]. La frustración puede provenir de la incorporación de impurezas sustitucionales o intersticiales, o bien ya estar presente en el sistema puro [37]. Es poco probable que una sola impureza no magnética produzca una inclinación de espines, ya que un número grande de vecinos magnéticos tenderán a alinear a los espines en su dirección normal (la que tienen cuando no hay EIL). Para altas concentraciones de impurezas, es posible que se destruya el orden de largo alcance de la matriz, en cuyo caso se estaría dentro de un caso de un vidrio de espín ordinario. Cuando existe frustración, un número suficiente de impurezas concentradas dentro de un espacio limitado pueden crear los EIL (Fig. 3.2).

El sistema presenta, en ausencia de impurezas, un orden de largo alcance convencional ferro-ferri o antiferromagnético con los espines alineados según el eje de fácil magnetización z (bajo la suposición de que el estado fundamental sea colineal). Al introducirse una cierta cantidad de impurezas capaces de generar los EIL, se incrementa el número de grados de libertad del sistema. En efecto, si hay un solo EIL, y dentro de una visión clásica en cuanto a suponer a los espines como vectores, los espines próximos a la impureza y el de la impureza misma, pueden precesionar libremente alrededor de z . Si existe una concentración finita c de EIL, se establece una interacción indirecta entre ellos (mediada por ondas de espín), de manera que se establece un orden de largo alcance, aunque del tipo vidrio de espín para la componente transversal (de ahí la denominación semi-vidrio de espín).

En un sistema semidesordenado se espera entonces que ocurran dos transiciones magnéticas: i) Una primera transición a una cierta T_C o T_N , y que está relacionada a la componente longitudinal S_z . El sistema pasa desde un estado paramagnético a uno aparentemente colineal, en el que a causa de la precesión de los espines la componente transversal a z , S_t , promedia a cero dentro del tiempo característico de la medida. Dentro de esta región se tiene el comportamiento de la magnetización de un estado colineal pero con un valor reducido de espín, aquél que corresponde a la componente longitudinal en la dirección de fácil magnetización (S_z); ii) una segunda transición (que se suprime para $c = 0$) que ocurre a la temperatura de congelamiento

$T_F < T_N$, relacionada con la componente transversal S_t . A T_F el sistema pasa desde el estado aparentemente colineal a uno de semidesorden, en el que los espines quedan congelados según direcciones aleatorias. En este caso, la relajación de S_t se hace lo suficientemente lenta de manera tal que la medida de magnetización corresponde al del valor total de espín S [38, 37, 58].

3.4 Magnetismo de pequeñas partículas

El estudio de nanopartículas (partículas de dimensiones $D < 100$ nm) presenta gran interés debido a que su comportamiento magnético difiere notablemente del que presenta el material en su carácter másico (*bulk*), y también por las numerosas aplicaciones tecnológicas en ferrofluidos, catálisis, sistemas de grabaciones magnéticas, materiales magnéticos blandos, etc.

Partículas nanométricas se encuentran formando parte de suelos y minerales, como así también es posible obtenerlas en el laboratorio mediante diversos métodos, como por ejemplo: por espurriado (*sputtering*), ablación por láser, molienda mecánica de alta energía, etc [62]. A medida que se reduce el tamaño de las partículas se incrementa la relación átomos en superficie/átomos en el volumen, por lo que los efectos de esos átomos superficiales se vuelven importantes. Además, a escala nanométrica las regularidades de las estructuras se reducen drásticamente por lo que es posible que se inhiban los fenómenos cooperativos.

La EM, con su tiempo característico de medida reducido, ha demostrado ser una herramienta muy útil para el estudio de los comportamientos magnéticos de las partículas pequeñas, principalmente aquellas que contienen hierro, algunas de cuyas propiedades pueden ser explicadas según distintos modelos que se describen a continuación.

3.4.1 Superparamagnetismo

Por debajo de cierto tamaño crítico las partículas de materiales magnéticamente ordenados consisten en monodominios, es decir, presentan una magnetización uniforme a lo largo de la misma. Cada monodominio estará caracterizado entonces, por un momento magnético μ proveniente de los átomos interiores que ya se encuentran magnéticamente acoplados por fuerzas de intercambio [63]. Como cada partícula se encuentra compuesta por más de 10^5 átomos μ es varios órdenes de magnitud superior al momento magnético atómico (para monodominios ferromagnéticos), de ahí el término *super* que se agrega a comportamientos un tanto semejantes a los conocidos para el magnetismo atómico. En el caso de nanopartículas antiferromagnéticas, el origen del momento magnético puede explicarse como proveniente de los bordes

incompletos de la partícula, por lo que se produce una descompensación de espines entre las subredes.

Existen contribuciones anisotrópicas a la energía magnética de la partícula, asociadas con la forma de la misma, a las tensiones a las que está sometida, o a la estructura cristalina en sí misma. En la suposición de una simetría de tipo uniaxial, esa energía puede modelarse por

$$E_K = KV\text{sen}^2\theta \quad (3.4)$$

donde K es la energía de anisotropía por unidad de volumen (conocida como constante de anisotropía), V es el volumen de la partículas y θ es el ángulo entre μ y el eje de simetría. Como se ve de (3.4), E_K tiene dos mínimos (a $\theta = 0$ y π) separados por una barrera de energía KV . Para $E_K > k_B T$ no es posible que dicha barrera pueda ser atravesada, por lo que no se producen transiciones entre las dos orientaciones. Pero debido a la dependencia de (3.4) con V , a medida que se reduce el tamaño de las partículas es posible que las excitaciones térmicas ocasionen una fluctuación de μ entre las dos orientaciones que minimizan a la energía. Este proceso de relajación se conoce con el nombre de superparamagnetismo (SPM). Para el caso particular de partículas aisladas (sin interacciones entre ellas) se puede expresar al tiempo de relajación superparamagnético τ para la región $KV \geq k_B T$ de la forma

$$\tau = \tau_0 \exp KV/k_B T \quad (3.5)$$

donde τ_0 es del orden de 10^{-10} – 10^{-13} s [64].

La temperatura de bloqueo superparamagnético T_B se define como la temperatura por debajo de la cual la relajación SPM es lo suficientemente lenta comparada con la escala temporal de la técnica experimental con la que se están realizando las medidas. Por ejemplo, para medidas de magnetización, T_B se obtiene de (3.5) cuando $\tau \approx 10^{-2}$ s, mientras que para EM es cuando $\tau \approx 10^{-8}$ s. Para $T > T_B^M$ (T_B^M temperatura de bloqueo según EM), el espectro Mössbauer consistirá de líneas no magnéticas, mientras que para $T < T_B^M$ el espectro se presentará magnéticamente desdoblado. Como en la práctica se tienen distribuciones de tamaños de partículas, la componente magnética coexiste en un cierto rango de temperaturas alrededor de T_B^M , con la componente en la que el B_{hf} ha colapsado por relajación SPM [53]. En este caso, se define a T_B^M como la temperatura a la cual cada una de estas componentes constituye un 50 % del espectro.

3.4.2 Excitaciones magnéticas colectivas

Para temperaturas inferiores a la T_B , aunque la probabilidad de que la barrera de anisotropía sea superada es despreciable, los espines acoplados pueden fluctuar

en torno de la dirección fácil $\theta=0$ (o bien $\theta = \pi$, bajo la suposición de una simetría uniaxial). El tiempo característico de estas fluctuaciones, conocidas como excitaciones colectivas, es mucho menor que el tiempo con el que el núcleo Mössbauer sensa al campo magnético hiperfino; por consiguiente el campo observado B_{obs} estará dado clásicamente por el valor promedio de los campos según la dirección fácil,

$$B_{\text{obs}} = B_{\text{hf}}^{\text{total}} \langle \cos \theta \rangle \quad (3.6)$$

donde $B_{\text{hf}}^{\text{total}}$ es el campo hiperfino total (en ausencia de fluctuaciones), y el valor medio del $\cos \theta$ está dado por [65, 66, 67]

$$\langle \cos \theta \rangle = \int_0^{\pi/2} \cos \theta p(\theta) d\theta \quad (3.7)$$

donde $p(\theta)$ es la probabilidad normalizada de que el vector de magnetización forme un ángulo entre θ y $\theta + d(\theta)$ con la dirección

$$p(\theta)d\theta = \frac{\exp\{E_K/k_B T\} \text{sen}\theta d\theta}{\int_0^{\pi/2} \exp\{-E_K/k_B T\} \text{sen}\theta d\theta} \quad (3.8)$$

En el caso particular en que $KV/k_B T \gg 1$ se puede hacer la aproximación

$$B_{\text{obs}} = B_{\text{hf}}^{\text{total}} \left[1 - \left(\frac{k_B T}{2KV} \right) \right] \quad (3.9)$$

El efecto de las excitaciones colectivas es, entonces, el de reducir el campo entre un 5 y un 15 % respecto de $B_{\text{hf}}^{\text{total}}$. Una distribución en el tamaño de las partículas implicará una distribución de campos magnéticos hiperfinos dados por la relación (3.9).

3.4.3 Superferromagnetismo

Cuando las partículas en la muestra no se encuentran bien separadas, ya sea porque están en contacto o porque se produjo un intercrecimiento, es posible que interacciones existentes entre ellas influyan sobre sus propiedades magnéticas. Tales interacciones pueden ser del tipo dipolar, para el caso de partículas ferro o ferromagnéticas, o bien tratarse de interacciones de intercambio entre átomos ubicados en la superficie de las mismas. Cuando estas interacciones son lo suficientemente fuertes como para producir un ordenamiento de los momentos magnéticos μ de las partículas a bajas temperaturas, se está en presencia del fenómeno que se conoce como superferromagnetismo (SFM) [65, 68, 69].

La energía magnética para una partícula i que interactúa con sus vecinas j tiene la forma

$$E_i = K_i V_i \sin \theta_i + \sum_j J_m^{ij} \mathbf{M}_i \cdot \mathbf{M}_j \quad (3.10)$$

J_m^{ij} es la constante de acoplamiento entre las partículas i y j , y \mathbf{M}_i y \mathbf{M}_j son las respectivas magnetizaciones (por subred) de los cristalitas i, j .

La manera simple de describir el comportamiento SFM es a través de una teoría de campo medio. Si se desprecia la contribución a (3.10) de la anisotropía, suponiendo además que los J_m^{ij} sean todos positivos y reemplazando la suma sobre las partículas vecinas por un valor promedio $\langle \mathbf{M} \rangle$, resulta:

$$E_i = J_m \mathbf{M}_i \cdot \langle \mathbf{M} \rangle \quad (3.11)$$

con $J_m = \sum_j J_m^{ij}$. La magnetización $\langle \mathbf{M} \rangle$ en función de la temperatura puede calcularse haciendo uso de la estadística de Boltzmann. Se obtiene así que los momentos magnéticos se alinean por debajo de una temperatura de transición SFM, T_p dada por

$$T_p = \frac{J_m M^2}{3k_B} \quad (3.12)$$

mientras que para $T > T_p$ las partículas se encuentran en el estado SPM.

En la descripción anterior se supuso que las constantes J_m^{ij} son positivas, lo que implica que para $T < T_p$ los momentos tienden a alinearse paralelamente. Sin embargo, puede ocurrir que se tengan constantes tanto positivas como negativas por lo que los momentos pueden congelarse según direcciones aleatorias, dando lugar a un comportamiento del tipo vidrio de espín [68].

Capítulo 4

Formación y transformaciones de fases en CuO dopado con Fe

4.1 Introducción

Entre los diversos estudios tendientes a aportar claridad en cuanto al comportamiento magnético del CuO, se encuentran aquéllos realizados mediante EM, dopando a la matriz de CuO con sondas hiperfinas adecuadas. Inicialmente, los trabajos de investigación utilizando esta técnica consistieron en experimentos de emisión [24, 27, 28], en los que la muestra-fuente fue preparada por difusión de ^{57}Co en la matriz de CuO. Los espectros son obtenidos a partir de la desexcitación de los niveles nucleares del ^{57}Co por captura electrónica. Sin embargo, dado que el CuO es no conductor, es posible que por efectos posteriores al decaimiento nuclear (*aftereffects*) la configuración electrónica del sistema no sea la de equilibrio [70]. Estos efectos podrían modificar los espectros de tal manera que los resultados no corresponderían a la situación de la matriz dopada [27].

Se realizaron también estudios sobre el CuO mediante EM de transmisión, empleando para ello al Fe como sonda hiperfina [29, 30, 31] (Tabla 4.1). Shah y Gupta [29, 30] realizaron un estudio sobre CuO dopado al 0.5 at.% Fe, afirmando haber logrado la incorporación de la sonda a través de la ruta del nitrato, o sea, la disolución de los reactivos en ácido nítrico y posterior precipitación y calcinación. A temperaturas de medida mayores a 150 K observaron un doblete paramagnético, atribuido al Fe en una posición sustitucional en la red de CuO. A 150 K la señal paramagnética ensanchada fue ajustada suponiendo una distribución de campos magnéticos hiperfinos, los cuales darían cuenta del comienzo de un ordenamiento magnético. Contrariamente a estos resultados, varios autores han mencionado la imposibilidad de lograr la incorporación del Fe en CuO por esa vía, sin evitar que

Tabla 4.1: Parámetros hiperfinos para el sitio del Fe en CuO obtenidos en otros trabajos.

| | $\delta(\text{mm/s})$ | $\Delta(\text{mm/s})$ | % | Referencia |
|-----------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----|------------|
| Ruta del nitrato | 0.36 | 0.84 | 100 | [29, 30] |
| Coprecipitación de sulfatos | 0.32 | 1.45 | 50 | [31] |
| | 0.34 | 0.79 | 50 | |
| Películas delgadas (180 K) | 0.41 | 1.37 | 100 | [32] |
| Implantación de iones ^{57}Fe | 0.35 | 0.93 | 40 | [33] |
| 2×10^{16} iones/ cm^2 | 0.35 | 1.51 | 60 | |
| 5×10^{16} iones/ cm^2 | 0.32 | 1.05 | 100 | |

el Fe forme la espinela CuFe_2O_4 [24, 27, 31].

Sohma y Kawaguchi [32] fabricaron películas delgadas de CuO y Cu_2O dopadas con Fe a partir de la evaporación de 2 at.% de Fe y Cu metálicos, sometidos a una atmósfera de O_2 activada por radiofrecuencia de plasma. Por EM observaron por encima de 180 K una señal paramagnética que se ensancha significativamente a temperaturas inferiores a 150 K. Tal ensanchamiento fue atribuido a la ocurrencia de un ordenamiento magnético que da origen a un B_{hf} de 42.6 T a 4.2 K.

Masterov *et al.* [31] prepararon la muestra dopada a través de la coprecipitación de sulfatos de Cu y Fe. En ese caso, el espectro a temperatura ambiente (TA) consiste de una señal paramagnética, para la cual supusieron la existencia de dos sitios en los que los iones de Fe formarían asociaciones del tipo $\text{Fe}^{3+} - \text{V} - \text{Fe}^{3+}$ (donde V indica vacancia catiónica). Las posiciones estructuralmente inequivalentes estarían relacionadas a diferentes orientaciones del complejo $\text{Fe}^{3+} - \text{V} - \text{Fe}^{3+}$ relativas al plano de oxígeno que coordina al cobre en el óxido cúprico. A 4.2 K, los campos hiperfinos medidos, difieren de lo informado en Ref. [32].

Ogale *et al.* [33] realizaron un estudio del sistema Cu-Fe-O, en la zona de bajo contenido de hierro, mediante implantación de iones ^{57}Fe en CuO y Cu_2O . Las medidas EM, tomadas mediante geometría de retrodispersión, dieron una señal no magnética a TA que fue asignada a la fase $\text{Cu}_6\text{Fe}_3\text{O}_7$. Este ha sido el primer informe de una medida por EM de dicha fase, aunque no se puede afirmar que su existencia haya sido totalmente confirmada.

Frente a estos resultados dispares y a la falta de evidencia concreta de si el hierro puede ocupar un sitio sustitucional en la red de tenorita, debimos investigar sobre la formación de fases en el sistema Cu-Fe-O, para bajas concentraciones de hierro, según distintos métodos de obtención de las muestras. En este capítulo se investiga, mediante difracción de rayos x y EM, sobre la formación de fases en muestras de

composición nominal $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ (con $x=0.005$ y 0.010), obtenidas a través de la ruta del nitrato y por reacciones sólido-sólido. En algunos casos se ha incorporado, previo al tratamiento térmico, un procedimiento adicional como es el de molienda mecánica. Se estudia además, la evolución de las fases cuando los tratamientos térmicos se efectúan bajo distintas atmósferas [34].

4.2 Parte Experimental

4.2.1 Preparación de muestras

Las muestras denominadas M fueron preparadas mediante la ruta del nitrato; esto es: CuO en polvo (Cerac, pureza 99.999%) y ^{57}Fe metálico (enriquecido al $\approx 95\%$) fueron disueltos en HNO_3 , en cantidades estequiométricas para obtener nominalmente $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ ($x=0.01$). La pasta obtenida fue secada a 473 K por 12 horas. Posteriormente, el polvo resultante se calcinó en atmósfera de aire a 1273 K por el término de 50 hs (denominación M1). Esta muestra fue luego tratada térmicamente a 1273 K en corriente de argón durante 42 hs (M2). Luego de ello, se volvió a calentar en aire a 973 K (M3). En todos los casos los tratamientos fueron interrumpidos varias veces para efectuar moliendas manuales en mortero de ágata, con el objeto de lograr una mejor homogenización y mezclado de los componentes.

Las muestras denominadas MM (con $x=0.005$), tienen en común que previamente a los recocidos, fueron molidas mecánicamente en un molino de bolas de acero al cromo (Retsch), operando a 24 Hz y con relación masa de bolas a masa de muestra de 14:3. En MM1 se partió de la ruta del nitrato descrita para las muestras M. Luego del proceso de secado, se realizó una molienda mecánica de 1 hora y posteriormente se calcinó en flujo de O_2 por el término de 24 horas. En el caso de MM2 se partió de cantidades estequiométricas de CuO y Fe_2O_3 (enriquecido en ^{57}Fe al 95%) que fueron luego molidos mecánicamente durante 24 hs e inmediatamente después calcinados a 1073 K en O_2 por 48 hs. En todos los casos las muestras resultantes eran de color negro oscuro, a excepción de M2 que presentaba un color rojo oscuro.

4.2.2 Caracterización

Todas las muestras fueron caracterizadas mediante difracción de rayos x (DRX) a temperatura ambiente, que fueron efectuadas con un difractómetro Philips PW-1710 y usando radiación $\text{Cu-K}\alpha$. Los datos de la DRX fueron refinados mediante análisis Rietveld, usando el programa DBWS-9006PC5 [71]. La difracción fue observada para ángulos θ entre 20 y 100°.

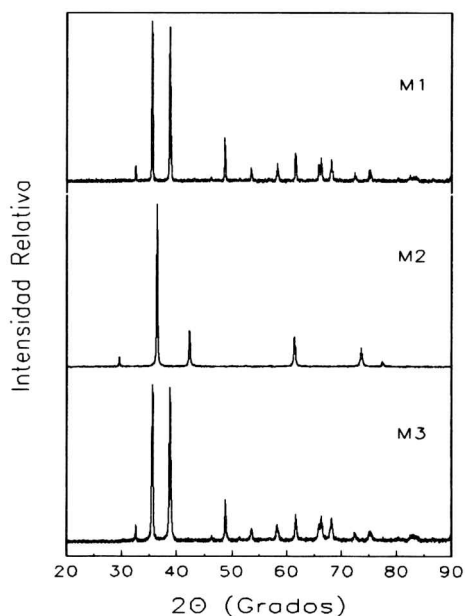


Figura 4.1: Difractogramas de muestras a) M1 recocida en aire, b) M2 recocida en Ar y c) M3 recocida en aire.

Las medidas (EM) fueron tomadas mediante geometría de transmisión, utilizando una fuente de ^{57}Co en una matriz de Rh (≈ 25 mCi) y un multiescalímetro de 512 canales en modo de aceleración constante. Los absorbentes fueron preparados con ≈ 18 mg/cm 2 de material, de manera de asegurar un espesor óptimo [72]. Los espectros se ajustaron con un programa de minimización por cuadrados mínimos no lineales que supone formas de líneas Lorentzianas. Los espectros de M2 y M3 fueron ajustados usando un programa de distribuciones de sitios [83], en los que se mantuvo fija la relación 3:2:1 para las áreas de las líneas de las señales magnéticas. En todos los casos los corrimientos isoméricos (δ) están referidos al α -Fe metálico a temperatura ambiente (TA). La medida efectuada a 16 K sobre MM2 se realizó utilizando un sistema criogénico de He de ciclo cerrado. En esta última medida hay una pequeña contribución paramagnética que proviene de impurezas de Fe existentes en las ventanas de berilio del refrigerador.

4.3 Resultados

Para M1 el refinamiento de los datos de la DRX da por resultado la presencia de las líneas de CuO únicamente (Fig. 4.1). El espectro Mössbauer de M1 muestra

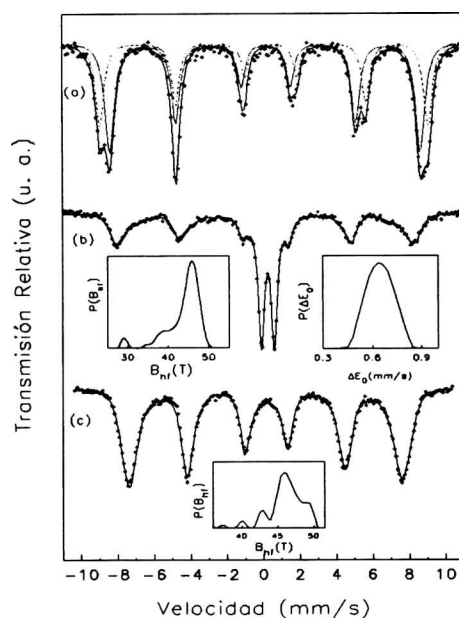


Figura 4.2: Espectros Mössbauer a TA de a) M1, b) M2 y c) M3.

sextupletes magnéticos (Fig. 4.2) que fueron ajustados suponiendo dos sitios para el Fe. Los parámetros hiperfinos obtenidos se corresponden a los de la espinela CuFe_2O_4 en su fase tetragonal (T) (Tabla 4.2) [49, 48].

Para M2, el análisis de la DRX señala la transformación total de la matriz de CuO en Cu_2O (Fig. 4.1). Los espectros Mössbauer (Fig. 4.2) muestran la aparición de una señal paramagnética correspondiente al Fe en un estado de oxidación +3, con un desdoblamiento cuadrupolar relativamente pequeño y que coincide con lo comunicado para la fase delafosita CuFeO_2 [50]. Conjuntamente con el doblete se observa una señal magnética con ancho de línea considerable, que fue ajustada suponiendo una distribución de campos.

La DRX, luego del tratamiento en aire que conduce al estado M3, muestra el patrón característico del CuO , como en el caso de M1. Por EM se aprecia la completa desaparición del doblete observado en M1, a expensas de líneas magnéticas anchas, para las que se supuso la existencia de una distribución de sitios (Fig. 4.2).

En el caso de MM1 y MM2, la DRX da únicamente el patrón característico del CuO (no se muestra la figura), mientras que por EM se observa en ambos casos dos sitios magnéticos que alcanzan a resolverse y que se corresponden con los de la espinela T (Fig. 4.3). Además, aparece un doblete central ancho de Fe^{3+} diferente al

Tabla 4.2: Parámetros hiperfinos resultantes de los ajustes.

| Muestra | δ (mm/s) | Δ (mm/s) | 2ϵ (mm/s) | B_{hf} (T) | Γ (mm/s) | % |
|---------------|-------------------|-------------------|--------------------|---------------------|-------------------|-------------------|
| M1 | 0.25 ₁ | | -0.04 ₁ | 48.1 ₄ | 0.44 ₁ | 59 ₄ |
| | 0.36 ₁ | | -0.34 ₁ | 50.9 ₄ | 0.40 ₁ | 41 ₄ |
| M2 | 0.23 ₁ | 0.64 ₁ | 0.0 ₁ | 44.0 ₁ | 0.25 ₁ | 56 ₁ |
| | 0.37 ₁ | | | | | 0.30 ₁ |
| M3 | 0.31 ₁ | | 0.0 ₁ | 46.0 ₄ | 0.60 ₁ | 100 |
| MM1 | 0.26 ₁ | | -0.04 ₁ | 47.8 ₁ | 0.40 ₁ | 51 ₃ |
| | 0.36 ₁ | | -0.29 ₁ | 50.7 ₁ | 0.35 ₁ | 32 ₂ |
| | 0.31 ₁ | 1.11 ₂ | | | 0.68 ₃ | 17 ₁ |
| MM2 (TA) | 0.25 ₁ | | -0.05 ₁ | 47.8 ₁ | 0.35 ₁ | 39 ₂ |
| | 0.37 ₁ | | -0.32 ₁ | 50.7 ₁ | 0.35 ₁ | 32 ₂ |
| MM2 (16 K) | 0.33 ₁ | 1.04 ₂ | | | 0.67 ₂ | 30 ₂ |
| | 0.35 ₁ | | -0.02 ₁ | 50.4 ₁ | 0.35 ₁ | 33 ₂ |
| | 0.48 ₁ | | -0.31 ₁ | 53.7 ₁ | 0.35 ₁ | 30 ₂ |
| | 0.46 ₈ | | | | 5.3 ₄ | 37 ₃ |

observado en M2. La población relativa de la señal correspondiente a este doblete es mayor en MM2 que en MM1 (30 y 17 %, respectivamente) (Tabla 4.2). La medida a 16 K realizada sobre MM2 (Fig. 4.3) muestra una disminución de la población de dicho doblete, como así también una contribución central que fue tenida en cuenta en el ajuste a través de una línea muy ancha, que simula las líneas magnéticas relajadas no resueltas.

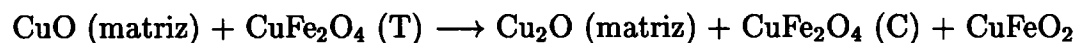
4.4 Discusión

Debido al bajo nivel de dopante (0.5 y 1 at.%), y en menor grado a la estadística empleada en la DRX, no se detectan con esta técnica las fases que contienen hierro. Por EM se observa claramente que en M1 la totalidad del Fe ha formado la espinela de Cu y Fe en su fase T (tetragonal) (Fig. 4.2); esto es: las dos señales corresponden a Fe^{3+} en las posiciones A (tetraédrica) y B (octaédrica) de CuFe_2O_4 . Contrariamente a lo afirmado en la Ref. [29], esta es una evidencia de que el Fe^{3+} es insoluble en la matriz de CuO—sin producir ruptura de la misma—cuando se utilizan métodos convencionales como la ruta del nitrato, hecho ya mencionado en las Refs. [27, 31].

El proceso de calcinación bajo corriente de argón sobre M1, que conduce a M2,

ocasiona un cambio en el estado de oxidación del cobre, de +2 a +1, sufriendo la matriz una transformación de cúprico a cuproso (CuO a Cu₂O). A pesar del empleo de una atmósfera reductora, el Fe inmerso en óxidos de Cu no cambia su estado de oxidación, a diferencia de lo encontrado cuando la matriz donde se encuentra alojado es ZnO [73]. La medida por EM denota un cambio en la señal de la espinela, que pasa de la fase T a la C (cúbica), mostrando un ensanchamiento de líneas por lo cual fue conveniente ajustar suponiendo una distribución de campos hiperfinos. Dicha distribución tiene un máximo a ≈ 46.4 T y su campo promedio es de 44 T (Tabla 4.2), coincidiendo con lo informado para la fase C [49]. Como se describió en el Capítulo 2, la estructura C es estable a altas temperaturas y la transición C \rightarrow T se produce a 680 K. No obstante, la fase C puede obtenerse en forma metaestable a TA efectuando un enfriado rápido desde temperaturas por encima de 910 K [47]. En el presente trabajo no se realizó ningún proceso de ese tipo para llegar al estado M2; por el contrario, la muestra fue enfriada lentamente en flujo de Ar (a razón de 4 K/min). Ello ha generado las vacancias de oxígeno requeridas para la formación de la espinela C en su estado metaestable [49]. El doblete central presente en M2 corresponde a Fe³⁺ en CuFeO₂. Esta fase ha sido producida sintéticamente realizando tratamientos en atmósferas reductoras [50], por lo que es de esperar que se haya formado.

Esquemáticamente, se puede resumir las transformaciones de fase desde M1 a M2 de la forma:



Al tratar térmicamente en aire a M2, para obtener M3, se produce la recuperación total de la matriz CuO. Esto también causa que desaparezca la señal Mössbauer de CuFeO₂ y todo el Fe presente vuelva a formar espinela. Sin embargo, la forma del espectro es diferente del obtenido en M1, no pudiéndose resolver los sitios de la espinela T. El campo hiperfino promedio para M3 es mayor que el obtenido para M2, lo que indica que la espinela pueda estar presente en sus dos estados T y C.

Esquemáticamente, la transformación M2 \rightarrow M3 puede expresarse:



Los espectros Mössbauer de las muestras que fueron molidas previamente a los recocidos, MM1 y MM2, muestran la señal correspondiente a la espinela T, conjuntamente con un doblete muy ancho de Fe³⁺ de ≈ 1 mm/s. El ancho de ≈ 0.67 mm/s sugiere la existencia de cierto desorden en los sitios del hierro que contribuyen al doblete. En trabajos previos sobre el sistema Cu-Fe-O con bajo contenido de Fe,

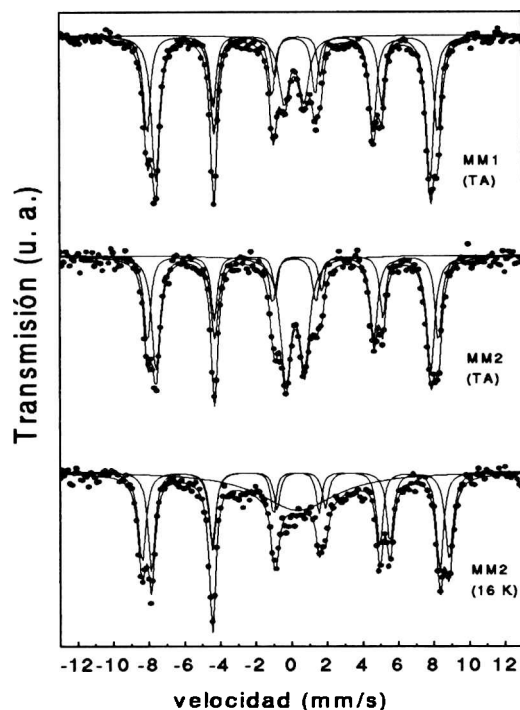


Figura 4.3: Espectros Mössbauer de MM1 (a TA) y MM2 (a TA y 16 K).

se han encontrado sitios cuadrupolares correspondientes a Fe^{3+} (Tabla 4.1). En las Refs.[29, 32, 31] se atribuye dicha señal a Fe sustituyendo a los Cu en la red de tenorita, por lo que los dobletes corresponderían al comportamiento paramagnético que se espera TA para el CuO dopado. En cuanto a la posibilidad de considerar que el hierro forme parte del compuesto $\text{Cu}_6\text{Fe}_3\text{O}_7$ (ó $3\text{Cu}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_3\text{O}_4$), fase que se propone como formada por implantación de Fe en CuO [33], en el presente caso el ajuste suponiendo un corrimiento isomérico de Fe^{2+} no fue satisfactorio.

Como las muestras MM fueron obtenidas de forma diferente y luego molidas, es claro que la presencia del doblete tiene su origen en la molienda mecánica. Entre los posibles orígenes del doblete puede mencionarse, por ejemplo, que a causa de la molienda se hayan reducido los tamaños de las partículas de hierro u óxido de hierro, que al producirse el recocido hayan reaccionado con el CuO formando CuFe_2O_4 en estado superparamagnético (SPM). Sin embargo, a 16 K (Fig. 4.3) el doblete desaparece dando lugar a una señal muy ancha que podría tener origen en algún

efecto de relajación, o bien tratarse de una distribución de sitios. Los porcentajes correspondientes a los sitios A y B de la espinela T no cambian, dentro del error, respecto de la medida a TA. Ello indica que el doblete de ≈ 1 mm/s a TA no proviene de CuFe_2O_4 SPM, ya que si ese hubiera sido el caso, 16 K es una temperatura lo suficientemente baja como para que la relajación SPM sea lenta y el doblete haya dado lugar a un incremento en la población de los sitios A y B de la espinela. Los campos obtenidos para A y B tanto a TA como a 16 K, no han sufrido reducciones respecto de los esperados para esa fase, por lo que también se descarta que se estén produciendo excitaciones magnéticas colectivas. La forma particular de línea de la señal a 16 K, sumado al bajo porcentaje de la misma, hacen que con estas medidas no sea posible determinar de manera concluyente el origen de esta nueva señal. Si bien puede tratarse de hierro en la tenorita, hay que mencionar otras posibles causas, como la producción de defectos por la molienda que no han sido totalmente recuperados luego de los recocidos. Estos defectos podrían romper el orden magnético y causar el comportamiento paramagnético observado; o bien la molienda puede haber provocado transiciones orden-desorden de hierro, cobre y vacancias, que frustrarían el orden magnético de las fases presentes. Será necesario entonces, avanzar más detalladamente sobre el proceso de molienda y/o recocidos sobre este sistema, estudio que se llevará a cabo en los siguientes capítulos.

4.5 Conclusiones

En este capítulo se han analizado las condiciones de estabilidad de fases en el sistema $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ ($x=0.005$ y 0.010), sujeto a diferentes preparaciones. Para las muestras obtenidas por métodos convencionales –es decir, ruta del nitrato o reacciones sólidas– los resultados dependen esencialmente de la historia térmica de cada muestra. Para aquéllas tratadas en aire hierro se encuentran ordenadas magnéticamente, indicando un bajo grado de dispersión del Fe en la matriz de CuO. Se ha demostrado que el hierro no es soluble en CuO ni Cu_2O cuando se lo fabrica por reacción de estado sólido. Además, contrariamente a lo informado en Ref.[29], la ruta del nitrato no conduce a la inclusión del Fe en la matriz de CuO. Aún para las bajas concentraciones estudiadas, las fases encontradas son CuFe_2O_4 T y C, CuFeO_2 , CuO y Cu_2O , dependiendo de la presión parcial de oxígeno aplicada en el proceso de calcinado.

Para las muestras sometidas al tratamiento adicional de molienda mecánica, previamente al recocido térmico, aparece una señal no magnética a TA que incrementa su población con el tiempo de molienda. A 16 K se observa que dicho doblete desaparece, dando lugar a una señal muy ancha que podría tener origen en algún efecto

de relajación producto de la existencia de defectos que hayan interrumpido el orden magnético en la fase que aloja al hierro, o bien tratarse de una distribución de sitios. Se descarta la posibilidad que la totalidad del doblete corresponda a CuFe_2O_4 en estado SPM. En los capítulos que siguen se estudiará con mayor detalle el efecto de la molienda en el sistema Cu–O–Fe, para bajas concentraciones de hierro.

Capítulo 5

Solución sólida $\text{Cu}_{0.995}\text{Fe}_{0.005}\text{O}$ formada por molienda mecánica. Estabilidad térmica.

5.1 Introducción

Hasta aquí se ha señalado la dificultad hallada en la obtención del dopaje del óxido cúprico con Fe, cuando se utilizan métodos de preparación convencionales como la ruta del nitrato y reacciones de estado sólido. Existen otros procedimientos que son capaces de conducir a la obtención de fases no correspondientes al equilibrio termodinámico. En tal sentido, se sabe que por molido mecánico ha sido posible lograr la formación de soluciones sólidas metaestables en sistemas metálicos inmiscibles. Tal es el caso, por ejemplo, del sistema $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x$, cuya solubilidad mutua es casi nula por debajo de 873 K, mediante el molido se forman soluciones sólidas supersaturadas *bcc* para $x > 0.8$ o *fcc* para $x < 0.6$ [74, 75]. Existen relativamente pocos trabajos referidos a la utilización de este método para conseguir formar soluciones sólidas metaestables en sistemas cerámicos. Entre ellos puede mencionarse un trabajo realizado sobre moliendas sobre los sistemas $\text{ZnO}-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\text{NiO}-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en el que se demuestra, mediante un análisis por DRX y microscopía electrónica, la obtención de soluciones sólidas $(\text{Zn,Fe})\text{O}$ y $(\text{Ni,Fe})\text{O}$, respectivamente [76]. Mediante EM se ha investigado sobre molido mecánico en los óxidos inmiscibles $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y SnO_2 , sistema de interés para la fabricación de sensores gaseosos selectivos. En este caso, para las concentraciones 94, 85 y 71 mol.% de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se demostró que se produce un aleado mecánico a escala atómica, con la consecuente formación de una solución sólida en la que iones de Sn^{4+} estarían ocupando posiciones intersticiales dentro de la red de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [77, 78]. Estos mismos autores realizaron un molido

mecánico sobre 25 mol.% α -Fe₂O₃ - SiO₂ y 25 mol.% y α -Fe₂O₃ -Al₂O₃, con el objeto de dispersar partículas magnéticas pequeñas en matrices no magnéticas. En estos casos se demuestra el aumento del rango de solubilidad de los sistemas, además de la formación de soluciones sólidas metaestables [79, 80].

En base a estos antecedentes que señalan que el molido mecánico puede conducir a la obtención de nuevas fases en sistemas inmiscibles y hasta lograr sustituciones atómicas en algunos óxidos; y, de acuerdo a los resultados presentados en el capítulo anterior, en el presente capítulo se desarrolla un estudio más detallado sobre las fases resultantes de la molienda mecánica realizada sobre CuO y 0.25 mol.% α -Fe₂O₃ . Se investiga también acerca la estabilidad térmica de las fases formadas, mediante DRX y EM en función de la temperatura [35].

5.2 Experimental

5.2.1 Preparación de muestras

Con el objeto de obtener nominalmente una composición del tipo Cu_{0.995}Fe_{0.005}O, se molieron mecánicamente durante 48 horas, 0.25 mol.% de α -Fe₂O₃ (pureza 99.99 %, enriquecido con ⁵⁷Fe al 95 %) y CuO (pureza 99.999 %). La molienda fue realizada en un molino de bolas cilíndrico (Retsch) con una bola de acero al cromo que vibra horizontalmente, y operando a una frecuencia de \approx 24 Hz. La relación entre masa de bola a masa de muestra fue de 14:3. Luego de la molienda, se calcinó en aire en tratamientos acumulativos a 650, 750, 800, 850 y 1000 K. Los tratamientos térmicos fueron realizados siguiendo un ciclo programado de tres pasos: 1) Calentamiento a 8 K/min; 2) Calcinado durante 40 hs a las temperaturas ya señaladas; 3) Enfriamiento a 1 K/min.

5.2.2 Caracterización

La DRX fue realizada empleando un difractómetro Philips PW-1710. Se trabajó con radiación Cu-K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) para la obtención de datos en el rango $20 \leq 2\theta \leq 110^\circ$, en pasos de 0.02° y tiempo de contaje de 40 s por paso. La calidad de los difractogramas (b) y (d) (5.1) es pobre debido a la poca cantidad de muestra con que se hizo la medida en esos casos.

Para las medidas de microscopía de barrido (SEM) se utilizó un microscopio electrónico Philips PSEM 500, provisto de un equipo de análisis dispersivo de rayos x (EDAX) para la determinación de los elementos químicos presentes. Las micrografías fueron tomadas para el CuO (Cerac) sin tratamiento, y para la muestra de CuO y 0.25 mol.% α -Fe₂O₃ , luego de los recocidos a 800 y 1000 K. Las partículas fueron

colocadas sobre una cinta con adhesivo, ubicadas sobre un soporte de bronce y sobre las mismas se depositó una película de Au.

Las medidas de microscopía electrónica de transmisión (TEM) y difracción de electrones (sobre la muestra luego de los recocidos a 800 y 1000 K) fueron realizadas mediante un microscopio Philips EM300 operando entre 80 y 100 kV. Otras medidas se hicieron en equipo Philips CM 200, operando a 80 kV. Este último posee también facilidades EDAX. Se tomaron mapas con densidades de puntos proporcionales a la concentración de los elementos Cu, Fe y O, tanto con el microscopio de barrido como con el de transmisión. Los polvos fueron preparados sumergiendo las muestras en alcohol etílico, separando las partículas a través de centrifugación por ultrasonido. Se dejó decantar y se tomaron las partículas de tamaño medio, que se depositaron sobre grillas metálicas que previamente habían sido cubiertas con películas de carbono u oro.

Los espectros Mössbauer fueron tomados con geometría de transmisión, utilizando una fuente de 50 mCi (nominalmente) de ^{57}Co en una matriz de Rh, y empleando un multiescalímetro de 512 canales en modo de aceleración constante. Los absorbentes fueron preparados con $\approx 18 \text{ mg/cm}^2$ en cada uno de los casos, de manera tal de asegurar un espesor ideal [72]. Los corrimientos isoméricos (δ) están referidos al α -Fe metálico a temperatura ambiente (TA). Los espectros fueron ajustados mediante un programa de distribuciones de sitios magnéticos y/o cuadrupolares, según el caso, manteniendo fijas las relaciones entre áreas en 3:2:1 para el caso magnético [83]. Para la muestra calcinada a 1000 K, se empleó un ajuste por sitios con un programa de ajuste por cuadrados mínimos no lineales con formas de líneas Lorentzianas. Para las medidas a bajas temperaturas (BT) se utilizó un sistema criogénico de He en ciclo cerrado (Displex), operando en el rango $\approx 15 \leq T \leq 300 \text{ K}$, con una estabilidad de $\pm 0.2 \text{ K}$. A la muestra recocida hasta 800 K se le efectuó una medida a 4.2 K, utilizando para ello un crióstato de helio líquido en el que tanto la fuente como la muestra se encontraban a la misma temperatura, y donde se utilizó una forma de la señal de velocidad de tipo sinusoidal.

5.3 Resultados

Los patrones de DRX muestran solamente, hasta el tratamiento a 850 K, las líneas pertenecientes al CuO (Fig. 5.1), con los parámetros de celda unidad modificados (Fig. 5.2). El ensanchamiento y achatamiento de las líneas debido a tamaños de grano pequeños y efectos de microtensiones, fue analizado suponiendo contribuciones Lorentzianas y Gaussianas, respectivamente. Para la muestra luego de la molienda, siguiendo la aproximación de Delhez *et al.* [81], el tamaño promedio de

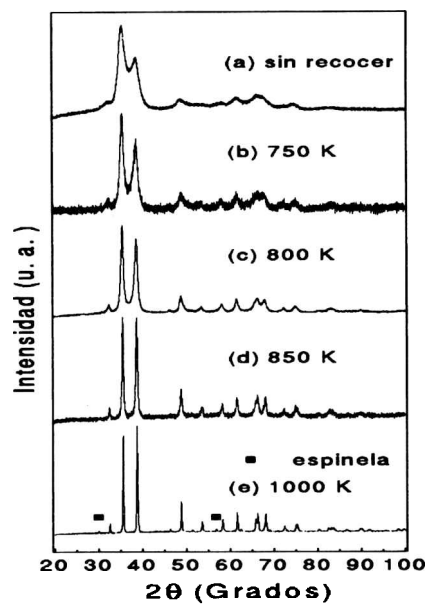


Figura 5.1: Difractogramas de la muestra $\text{CuO}-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0.25 mol.%. a) Luego de la molienda; b), c), d), e) Luego de los recocidos indicados en la figura.

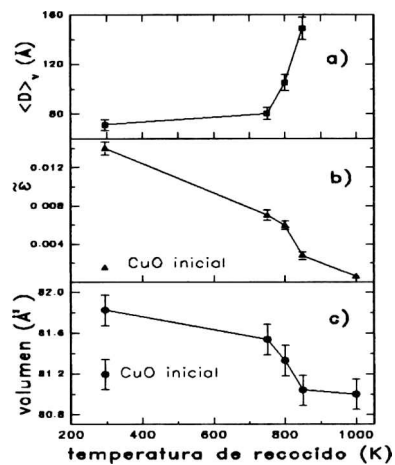


Figura 5.2: a) Tamaño de grano, b) Tensión unitaria, c) Volumen de la celda unidad, obtenidos luego del análisis de los datos de DRX. Las líneas sólidas son para guía de la vista. Los tamaños del polvo inicial (16000 Å) y de la muestra luego del tratamiento a 1000 K (2600 Å) quedan fuera del rango del dibujo.

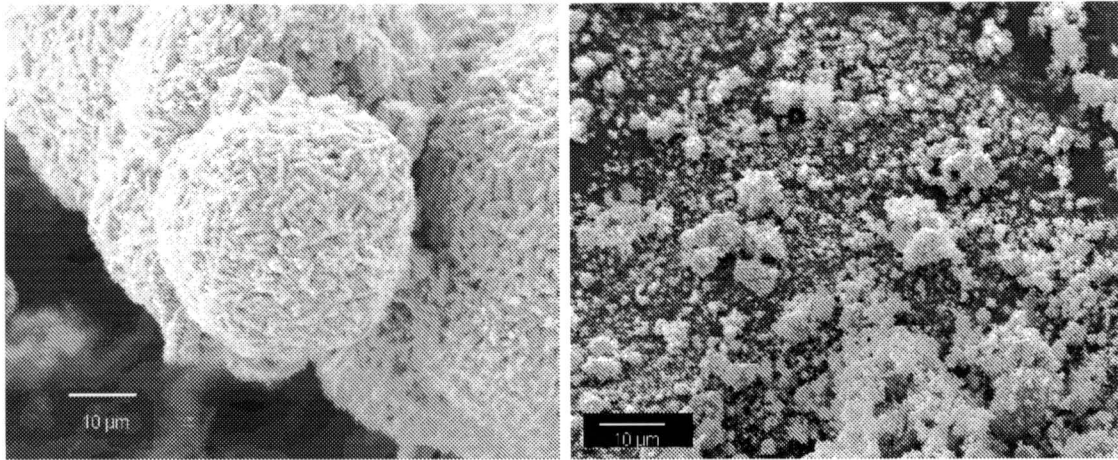


Figura 5.3: Micrografías de barrido (SEM). A la izquierda, la correspondiente a CuO (Cerac) sin tratamiento alguno. A la derecha, CuO y 0.25 mol.% α -Fe₂O₃ luego del molido y recocidos hasta 800 K.

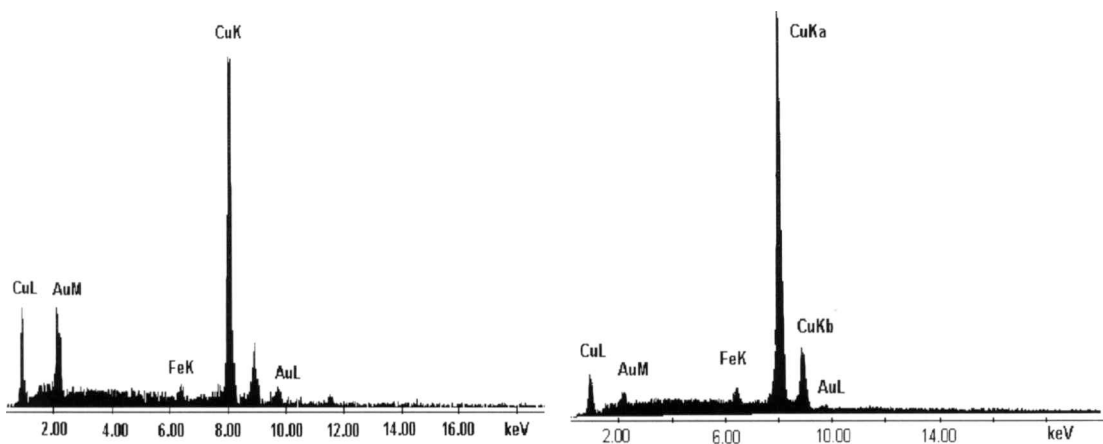


Figura 5.4: Análisis EDAX luego del recocido a 800 K (izquierda) y a 1000 K (derecha).

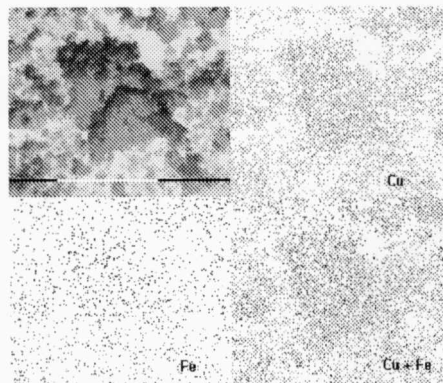


Figura 5.5: Mapeo realizado con el equipo SEM de la muestra luego del recocido a 800 K. La escala corresponde a 10 μm .

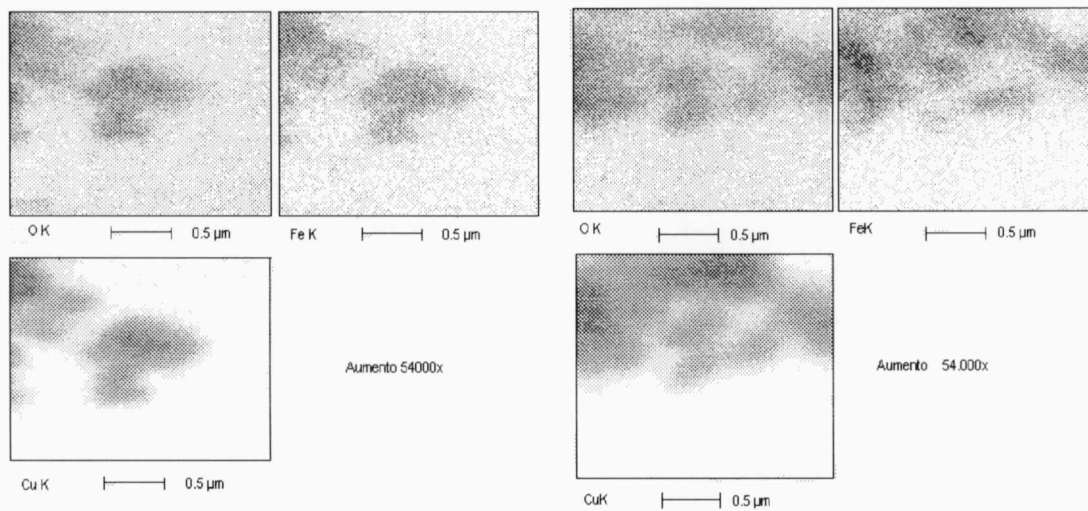


Figura 5.6: Mapeo con CM 200 de los elementos Cu, Fe y O sobre la muestra recocida hasta 800 K (izquierda) y hasta 1000 K (derecha).

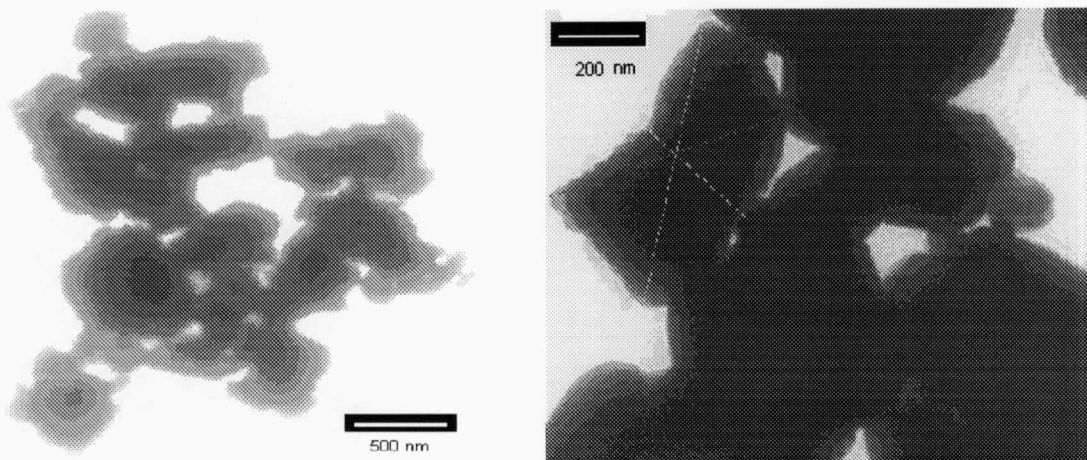


Figura 5.7: Micrografías TEM. A la izquierda, la muestra tratada térmicamente hasta 800 K. A la derecha, luego del tratamiento a 1000 K.

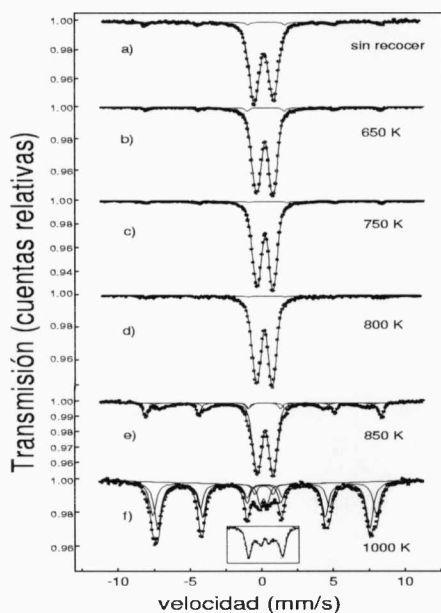


Figura 5.8: Espectros Mössbauer a temperatura ambiente (TA) para la muestra luego de los recocidos indicados. Las líneas sólidas son el resultado de los ajustes. El dibujo inserto en f) es una medida realizada a baja velocidad, luego del último tratamiento térmico a 1000 K.

los cristalitas ($\langle D \rangle_v$) y la tensión pesada promedio $\bar{\epsilon}$ fueron estimados en $\approx 70 \text{ \AA}$ y 1.4×10^2 , respectivamente. A medida que los tratamientos térmicos progresan, el tamaño de los granos crece y las tensiones disminuyen (Fig. 5.2). La evolución del volumen de la celda unidad se muestra en la Fig. 5.2. Luego del recocido a 1000 K, aparecen líneas de CuFe_2O_4 (T) con una celda modificada, esto es, con volumen menor y relación c/a mayor a las informadas en la literatura [82]. Un pico ancho y casi indistinguible aparece en la posición correspondiente a la línea más intensa del Cu metálico o de las fases fcc que constituyen los aceros. A pesar que los espectros tomados a baja velocidad y con alta estadística no muestran señales de aceros, esto podría haberse originado en contaminantes que contienen mayoritariamente Fe natural, por lo que no puede descartarse una pequeña contribución proveniente del desgaste de los elementos utilizados en la molienda.

Según el análisis EDAX, sólo se observa la presencia de Cu y Fe en las muestras. Los picos correspondientes al Au que aparecen, provienen de la película depositada sobre las muestras Fig. 5.4. Las micrografías SEM (Fig. 5.3) se efectuaron sobre CuO sin tratar y luego de moliendas y recocidos a 800 K y 1000 K (esta última no se muestra). Las micrografías TEM para estos casos se muestran en la Figura 5.7. Se observa que las partículas tienen un tamaño superior al estimado por DRX. Sin embargo, mediante difracción de electrones se pudo determinar que cada partícula estaba compuesta por varios cristalitas, que difractaban en direcciones definidas y producían puntos nítidos en la figura de difracción, sin registrarse la presencia de halos amorfos. En micrografías de campo oscuro se pudo identificar las partículas de las cuales provenían los haces distintas direcciones, encontrándose tamaños de los granos del orden de los determinados por DRX. Se observa que estas partículas tienen una tendencia a formar aglomerados en forma de racimos, lo que evidencia que los recocidos han producido un sinterizado que se puede observar en la Fig. 5.7. Los mapas de densidad realizados empleando diferente resolución (con aumentos desde 1600x hasta 54000x, Figs. 5.5–5.6), muestran una distribución uniforme del Fe en la matrix de CuO, para esos aumentos.

En el espectro Mössbauer a TA para la muestra luego de la molienda (sin recocido) se observa un doblete típico de Fe^{3+} , además de un porcentaje bajo de una señal magnética con parámetros hiperfinos correspondientes a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Fig. 5.8). Los valores de los parámetros de la señal magnética cambian a BT, luego que la hematita sufre la transición de Morin. El doblete central a TA fue ajustado suponiendo una distribución, que tiene probabilidad máxima a $\Delta=1.43 \text{ mm/s}$ y un $\bar{\Delta}$ promedio de 1.40 mm/s . Luego de los tratamientos a 650, 750 y 800 K, este máximo se corre hasta $\approx 1.16 \text{ mm/s}$ y las líneas se vuelven más angostas, mientras que el ancho σ de la distribución disminuye (Fig. 5.9). Esto señala que los entornos de Fe se van volviendo más regulares, produciéndose una disminución de defectos a medida que

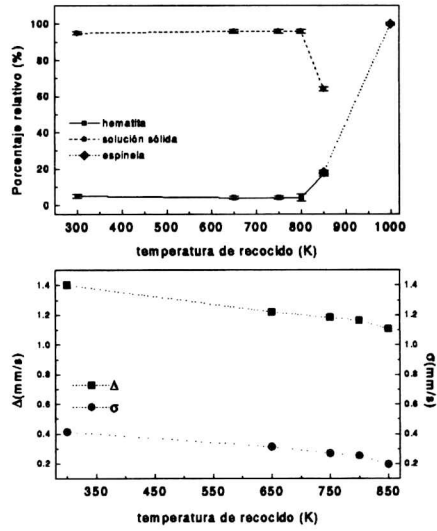


Figura 5.9: Dibujo superior: porcentaje relativo de las fases que contienen Fe en función de la temperatura de recocido T. Dibujo inferior: $d\bar{\Delta}$ y desviación estándar σ de las distribuciones de sitios cuadrupolares supuestas en los ajustes a TA, en función T. Las líneas son para guía de la vista.

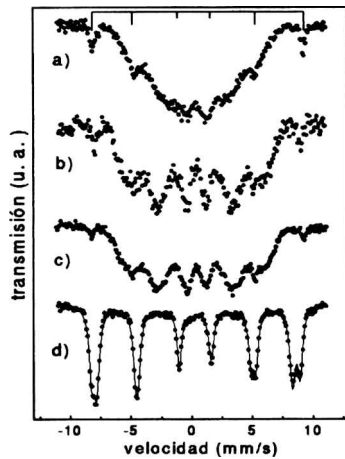


Figura 5.10: Espectros Mössbauer a medidos 15 K. Muestra molida 48 hs sin recocidos (a), luego de los tratamientos térmicos a 750 K (b), 800 K (c) y 1000 K (d). La posición de las líneas de la hematita se señalan en la parte superior.

los calcinados progresan. Dentro del error, la población relativa de hematita que surge de los ajustes permanece en un valor constante de $\approx 5\%$ hasta el recocido a 800 K (Figs. 5.8–5.9).

Luego de los recocidos a 750 y 800 K, los espectros a BT muestran formas de líneas no Lorentzianas que fueron ajustadas suponiendo una distribución de campos hiperfinos estáticos (Figs 5.11 – 5.12). Para las medidas a 15 y 30 K, los ajustes dan un máximo de probabilidad para $B_{hf} \approx 33$ T y un campo promedio de ≈ 28 T. A la muestra recocida hasta 800 K se le tomó un espectro Mössbauer a 4.2 K. En este caso el \bar{B}_{hf} es de 42.6 T y $\delta=0.41$ mm/s, correspondiendo a un estado de alto espín. Solo luego del tratamiento a 850 K se produce un incremento en la población relativa de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, que pasa de 5 a 17 % según se ve por EM. A esta temperatura de recocido aparece a TA una señal magnética con líneas anchas (Fig. 5.8).

Finalmente, cuando la temperatura de recocido más alta es alcanzada (1000 K) desaparece el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, mientras que la nueva componente magnética se transforma en la señal Mössbauer mayoritaria. Además, puede notarse un doblete ancho central que se ajustó suponiendo dos sitios de 0.57 y 1.27 mm/s (Fig. 5.8 f). A la temperatura de medida de 15 K, este doblete desaparece totalmente a expensas del sitio magnético (Fig. 5.10). A esta temperatura la señal magnética puede ser ajustada por sitios, dando por resultado los parámetros de la CuFe_2O_4 (T), fase también detectada por DRX (Fig. 5.1), como ya fue mencionado.

Cabe aclarar que los espectros Mössbauer tomados a BT poseen un pequeño porcentaje de una señal con $\delta=0.04$ mm/s y $\Delta=0.5$ mm/s, que provienen de impurezas de Fe presentes en las ventanas de berilio de las paredes del refrigerador.

5.4 Discusión

Luego de la molienda, en el espectro Mössbauer a TA se destaca la presencia de un doblete muy ancho. Este tipo de señal es común encontrarla en sistemas de óxidos y compuestos de Fe finamente divididos, donde los δ corresponden a iones Fe^{3+} rodeados de oxígeno en sitios octaédricos y Δ varía en el rango $\approx 0.5 - 1.5$ mm/s [55, 84, 85, 86, 87]. Si el ajuste se realiza suponiendo un sitio con líneas de tipo Lorentziana, se obtiene un de $\Delta = 1.2$ mm/s, valor similar a lo publicado por Kündig *et al.*[88] para hematita SPM. De acuerdo a estos autores, existe una correlación entre Δ y el tamaño de la hematita, lo que permitiría estimar en este caso un tamaño de partícula de ≈ 35 Å. Sin embargo, cuando se baja la temperatura de medida no se observa el comportamiento esperado para hematita SPM, en el que el doblete SPM va dando lugar a la señal magnética de las partículas bloqueadas. El sextuplete correspondiente a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ másica, que representa un $\approx 5\%$ de la

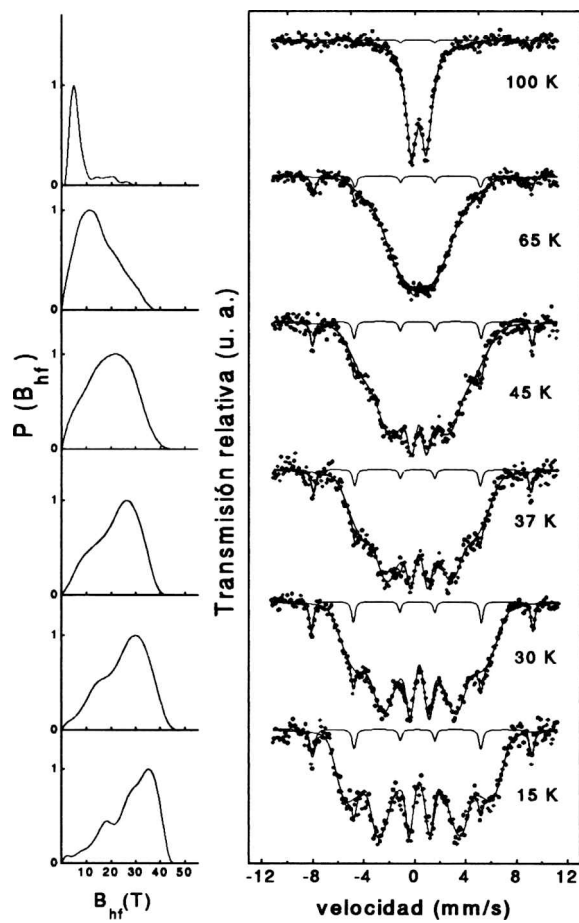


Figura 5.11: Espectros Mössbauer en función de la temperatura luego del recocido a 750 K. A la izquierda se muestran las distribuciones de B_{hf} resultantes para cada temperatura de medida.

población total de las fases que contienen hierro, se encuentra a BT en su estado antiferromagnético, habiendo ya sufrido la transición de Morin. Esto indica que las partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que no reaccionaron tienen un tamaño mayor a 200 Å [44]. Debe notarse además que sus parámetros no cambian con los recocidos, descartando la posibilidad que átomos de Cu se hayan introducido en la estructura de la hematita.

A BT se observa un ensanchamiento de las líneas que podría dar cuenta de un fenómeno de relajación y/o una distribución de sitios (Figs. 5.8, 5.11, 5.12). Es posible entonces, que un ajuste por sitios no represente el problema físico completamente, aunque permite obtener cierta información cuantitativa a través de un campo promedio. Luego de los recocidos a 750 y 800 K, los valores obtenidos a 15 K de campo promedio y más probable (≈ 28 y 33 T respectivamente) no corresponden a la espinela, ya que están bastante lejos de los valores casi de saturación que presenta a esa temperatura (≈ 50 y 53 T para los sitios A y B, respectivamente). Si se tratase de pequeñas partículas de CuFe_2O_4 , la ocurrencia de excitaciones magnéticas colectivas no podrían dar cuenta de tanta reducción en el valor de B_{hf} [67, 66, 65]. Tampoco puede tratarse de CuFeO_2 (delafosita), ya que este compuesto permanece paramagnético hasta los 19 K, y además no se dispuso de atmósfera reductora alguna que pudiese favorecer su formación. Ogale *et al.* [33] midieron a TA una señal con parámetros similares en un trabajo sobre implantación de Fe en CuO, que fue asignada a $\text{Cu}_6\text{Fe}_3\text{O}_7$. Sin embargo, estos autores demostraron que el doblete desaparece cuando la muestra es sometida a recocidos por encima de 773 K.

Luego del recocido 800 K, los parámetros a TA y a 15 K no muestran diferencias apreciables frente a lo estimado para luego del calcinado a 750 K. Esto indica que los entornos de la sonda Fe luego del tratamiento a 750 K, no sufren cambios significativos como consecuencia de la adición de un tratamiento de 40 h a una temperatura 50 K más alta. Pero a través de los cambios que se observan por DRX en las dimensiones de celda, tensiones y tamaño de granos, puede afirmarse que las partículas de CuO van incrementando o recuperando su cristalinidad a medida que progresan los calcinados (Figs. 5.1, 5.2). Donde la sonda hiperfina sí es capaz de notar una marcada diferencia es en el comienzo del ensanchamiento de las líneas del espectro. Este ensanchamiento, relacionado a una manifestación de un cierto orden magnético, comienza a temperaturas cada vez más altas a medida que los recocidos progresan (Figs. 5.11 y 5.12). Por lo tanto, a pesar que el entorno del Fe no cambia con el tratamiento a 800 K, los átomos de Fe están alojados dentro de una fase que está incrementando su cristalinidad por disminución de defectos y/o por crecimiento de grano.

Recientemente Jiang *et al.* [77, 78, 79, 80] demostraron que a través de moliendas mecánicas de alta energía es posible extender el rango de solubilidad de sistemas de óxidos prácticamente inmiscibles. Se han obtenido por este medio soluciones sólidas

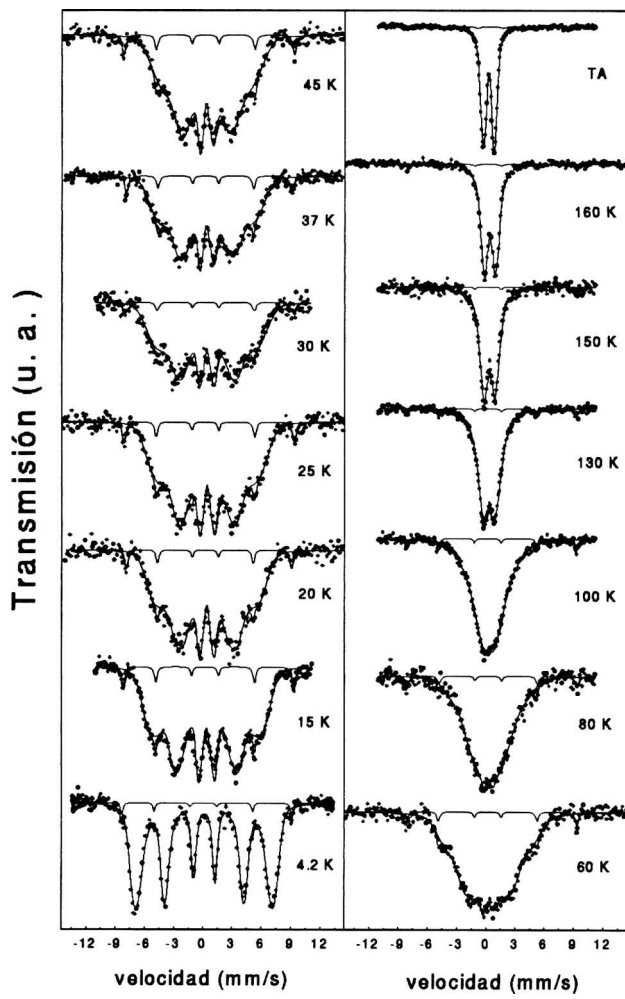


Figura 5.12: Espectros Mössbauer en función de la temperatura luego del recocido a 800 K.

de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y SnO_2 , como así también se ha logrado la incorporación de Fe en matrices no magnéticas de SiO_2 y Al_2O_3 . Como en el caso del CuO se está frente a un sistema magnético, si existiese alguna interacción entre los momentos asociados al Fe^{3+} y la matriz de CuO , los espectros deberían portar el régimen magnético de la matriz, además de la relajación de los momentos del ión Fe. La tenorita pura se ordena antiferromagnéticamente a $T_N \approx 230$ K [14], mientras que en el presente caso, el ordenamiento magnético comienza a manifestarse a ≈ 150 K, luego del recocido a 800 K.

Considerando los argumentos anteriores, se sugiere que como consecuencia de la molienda se ha formado una solución sólida diluída de $\text{Cu}(\text{Fe})\text{O}$ en la cual el Fe está sensando el comportamiento magnético de la matriz de CuO . La distribución ancha tanto de Δ como de B_{hf} , está indicando que el Fe posee diferentes entornos locales, como ser: Fe en sitios sustitucionales y/o intersticiales dentro de la red de CuO , o bien Fe en CuO pobremente cristalino e inmerso en partículas de diferentes tamaños. Cabe la posibilidad que esté incluído un efecto de partículas pequeñas, particularmente hasta el tratamiento a 750 K; en cuyo caso, debido a que las partículas no están aisladas (como se observa de las micrografías y la difracción de electrones) y a que el CuO es antiferromagnético a $T < T_N$ –por lo que no se espera que existan interacciones dipolares– el mecanismo de interacción tendría origen en el intercambio entre átomos en la superficie de los granos, que se conoce con el nombre de superferromagnetismo [68]. No obstante, debido a la complejidad de los procesos físicos involucrados, no es posible establecer una conclusión definitiva en ese sentido con los resultados hasta aquí presentados.

Luego del tratamiento a 850 K, comienza a aparecer una señal magnética bastante ancha y que corresponde a la CuFe_2O_4 . La espinela se vuelve la fase de Fe mayoritaria luego del último recocido realizado a 1000 K (Figs. 5.8–5.10). Debe notarse que los campos de ≈ 46 y 48.5 T a TA son menores que los conocidos para la espinela de Fe–Cu, reducción causada por la existencia excitaciones magnéticas colectivas que sufren las pequeñas partículas de CuFe_2O_4 formadas. El valor de δ del doblete remanente a TA que coexiste con la señal de espinela luego del calcinado a 1000 K, es diferente a los estimados para la señal cuadrupolar presente a TA hasta el recocido a 850 K. Más aún, este doblete desaparece a 15 K, lo que brinda evidencia de que corresponde a CuFe_2O_4 en estado SPM.

El hecho que no ocurran transformaciones de fase hasta la temperatura de recocido de 850 K, indica que la solución sólida de $\text{Cu}(\text{Fe})\text{O}$ formada por la molienda tiene un rango definido de estabilidad. Una vez superado éste los átomos de Fe se mueven de su posición y contribuyen simultáneamente a la formación de CuFe_2O_4 y al crecimiento de la población de hematita. Un resultado análogo fue obtenido por Kosmac *et al.* [76], donde partiendo de una solución sólida de $(\text{Fe}, \text{Zn})\text{O}$ al calcinar

se obtiene espinela $ZnFe_2O_4$ y pequeñas cantidades de $\alpha-Fe_2O_3$. Similarmente, en el trabajo de Masterov *et al.* [31], la solución sólida $Cu_{1-x}Fe_xO$ formada por coprecipitación de sulfatos, es inestable a 1120 K, observándose a esa temperatura una precipitación de fases que contienen hierro. Finalmente, en el presente caso, a la temperatura de recocido de 1000 K la energía térmica es suficiente para que todo el Fe forme la espinela y, al mismo tiempo, las tensiones sean liberadas y la celda de CuO recupere su volumen másico.

5.5 Conclusiones

Por intermedio de la molienda mecánica prolongada sobre el sistema de óxidos CuO y 0.25 mol. % $\alpha-Fe_2O_3$ se obtuvo una solución sólida de $Cu_{0.995}Fe_{0.005}O$, en la que el hierro se encuentra sensando el comportamiento magnético de la tenorita. Recocidos térmicos acumulativos provocan el crecimiento de las partículas, la disminución de tensiones y el incremento de la temperatura a la que comienza a manifestarse un orden magnético. Luego del tratamiento a 800 K, el campo hiperfino medido a 4.2 K es de 42.6 T y corresponde al Fe^{3+} en un estado de alto espín. Para recocidos posteriores, los átomos de hierro precipitan contribuyendo al crecimiento de la población de hematita y a la formación de espinela. Finalmente, el recocido a la temperatura más alta lleva al sistema al equilibrio, donde todo el hierro forma parte de la espinela inmersa en la matriz de tenorita.

Capítulo 6

Semidesorden magnético en la solución sólida $\text{Cu}_{0.995}\text{Fe}_{0.005}\text{O}$

6.1 Introducción

En el capítulo anterior, a pesar de que se encontró que mediante el molido mecánico de CuO y 0.25 mol.% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se forma una solución sólida metaestable $\text{Cu}(\text{Fe})\text{O}$, quedaron varias cuestiones pendientes. Estas cuestiones están referidas, por ejemplo, a una discusión más detallada de cómo el Fe se encuentra sensando el ordenamiento magnético en la red de tenorita, cuál es la temperatura a la que comienza ese ordenamiento, cómo influyen el tamaño de partícula y la presencia de la impureza en el régimen magnético de la matriz y cómo puede explicarse la relajación de los espectros Mössbauer a bajas temperaturas, entre otros. Para avanzar sobre estas cuestiones en este capítulo se desarrolla un análisis los espectros en función de la temperatura, y se incorporan medidas de absorción de rayos x (EXAFS) y magnetización. El estudio estará centrado sobre la muestra recocida hasta 800 K, que es la que posee el mayor tamaño de grano, está sujeta a menores tensiones y la solución sólida está presente en mayor porcentaje, antes que tratamientos térmicos posteriores conduzcan a la precipitación del hierro formando $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y CuFe_2O_4 .

6.2 Parte experimental

Las medidas de EM sobre la muestra resultante de la molienda de CuO y 0.25 mol.% de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, recocida hasta 800 K, se mostraron en el el Cap. 5 (Fig. 5.12). Con el objeto de determinar la temperatura a la cual se empieza a manifestar el ordenamiento magnético, se registró el número de cuentas por unidad de tiempo en

en el canal de velocidad cero N_{v0} , en función de la temperatura. Para ello se utilizó un escalímetro (Ortec), con el que se tomaron las cuentas que se producían en un lapso de 5 minutos, con el servoamplificador desconectado.

La medida de absorción de rayos x (EXAFS) se realizó para el umbral del Fe. Debido a la pequeña cantidad del mismo en la muestra, fue preciso trabajar en modo de detección de fluorescencia, utilizando un monocromador Si331. Con el objeto de hacer una comparación con la medida de la solución sólida, se realizaron también medidas de transmisión sobre el Fe metálico y α -Fe₂O₃. Se trabajó en el rango de energías de 7000 a 8100 eV, en pasos de 2 eV, de 2 s de duración por paso. También se hicieron medidas en la proximidades del umbral de Fe (XANES) sobre la muestra, α -Fe₂O₃ y Fe metálico, en los rangos 7090–7200, 7090–7240, 7090–7150 eV, respectivamente.

La magnetización se midió en el rango de 5 a 300 K, utilizando un SQUID (Superconductor Quantum Interference Device), bajo un campo de 50 G. Se efectuaron dos tipos de medidas: en una de ellas se enfrió la muestra hasta 5 K bajo la aplicación del campo (FC) y luego se comenzó a medir subiendo la temperatura, mientras que en la otra medida la muestra fue enfriada hasta 5 K sin campo aplicado (ZFC). Se midió también la magnetización del CuO puro (Cerac 99.999 %).

6.3 Resultados

Las medidas de los coeficientes de absorción (μ) (EXAFS) y del umbral (XANES) en el borde de Fe para la muestra de (Cu,Fe)O y α -Fe₂O₃, se muestran en la Fig. 6.1. De la comparación de los umbrales, se pudo establecer que los espectros de α -Fe₂O₃ y Cu_{0.995}Fe_{0.005}O son semejantes, y difieren del registrado para el Fe metálico (no se muestra la figura). Esto proviene de que el óxido y el metal difieren tanto en la estructura atómica, como en el tipo de hibridización del Fe con sus vecinos O y Fe, respectivamente. La parte oscilatoria (Fig.6.3) fue obtenida luego de la sustracción de la parte antes del umbral y del término de absorción atómica μ_0 , este último mediante un polinomio de grado 5. Las transformadas de Fourier (T.F., Fig. 6.3) fueron calculadas sobre $k^3\chi(k)$, donde $\chi(k) = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0}$. De esta última se observa que el pico correspondiente a los primeros vecinos del hierro en la muestra, mientras que los segundos y siguientes vecinos tienen una contribución muy reducida. Analizando en detalle el pico correspondiente a los vecinos más próximos en la T. F. (R), es posible establecer que esa contribución se debe a átomos livianos del tipo y coordinación que se tienen para el Fe en la hematita. Estos átomos de oxígeno se encuentran ubicados a una distancia entre 1.92 y 1.93 Å del hierro.

De la medida Mössbauer se desprende que el hierro se encuentra formando en

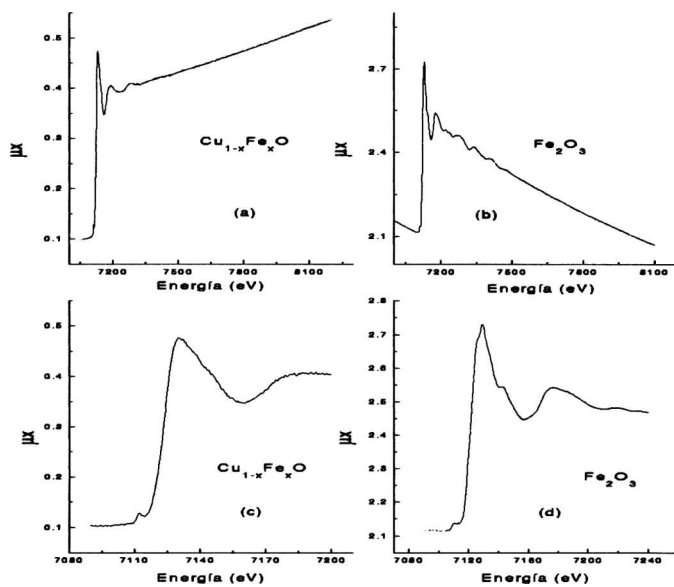


Figura 6.1: Coeficiente de absorción correspondiente al umbral de hierro (a) y (b) EXAFS; en el borde cercano XANES (c) y (d) para la solución sólida y la hematita, respectivamente.

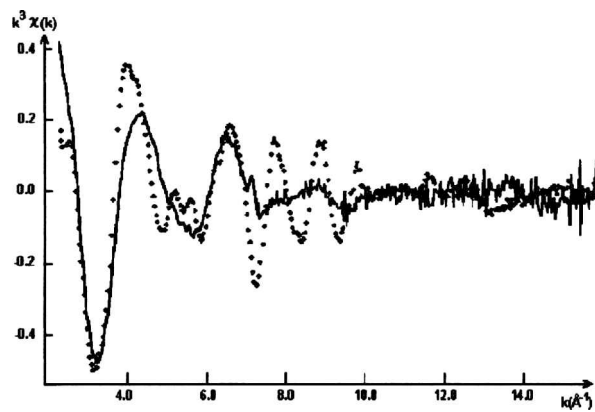


Figura 6.2: Espectros EXAFS correspondientes al borde de absorción del Fe, de la solución sólida (línea llena) y de la hematita (línea a trazos)

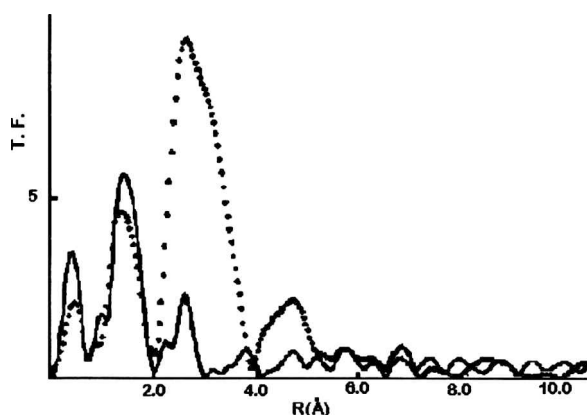


Figura 6.3: Transformada de Fourier (T. F.) de los espectros EXAFS, para la solución sólida (línea llena) y de la hematita (línea a trazos)

mayor proporción una solución sólida $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$, aunque un pequeño porcentaje de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\approx 5\%$) no ha reaccionado (Fig.5.8). Al reducir la temperatura de medida, el doblete ancho que se observa a TA va paulatinamente dando lugar a una señal magnética (Fig.5.12). El orden magnético comienza a manifestarse dentro del rango 160–150 K, ya que es donde empieza a notarse un ensanchamiento de líneas. El registro de $N_{\nu 0}$ (que es proporcional a la intensidad transmitida) en función de la temperatura permite una estimación de la temperatura de transición (T_t). Esto es porque el área del espectro es poco sensible a los cambios de temperatura (si es que no hay transiciones estructurales); por lo tanto, al ocurrir una transición magnética que conlleva la aparición de un sextuplete o el ensanchamiento de las líneas paramagnéticas, la profundidad a bajas velocidades debe caer, por lo que $N_{\nu 0}$ se incrementa. Ese cambio de comportamiento se da a $T_t=150 \pm 5$ K, prolongándose dicho cambio a lo largo de un amplio rango de temperaturas.

Los espectros en función de la temperatura (Fig. 5.12) han sido ajustados mediante una distribución estática de campos hiperfinos B_{hf} en la totalidad del rango de temperaturas. Las probabilidades $P(B_{\text{hf}})$ resultantes de los ajustes se muestran en la Fig. 6.4. No obstante, para $T > 80$ las distribuciones podrían corresponder mayoritariamente a la presencia del doblete paramagnético (aunque no se puede descartar que esté incluida una componente magnética a campos $B_{\text{hf}} \leq 10$ T), pero fue realizado de esta manera al no poder hacer una distinción clara entre la parte magnética y la paramagnética. En la Fig. 6.7 se muestran los campos promedio y las desviaciones estándar (σ) de las distribuciones para $T < 80$ K, donde la contri-

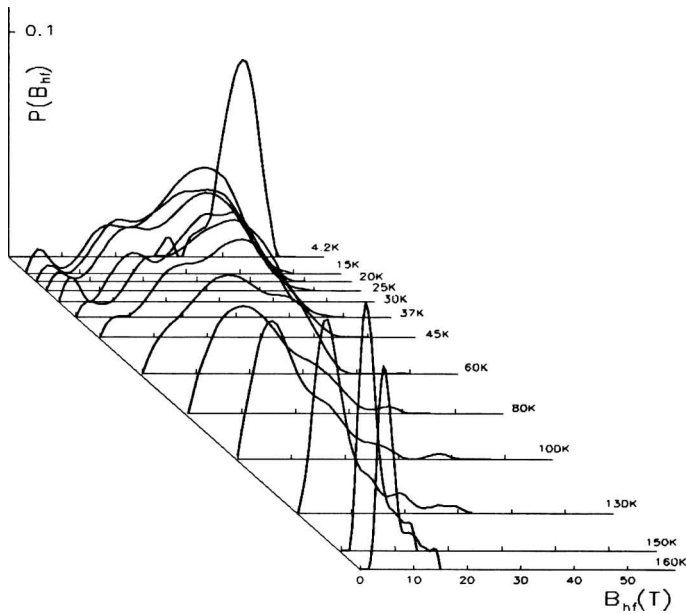


Figura 6.4: Distribución de B_{hf} correspondiente a los ajustes de los espectros de la muestra recocida hasta 800 K, bajo la suposición de un sitio magnético a lo largo del rango total de temperatura.

bución del doblete es prácticamente despreciable y donde se ha tomado a T_t como temperatura de orden.

Las medidas de magnetización (M) ZFC y FC para la solución sólida y la muestra de CuO másico puro, se muestran en la Fig 6.5. Todos los resultados han sido normalizados por la masa de muestra.

6.4 Discusión

La T_t resultante a partir de la evaluación de N_{v0} , cae dentro del rango de temperaturas de orden estimadas en otros trabajos de dopajes de Fe en CuO. En efecto, Sohma y Kawaguchi[32] en un trabajo sobre películas delgadas de CuO dopadas con 2 at.% de Fe, mencionan que la temperatura de orden se encuentra entre 180 y 150 K. Masterov *et al.*[31] observaron a 150 K un ensanchamiento de líneas no Lorentzianas para un contenido de Fe del 0.6 at.%, en un dopaje logrado por coprecipitación de sulfatos de Fe y Cu. Estos mismos autores encuentran que la transición se corre hacia temperaturas más bajas para mayores concentraciones de hierro. También Shah y Gupta [29] mencionan una temperatura de Néel de 150

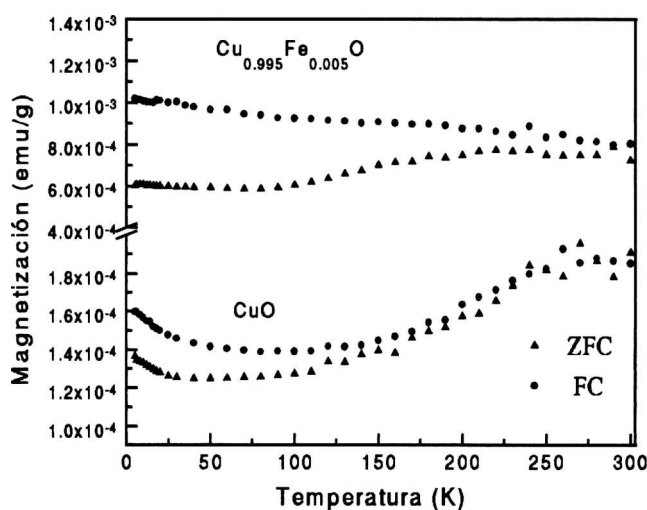


Figura 6.5: Medidas de magnetización ZFC y FC, realizadas bajo un campo de 50 G sobre la solución sólida y CuO puro.

K para sus muestras de CuO dopadas al 0.5 at.%. Estos últimos atribuyen la disminución de T_N respecto a la observada para el CuO puro (230 K), a la presencia de iones Fe^{3+} interrumpiendo los caminos antiferromagnéticos $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Cu}^{2+}$. En ninguno de estos trabajos se realizó una determinación precisa de la temperatura de orden, aunque se observó que la transición magnética abarcaba un amplio rango de temperaturas. Esto último también se observa en el presente caso, en el que el Fe en la solución sólida está dando cuenta de una transición de las denominadas blandas.

Para $T \leq 80$ K las distribuciones son muy anchas, como se aprecia directamente de los espectros y de los valores de las desviaciones σ de las distribuciones. Entre ≈ 37 y 15 K no se producen cambios apreciables, ni en el campo promedio ni en el ancho de la distribución. Sin embargo, la medida a 4.2 K muestra un incremento apreciable en B_{hf} , además de un ancho de distribución más estrecho, en comparación con los obtenidos hasta 15 K (Figs. 6.4–6.7).

Este tipo de cambio en la razón de incremento de B_{hf} a medida que se reduce la temperatura es típico de los llamados sistemas magnéticos semidesordenados [38, 58, 61] o semi-vidrios de espín [37]. El valor casi constante de σ entre 80 y 15 K, sumado a la drástica reducción que se registra a 4.2 K, indica que una segunda transición tiene lugar a una temperatura T_F tal que $4.2\text{K} < T_F < 15\text{K}$.

El modelo de estados de inclinación local de espines (EIL) permite explicar la

ocurrencia de este fenómeno, en el que una distribución de B_{hf} con un ancho pronunciado y mantenido constante con la temperatura, lleva a la extrapolación de un campo de saturación mucho menor que el esperado para un Fe^{3+} , pero que a una temperatura más baja colapsa a una distribución más angosta y centrada en valores típicos de $B_{\text{hf}}(0)$ para este ión. Estos EIL aparecen por sustitución de átomos magnéticos por otros no magnéticos o magnéticos de distinta especie, en sistemas de dos subredes (en no conductores); o bien por la presencia de impurezas magnéticas intersticiales en antiferromagnetos, tal como ha sido predicho por Villain [37] y observado en compuestos sustituidos [38, 58]. Como se describió en el capítulo 3, el sistema presenta, en ausencia de impurezas, un orden magnético de largo alcance, con sus espines alineados según el eje de fácil magnetización z (suponiendo un sistema de espines colineales). La inclusión de una impureza magnética o diamagnética lleva a un cambio en el balance de las interacciones que ya estaban compitiendo en el sistema puro, o bien puede ser un fenómeno de frustración inducido por la impureza, que ocasiona una inclinación de espines (Fig. 3.2). Según z se mantiene un aparente orden de largo alcance, mientras que las componentes transversales rotan libremente promediando a cero dentro de la ventana temporal del experimento ($\approx 10^{-8}$ s para EM). Si existe una cierta concentración de EIL se establece una interacción entre ellos, de manera que a temperaturas lo suficientemente bajas, el espín total se recupera, aunque queda inclinado respecto a z según direcciones aleatorias.

La existencia de frustración (interacciones no satisfechas) es una condición necesaria para la aparición de los EIL. En el caso del CuO , varios autores han hecho mención de la posibilidad de frustración magnética como resultado de su estructura magnética y topológica [4, 8, 10, 12]. En efecto, en la estructura de la tenorita los paralelogramos CuO_4 adyacentes forman cintas que la atraviesan según las direcciones $[110]$ y $[\bar{1}10]$. El superintercambio más fuerte ocurre entre cintas adyacentes, según cadenas en zig-zag a lo largo de la dirección $[10\bar{1}]$, en la que los cobres se encuentran igualmente espaciados (3.74 \AA) y cuyo ángulo de enlace $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Cu}^{2+}$ más se aproxima a 180° . Dentro de la fase AF-conmensurable, los Cu que forman esas cadenas se encuentran alineados antiferromagnéticamente entre sí. Sin embargo, la interacción con los vecinos más próximos (a 3.19 \AA) que son los cobres que forman las cadenas en la dirección $[101]$ y cuyo ángulo de enlace es 108.9° , es de tipo ferromagnética (Fig. 6.6). Por lo tanto, de los 4 Cu que coordinan a cada O, 3 tienen sus momentos alineados paralelamente y el restante es antiparalelo a éstos. Asumiendo que estas dos interacciones según $[10\bar{1}]$ y $[101]$ son las que predominan, tal arreglo conduce a la frustración de las interacciones magnéticas entre átomos Cu vecinos próximos en las cintas [4, 40].

Kondo *et al.*[12], en un trabajo de magnetismo a altos campos magnéticos sobre el CuO , señalaron la posible ocurrencia de una pequeña inclinación de los espines

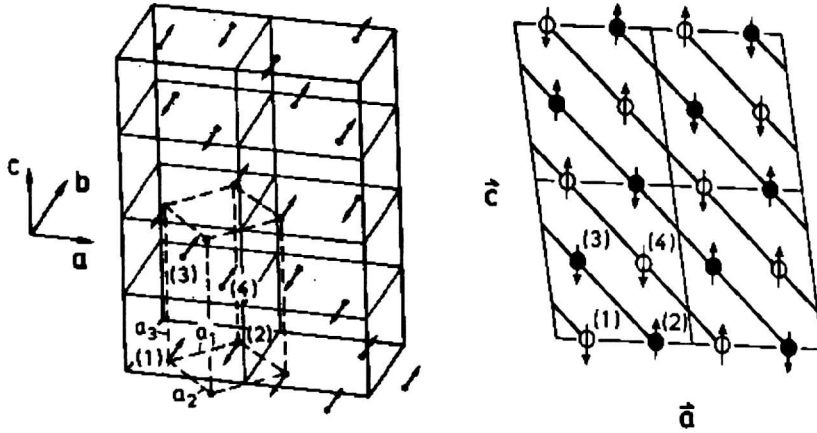


Figura 6.6: A la izquierda, estructura magnética según Refs.[14, 4]. La celda primitiva se señala con líneas a trazos. A la derecha, posiciones de los Cu proyectadas sobre el plano (010) , $b = \frac{3}{4}$ círculos llenos; $b = \frac{1}{4}$ círculos vacíos. La dirección de los espines indica la orientación paralela o antiparalela al eje b .

S_{Cu} como consecuencia de la frustración originada en la competencia de interacciones según las direcciones $[110]$ y $[1\bar{1}0]$. Muraleedharan *et al.*[6] consideraron la presencia de estructuras de espines inclinados locales, del tipo característico de los sistemas desordenados. Estas estructuras fueron asociadas a iones Cu^{2+} aislados que aparecen por ruptura de los enlaces AF debido a las vacancias de oxígeno generadas por tratamientos térmicos y posterior enfriado rápido de la muestra. Los iones magnéticos próximos a los defectos establecerían una interacción AF con sus vecinos, pero de diferente magnitud que si estuviesen presentes los O mediadores. Ello conduce a un ordenamiento de estos iones Cu^{2+} con propiedades de vidrio, que explicaría la histéresis magnética que observaron a $T \ll T_N$. El comportamiento de la susceptibilidad a bajas temperaturas (que toma un valor no nulo en la dirección del eje de fácil magnetización b), ha sido asignado a una inclinación de espín de los iones Cu^{2+} [8, 9, 11]. Cabe agregar que el hecho de que el CuO presente magnetismo de baja dimensionalidad, favorecería la aparición de EIL, ya que en caso de sistemas 3D el mayor número de vecinos magnéticos tenderían a alinear los espines en su dirección normal, según su eje de fácil magnetización.

Estados de semidesorden magnético han sido mencionados en varios trabajos realizados sobre $YB_2Cu_3O_{6+x}$ y La_2CuO_{4+x} [92], cupratos que son frecuentemen-

te citados en trabajos sobre CuO por presentar propiedades magnéticas similares [40, 7]. En estos compuestos los huecos localizados generan una interacción de intercambio ferromagnética local entre los iones de Cu, que en ausencia de estos huecos se ordenan antiferromagnéticamente. Esto genera un estado de frustración que conduce a un comportamiento de tipo vidrio de espín.

Es posible entonces, que el hierro en la solución sólida esté dando cuenta del efecto de frustración existente en la tenorita, o bien sea un estado creado por la presencia de la impureza misma. En el modelo de Villain [37] se establece que un número reducido de impurezas sustitucionales o intersticiales puede transformar un estado fundamental colineal en uno de inclinación local. Este hecho ha sido mencionado como el origen de comportamientos de tipo vidrio de espín con un congelamiento aleatorio de espines de Fe que ocurre en $\text{YBa}_2\text{Cu}_{0.88}\text{Fe}_{0.12}\text{O}_{6.5}$ según estudios mediante experimentos de difracción de neutrones y EM [91].

Existe otro modelo que se utiliza para describir propiedades de los sistemas semidesordenados, que consiste en suponer aglomerados magnéticamente aislados que coexisten con la matriz ordenada [38]. La presencia de impurezas o vacancias interrumpen los caminos de superintercambio y aíslan pequeños grupos acoplados magnéticamente. En el presente caso, la concentración de hierro es muy reducida, por lo que es poco probable que puedan dar lugar a la formación de estos grupos. No obstante, el modelo no puede ser totalmente descartado ya que la presencia de vacancias ha sido propuesta por Viglin *et al.*[21] en CuO y por Bocquet *et al.*[84] para goethita $\alpha\text{-FeOOH}$ como responsables del aislamiento de aglomerados, por ruptura de los enlaces AF. En el caso de la tenorita, en diversos trabajos se ha mencionado que tanto vacancias de oxígenos [6, 11, 21, 40], como catiónicas [5, 20, 41] están presentes como defectos naturales, mientras que Masterov *et al.*[31] asociaron la existencia de vacancias catiónicas en CuO debido a la presencia del Fe^{3+} como dopante.

Es plausible suponer que la (o las) integrales de intercambio J_{FeCu} (en realidad de superintercambio, porque según los resultados EXAFS, como el Fe está rodeado de oxígeno los iones O^{-2} hacen las veces de mediadores), van a ser diferentes a las J_{CuCu} , estas últimas responsables del ordenamiento magnético en CuO. A partir de la teoría de campo medio formulada por Jaccarino *et al.*[51], y en el sentido supuesto por Barcs *et al.*[27], en cuanto a proponer que a causa de la baja dilución del dopante en la matriz de CuO, el campo medio que *sienten* los momentos de hierro está gobernado por la magnetización M de la matriz, que puede expresarse como:

$$M(T) = M(0)\mathcal{B}_S(y) \quad (6.1)$$

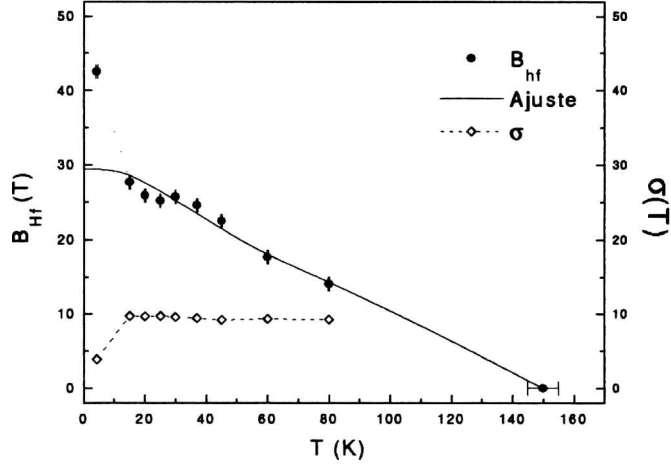


Figura 6.7: Campo hiperfino promedio B_{hf} y ancho de la distribución σ versus temperatura en el rango 4.2–80 K. La línea sólida es el ajuste obtenido según el modelo de campo medio de Ref. [51]. Las líneas de punto son de guía.

Donde:

$$M(0) = NgS\mu_B; \quad (6.2)$$

$$y = \frac{gS\mu_B\gamma M(T)}{k_B T} \quad (6.3)$$

con N número de iones magnéticos de espín S , μ_B es el magnetón de Bohr, g el factor giromagnético, \mathcal{B}_S es la función de Brillouin para un espín S , $\gamma M(T)$ es el campo molecular sobre los iones Cu^{2+} . Similarmente, para los iones Fe^{3+} con espín S'

$$M'(T) = M'(0)\mathcal{B}_{S'}(y') \quad (6.4)$$

Donde,

$$M'(0) = N'g'S'\mu_B; \quad (6.5)$$

$$y' = \frac{g'S'\mu_B\gamma' M(T)}{k_B T} \quad (6.6)$$

Bajo la suposición ya enunciada, el campo molecular sobre los hierros está dada por $\gamma' M(T)$, donde $M(T)$ es la magnetización de la matriz, se tiene que:

$$y' = \frac{yS'z}{S}; \quad z = g'\gamma'/g\gamma \quad (6.7)$$

Dado que se trata de Fe^{3+} ($3d^5$), despreciando contribuciones provenientes de campos supertransferidos, el campo hiperfino está determinado fundamentalmente por el término de contacto. En tal caso, $M(T)$ y B_{hf} son proporcionales, por lo que:

$$B_{\text{hf}}(T) = B_0 \mathcal{B}_{S'}(y'). \quad (6.8)$$

De los valores de B_{hf} promedio obtenidos para las distintas temperaturas de medida y tomando $B_{\text{hf}}(150 \text{ K})=0$, $S = 1/2$ y $S' = 5/2$, el ajuste efectuado dentro del rango 15–150 K más satisfactorio se alcanza para $B_0 = 29.5 \pm 0.9 \text{ T}$ y $z = 0.13 \pm 0.01$ (Fig. 6.7). Bajo la suposición de que g y g' son similares, el valor de z obtenido indicaría que el hierro está débilmente conectado, en comparación con la interacción que opera entre los Cu^{2+} y que conduce al ordenamiento AF de la matriz. Ello puede provenir de un valor de J_{FeCu} bajo, o bien ser el resultado de una competencia entre interacciones. El valor obtenido para B_0 (que representaría una especie de campo de saturación para el ordenamiento de la componente longitudinal), conjuntamente al valor de $B_{\text{hf}}(4.2 \text{ K})$ permite hacer una estimación un tanto grosera del ángulo de inclinación de los espines de $\theta \simeq 47^\circ$.

El congelamiento de los espines ocurre a alguna temperatura entre 4.2 y 15 K. El valor del B_{hf} promedio de 42.6 T medido a 4.2 K corresponde a Fe^{3+} en un estado de alto espín $S' = 5/2$. Este valor concuerda con el obtenido para el sitio del Fe en películas delgadas de CuO [32]. Es sabido que el CuO presenta baja dimensionalidad magnética [8, 18, 19], por lo que se prevé que el B_{hf} de saturación esté reducido respecto al del Fe^{3+} en entorno octaédrico ($\approx 11 \text{ T}$ por espín desapareado). Por otra parte, las líneas anchas indican que la sonda tiene distintos entornos dentro de la red de CuO, aunque puede existir una distribución de sitios causada por la baja cristalinidad, donde distribuciones de tamaños de cristalitas conducen a una distribución de B_{hf} por efecto de excitaciones magnéticas colectivas.

Según los resultados EXAFS, el Fe se encuentra rodeado por primeros vecinos oxígeno, con coordinación de tipo octaédrica similar a la que tiene en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Se observa que la contribución de siguientes vecinos es muy baja (Fig.6.3). Esto puede provenir de desorden/defectos en el entorno del sitio ocupado por el hierro en el CuO, o bien dar cuenta de la pobre cristalinidad de la muestra (en esto último están contemplados defectos y partículas pequeñas como consecuencia del molido). Los defectos pueden ser, o bien intrínsecos del óxido (vacancias); o producto de la presencia del dopante. En este último caso, dado el desbalance de carga ocasionado

por estar el hierro en un estado de oxidación mayor que el que tienen los Cu^{2+} , el Fe *atrapa* oxígeno adicional, transformándose la coordinación cuadrada plana de los cationes en el CuO, a una disposición de tipo octaédrica en torno de la sonda. Esta transformación de los poliedros de coordinación como consecuencia del dopante ha sido anteriormente observada en los cupratos $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ y $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ dopados con Fe, en los que la coordinación local característica del Fe es la octaédrica [93]. En el caso que la muestra esté conformada por nanopartículas, los átomos en superficie que no se encuentran totalmente coordinados, pueden llevar también a una reducción en la contribución de los segundos y siguientes vecinos.

A partir del máximo valor de la magnetización obtenido en el caso FC, se puede estimar un momento magnético efectivo de $\approx 10^{-5} \mu_B$ por molécula de $\text{Cu}_{0.995}\text{Fe}_{0.005}\text{O}$. Este bajo valor indica que la fase formada no tiene un comportamiento ferro o ferromagnético, en los que sería de esperar un momento mucho mayor (para la espinela tetragonal se observa un $1.3 \mu_B$ por molécula CuFe_2O_4 , mientras que se duplica para la fase cúbica). En el caso que la matriz se encontrara ordenada antiferromagnéticamente, los iones de Cu no contribuirían, por lo que el momento magnético provendría únicamente del hierro, con un espín efectivo $gS_{\text{Fe}} \approx 10^{-3} \mu_B$.

La magnetización M sufre un incremento respecto de lo medido para CuO puro. Cabe mencionar que si bien esto puede deberse a la contribución del hierro, también se ha observado un aumento de la magnetización cuando se generan vacancias en el CuO, ya sea por tratamientos térmicos [6] o por almacenamiento de la muestra en atmósfera de helio [11]. En estos casos, las vacancias de oxígeno conducen a que los momentos magnéticos de los Cu^{2+} *suelos* se desvíen de la magnetización de la subred, generando un momento neto.

La irreversibilidad en la M (diferencia entre las medidas FC y ZFC) que se observa desde temperatura ambiente en la muestra dopada, es similar a la que presentan los sistemas desordenados. En esos casos, el valor de la magnetización FC se considera como el estado de equilibrio si la muestra se enfría bajo la aplicación del campo desde $T \gg T_N$, por lo que no es de esperar que ocurran efectos temporales, que sí se producen en la medida ZFC. En el presente caso, es posible que la irreversibilidad tenga que ver con las correlaciones de corto alcance existentes entre los espines de los iones Cu, aunque sería necesario realizar medidas complementarias para poder discernir tal comportamiento.

Como la segunda transición, relacionada con el congelamiento de la componente transversal en el modelo de los EIL, es una propiedad local concerniente al campo en el sitio del Fe, no es de esperar que se manifieste a través de una medida global, como lo es la de magnetización. No obstante, el congelamiento de los espines a la T_F según direcciones aleatoriamente apartadas de la de fácil magnetización, debería dar lugar a un comportamiento de tipo vidrio de espín, en el que la magnetización

tiende a cero para $T < T_F$.

Como se mencionó en el capítulo anterior, en cuanto a considerar que los espectros Mössbauer en función de la temperatura estuviesen reflejando un comportamiento de pequeñas partículas, éste no puede provenir de un superparamagnetismo (SPM) clásico. Esto es, suponiendo que el hierro hubiera formado en su totalidad una fase segregada de la matriz, las partículas de esa fase estarían lo suficientemente aisladas unas de otras, como para que pudiera esperarse la coexistencia dentro de un cierto rango de temperaturas, de un doblete SPM y una señal magnética proveniente de las partículas ya bloqueadas; esto no se observa en el presente caso.

Según lo observado a través de microscopía electrónica, cada partícula distinguible está compuesta por varios cristalitos, y en algunos casos, además, éstas forman aglomerados. Por lo tanto, el efecto de partículas pequeñas que podría darse es el de una interacción de intercambio entre átomos ubicados en la superficie de estas partículas (superferromagnetismo SFM). Si bien puede haber alguna contribución a la relajación de los espectros Mössbauer por SFM, el crecimiento suave del B_{hf} en torno a T_t , difiere de lo observado comúnmente en estos casos [68].

Del valor del campo de anisotropía del CuO $B_A \approx 0.1$ T [12], del momento efectivo $\mu_{Cu} \approx 0.67 \mu_B$ [3], del tamaño de cristalito promedio según DRX, $\langle D \rangle = 100$ Å, y del valor $M \approx 7 \times 10^{-4}$ emu/g medido, de la expresión (3.5) se puede estimar un límite inferior para la temperatura de bloqueo según EM, $T_B^M = 65$ K. No obstante que este valor se encuentra dentro del rango de temperaturas de medida, las modificaciones en la constante de anisotropía como consecuencia de la pobre cristalinidad, y el hecho que existan interacciones entre las partículas, modificarían la T_B^M calculada.

De acuerdo a lo obtenido de las medidas EM en función de la temperatura, el bloqueo de las partículas se produciría a $T_B^M < 150$ K. Debido a que la escala temporal de la EM es varios órdenes de magnitud menor a la utilizada para la medida de magnetización, la temperatura de bloqueo en este último caso T_B^m debe ser mucho menor. Sin embargo, la irreversibilidad en M , que daría cuenta del bloqueo de las partículas más grandes, ya se manifiesta a TA. Por lo tanto, no es posible atribuir la diferencia entre las medidas FC y ZFC en todo el rango de temperaturas, al bloqueo de partículas SPM.

6.5 Conclusiones

En este capítulo se estudió con detalle la solución sólida formada por molido mecánico de CuO y 0.25 mol.% α -Fe₂O₃ y posteriores recocidos en aire hasta 800 K, en la cual el Fe está sensando el comportamiento magnético de la tenorita. Mediante la evaluación del campo hiperfino medido por EM, se determinó que el sistema de

espines sufre dos transiciones, similarmente a lo observado en sistemas magnéticos semidesordenados. El modelo que mejor explica estos resultados es la suposición de estados de espines inclinados (EIL), en el que la primer transición a ≈ 150 K está referida al congelamiento de la componente longitudinal de espín según la dirección de fácil magnetización, mientras que el congelamiento total (segunda transición) se produce a una temperatura $4.2 < T_F < 15$ K. Los presentes resultados no permiten concluir si este tipo de ordenamiento de espines es innato del CuO, o bien inducido por la presencia del dopante. Los resultados EXAFS indican que el Fe está coordinado por oxígenos, y la reducida contribución de segundos y siguientes vecinos podría estar dando cuenta de la pobre cristalinidad de la muestra. A partir del reducido valor de la magnetización, puede afirmarse que el hierro no está formando parte de un compuesto ferro ni ferrimagnético.

Capítulo 7

Conclusiones Generales

En este trabajo se encaró el estudio del magnetismo del óxido cúprico mediante la incorporación de una sonda hiperfina Mössbauer (^{57}Fe) en la matriz. En ese camino se encontró en la literatura que había resultados contradictorios acerca de las fases formadas por distintos métodos de preparación. Se siguieron todos los métodos posibles de acuerdo a las disponibilidades del laboratorio y fue necesario investigar con mayor detalle el diagrama de fases y su estabilidad en el sistema Cu-Fe-O para bajas concentraciones de hierro. Se encontró que por métodos convencionales todo el hierro forma parte de las fases estables del sistema ternario. Cuando se usó el molido mecánico se encontró que se forma una solución sólida en un rango bien definido de temperatura. Por distintos indicios se pudo verificar que la sonda introducida formando esta solución sólida, está sensando el régimen magnético de la matriz de CuO. Cuando se estudió con más detalle qué tipo de ordenamiento se produce en el sistema se encontró que el estado de espines locales inclinados (EIL) es el modelo que mejor reproduce los resultados mostrados, sin que haya evidencias experimentales que contradigan esta hipótesis. No obstante, con los actuales resultados no es posible discernir si la sonda está en posiciones sustitucionales o intersticiales, formando parte de nanopartículas.

Para poder dilucidar las cuestiones que quedaron pendientes, se proponen varios caminos. Mediante EM bajo la aplicación de un campo magnético externo sería posible obtener mayor información acerca del estado y grado de alineamiento de los espines a lo largo de la dirección del campo.

En cuanto a la obtención de información estructural local como es la brindada por EXAFS, sería conveniente llevar a cabo medidas de este tipo a bajas temperaturas. De esta manera, al reducirse los efectos térmicos, es posible que la contribución de los siguientes vecinos se modificase y pueda caracterizarse con mayor precisión el sitio del Fe. Además, a través de medidas de absorción de rayos x en el borde

del Cu, se podría conocer cuál es el grado de desorden que afecta a la matriz. De la comparación de los espectros EXAFS para los bordes de absorción de Fe y Cu tomados a distintas temperaturas, se tendrían mayores datos acerca de si los poliedros de coordinación son modificados por la inclusión del Fe.

La inclusión de otros dopantes (diamagnéticos o de distinto momento magnético) en el CuO, facilitaría un mayor entendimiento referido al estado de semidesorden en la muestra dopada, mediante medidas de susceptibilidad y magnetización a distintos campos.

Bibliografía

- [1] S. Åsbrink and L. J. Norrby, *Acta Cryst. B* **26**, 8 (1970).
- [2] M. O'Keeffe and F. S. Stone, *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 261 (1962).
- [3] B. X. Yang, T. R. Thurston, J. M. Tranquada, and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **39**, 4343 (1989).
- [4] J. B. Forsyth, P. J. Brown, and B. M. Wanklyn, *J. Phys. C* **21**, 2917 (1988).
- [5] M. S. Seehra, Z. Feng and R. Gopalakrishnan, *J. Phys. C* **21**, L1051 (1988).
- [6] K. Muraleedharan, C. K. Subramaniam, N. Venkataramani, T. K. Gundu Rao, C. M. Srivastava, V. Sankaranarayanan and R. Srinivasan, *Solid State Commun.* **76**, 727 (1990).
- [7] U. Köbler and T. Chattopadhyay, *Z. Phys. B* **82**, 383 (1991).
- [8] T. I. Arbutova, A. A. Samokuvalov, I. B. Smolyak, B. V. Karpenko, N. M. Chebotaev, and S. V. Naumov, *J. Magn. Magn. Mater.* **95**, 168 (1991).
- [9] C. B. Azzoni, A. Paleari and G. B. Parravicini, *J. Phys. Condens. Matter* **4**, 1352 (1992).
- [10] F. Marabelli, G. B. Parravicini, and P. Wachter, *Solid State Commun.* **86**, 131 (1993).
- [11] T. V. Chandrasekhar and V. C. Sahni, *J. Phys. Cond. Matter* **6**, L423 (1994).
- [12] O. Kondo, M. Ono, E. Sugiura, K. Sugiyama and M. Date, *J. Phys. Soc. Japan* **57**, 3293 (1988).
- [13] Y. G. Raydugin, V. E. Naish and E. A. Turov, *J. Magn. Magn. Mat.* **102** 331 (1991).

- [14] B. X. Yang, J. M. Tranquada and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **38**, 174 (1988).
- [15] M. Aïn, A. Menelle, B. M. Wanklyn and E. F. Bertaut, *J. Phys. Condens. Matter* **4**, 5327 (1992).
- [16] T. Chattopadhyay, G. J. McIntyre, C. Vettier, P. J. Brown and J. B. Forsyth, *Physica B* **180 & 181**, 420 (1992).
- [17] A. Junod, D. Eckert, G. Triscone, J. Müller and W. Reichardt, *J. Phys. : Condens. Matter* **1**, 8021 (1989).
- [18] J. W. Loram, K. A. Mirza, C. P. Joyce and A. J. Osborne, *Europhys. Lett.* **8**, 263 (1989).
- [19] S. B. Ota and E. Gmelin, *Phys. Rev B* **46**, 11632 (1992).
- [20] Y. K. Jeong and G. M. Choi, *J. Phys. Chem. Solids* **57**, 81 (1996).
- [21] N. A. Viglin, S. V. Naumov and A. A. Samokhvalov, *Phys. Solid State* **38**, 706 (1996)
- [22] A. Punnose, J. Mathew, B. P. Maurya, M. Umar and R. J. Singh, *Modern Phys. Lett. B* **6**, 1043 (1992).
- [23] R. J. Singh, A. Punnose, J. Mathew, B. P. Maurya, M. Umar and M. I. Haque, *Phys. Rev B* **49** 1346 (1994).
- [24] C. Niedermayer, A. Golnik, E. Recknagel, M. Rossamanith, A. Weidinger, X. S. Chang, A. Kleinhammes, N. Rosov, J. Saylor, R. Schuhmann, L. Tackacs, A. Teh, G. Zhang, C. Hohenemser, and J. I. Budnick, *Phys. Rev. B* **38**, 2836 (1988).
- [25] A. Bartos, M. Uhrmacher, K. P. Lieb and W. Bolse, *Hyp. Int.* **50**, 619 (1989).
- [26] C. P. Massolo, M. Rentería, J. Desimoni and A. G. Bibiloni, *Phys. Rev. B* **37**, 4743 (1988).
- [27] A. Barcs, L. Bottyan, B. Molnar, D. L. Nagy, N. S Ovanesyan, H. Spiering, *Hyperfine Interact.* **55**, 1187 (1990).
- [28] M. G. Smith, R. D. Taylor, M. P. Pasternak, and H. Oesterreicher, *Phys. Rev. B* **42**, 2188 (1990).
- [29] P. Shah and A. Gupta, *Phys. Rev. B* **45**, 483 (1992).

- [30] A. Gupta and P. Shah, Phys. Rev. B **50**, 13706 (1994).
- [31] V.F. Masterov, F. S. Nasredinov, G. T. Daribaeva, V. F. Kobelev, P. P. Seregin and N. N. Troitskaya, Sov. Phys. Solid State **33**, 1525 (1992).
- [32] M. Sohma and K. Kawaguchi, Solid State Comm., **79**, 47 (1991).
- [33] S. B. Ogale, P. G. Bilurkar, S. Joshi and G. Marest. Phys. Rev. B **50**, 9743 (1994).
- [34] S. J. Stewart, G. F. Goya, G. Punte and R. C. Mercader, J. Phys. Chem. Solids **58**, 73 (1997).
- [35] S. J. Stewart, R. A. Borzi, G. Punte and R. C. Mercader, Phys. Rev. B **57**, 4787 (1998).
- [36] S. J. Stewart, G. F. Goya, G. Punte, L. Mendoza Zélis and R. C. Mercader. Hyperfine Interact. (C), **2**, 219 (1997).
- [37] J. Villain, Z. Physik B **33**, 31 (1979).
- [38] J. L. Dormann, Hyp. Int. **68**, 47 (1991).
- [39] S. J. Stewart, R. A. Borzi and R. C. Mercader, trabajo enviado.
- [40] E. Gmelin. Indian Journal of Pure & Applied Physics, **30**, 596 (1992).
- [41] S. Åsbrink and A. Waskowska, J. Phys. Condens. Matter **3**, 8173 (1991).
- [42] L. J. de Jongh and A. R. Miedema, Advances in Physics **23** (1974).
- [43] Y. G. Raydugin, V. E. Naish and E. A. Turov, JETP Lett. **54**, 651 (1991).
- [44] R. E. Vandenberghe, *Mössbauer Spectroscopy and Applications in Geology*, International Training Centre for Post-Graduate Soil Scientists, Belgium, (1991).
- [45] Q. A. Pankhurst, C. E. Johnson and M. F. Thomas, J. Phys. C: Solid State Phys. **19**, 7081 (1986)
- [46] E. Murad, L.H. Bowen, G. J. Long and T. G. Quin, Clay Minerals, **23**, 161 (1988).
- [47] B.J. Evans and S. Hafner, Phys. Letters **23**, 24 (1966).

- [48] J. Janicki, J. Pietrzak, A. Porebska and J. Suwalski, *Phys. Stat. Sol. (a)* **72**, 95 (1982).
- [49] B.J. Evans and S.S. Hafner, *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 1573 (1968).
- [50] A. H. Muir and H. Wiedersich, *J. Phys. Chem. Solids*, **28**, 65, (1966).
- [51] K. T. Jacob, K. Fitzner and C. B. Alcock, *Metal. Transactions B* **8**, 451 (1977).
- [52] A. Pabst, *American Mineralogist* **23**, 175 (1938).
- [53] M. F. Thomas and C. E. Johnson en *Mössbauer Spectroscopy*, ed. D. P. E. Dickson y F. J. Berry, Cambridge Univ. Press, Cambridge, p. 143 (1986)
- [54] M. F. Thomas en *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, ed. G. J. Long y I. Grandjean, vol. 3, Plenum Press, NY, p. 209 (1989).
- [55] E. Murad, *Phys. Chem. Minerals*, **23**, 248 (1996).
- [56] I. A. Campbell, *Hyp. Interactions* **27**, 15 (1986).
- [57] A. Seidel, K. Gunnarsson, L. Häggtrön, P. Svedlindh, H. Aruga Katori and A. Ito, *J. Magn. Magn. Mat.* **104**, 1599 (1992)
- [58] R. A. Brand, H. Georges–Gilbert, J. Hubsch and J. A. Heller, *J. Phys. F* **15**, 1987 (1985).
- [59] K. Binder and A. P. Young, *Rev. Mod. Phys.*, **58**, 801 (1986).
- [60] J. L. Dormann, S. C. Bhargava, J. Jové and D. Fiorani *Hyp. Interactions* **50**, 625 (1989).
- [61] J. Hesse, *Hyp. Interactions* **47**, 357 (1989).
- [62] S. J. Campbell and H. Gleiter en *Mössbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Materials Science*, ed. G. J. Long y I. Grandjean, vol 1, Plenum Press, NY, p. 246 (1993).
- [63] C. P. Bean and J. D. Livingston, *J. Applied Phys.* **30**, 1205 (1959).
- [64] S. Mørup, J. A. Dumesic and H. Topsøe, en *Application of Mössbauer Spectroscopy*, vol. 2, ed. R. L. Cohen, Academic Press, NY, (1980), p. 1.
- [65] S. Mørup, *Hyperfine Interact.* **60**, 959 (1990).

- [66] S. Mørup, *Appl. Phys.* **11**, 63 (1976).
- [67] S. Mørup, *J. Magn. Magn. Mat.* **37**, 39 (1983).
- [68] S. Mørup, *Hyp. Int.* **90**, 171 (1994)
- [69] S. Mørup and G. Christiansen, *J. Appl. Phys.* **73**, 6955 (1993).
- [70] V. I. Goldanski, *Chemistry Applications of the Mössbauer Effect*,
- [71] A. Sakthivel and R. A. Young, DBWS-9006PC, Program for Rietveld analysis of x-ray powder diffraction patterns, Georgia Institute of Technology, Atlanta (1991).
- [72] D. G. Rancourt, A. M. McDonald, A. E. Lalonde and J. Y. Ping, *American Mineralogist* **78**, 1 (1993).
- [73] G. F. Goya, S. J. Stewart, G. Punte and R. C. Mercader, *Solid State Comm.* **96**, 485 (1995).
- [74] S. J. Campbell and W. A. Kaczmarek, *Mössbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Materials Science*, vol. 2, p. 273, Eds. G. J. Long and F. Grandjean, Plenum Press, NY and London (1996).
- [75] J. Eckert, J. C. Holzer and W. L. Johnson, *J. Appl. Phys.* **73**, 131 (1993).
- [76] T. Kosmac and T. H. Courtney, *J. Mater. Res.*, **7**, 1519 (1992).
- [77] J. Z. Jiang, R. Lin, S. Mørup, K. Nielsen, F. W. Poulsen, F. J. Berry and R. Clasen, *Phys. Rev. B*, **55**, 11 (1997).
- [78] J. Z. Jiang, R. Lin, K. Nielsen, S. Mørup, D. G. Rickerby and R. Clasen, *Phys. Rev. B* **55**, 14830 (1997).
- [79] J. Z. Jiang, S. Mørup and S. Linderöth, *Mater. Sci. Forum*, **225-227**, 489 (1996).
- [80] J. Z. Jiang, Y. X. Zhou, S. Mørup and C. Bender Koch, *Nanostruct. Mater.* **7**, 401 (1996).
- [81] R. Delhez, T. M. de Keijser, J. I. Langford, D. Louër, E. J. Mittemeijer and E. J. Sonneveld, in *The Rietveld Method* editor R. A. Young (Oxford University Press, Oxford, 1993) p. 132 and references therein.

- [82] Nat. Bureau Stand. (U.S.) Monograph. 25, 20 47 (1983).
- [83] R. E. Vandenberghe, E. DeGrave and P. M. A. de Bakker, *Hyperfine Interact.* **83**, 29 (1994).
- [84] S. Bocquet, R. J. Pollard, and J. D. Cashion, *Phys. Rev. B*, **46**, 11657 (1992).
- [85] E. Murad, 339, in *Studies of Magnetic Properties of Fine Particles and their Relevance in Materials Science*, editors J. L. Dormann and D. Fiorani, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1992.
- [86] P. Ayyub, M. Multani, M. Barma, V. R. Palkar and R. Vijayaraghavan, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21**, 2229 (1988)
- [87] A. M. van Diepen and T. J. A. Popma, *Solid State Commun.* **27**, 121 (1978)
- [88] W. Kündig, K. J. Ando, R. H. Lindquist, and G. Constabaris, *Czech. J. Phys. B* **17**, 467 (1967).
- [89] B. V. Karpenko, A. V. Kuznetsov, and V. V. Dyakin, *J. Magn. Magn. Mater.* **152**, 116 (1996).
- [90] S. Mørup, M. B. Madsen, J. Franck, J. Villadsen, and C. J. W. Koch, *J. Magn. Magn. Mater.* **40**, 163 (1983).
- [91] I. Mirabeau, C. Bellouard, M. Hennion, G. Jehanno, V. Caignaert, A. J. Dianoux, T. E. Phillips, and K. Moorjani, *Physica C* **184**, 299 (1991)
- [92] I. Y. Korenblit and A. Aharony, *Phys. Rev. B* **49**, 13291 (1994).
- [93] P. Boolchand and D. McDaniel, *Hyp. Int.* **72**, 125 (1992).

Agradecimientos

A Roberto Mercader, por haber sido mi director durante estos años, por transmitirme entusiasmo frente a cada resultado obtenido, por su paciencia.

A Graciela Punte, por su valioso aporte en todo lo referido a cristalografía y demás, por haberme acompañado en cada paso de este trabajo, por dedicarme gran parte de su escaso tiempo.

A Chufo Borzi, por haber compartido todo el desarrollo de este trabajo de investigación, que sin su participación hubiera sido mucho más difícil. Por revisar las primeras versiones de esta Tesis y de corregirme ciertos errores conceptuales. Por su entusiasmo (que espero no haber arruinado), por su compañerismo y solidaridad.

A Edgardo Cabanillas, por su enorme ayuda, por las horas-días que pasó observando con los microscopios, por su charla y su buena disposición.

A Luis Mendoza, que me facilitó su molino con el que hice las primeras pruebas, me escuchó y despejó muchas dudas cada vez que recurrí a consultarle, transmitiéndome datos muy valiosos acerca del molido mecánico.

A Gustavo Marchetti, a quien no sólo le debemos el buen funcionamiento del criógeno, sino también por su interés y sus valiosas observaciones.

A Agnès Traverse, del Laboratorio del LURE, Orsay, quien gentilmente se ofreció a realizar la medida EXAFS y su posterior análisis.

A Manolo Tovar, del CAB, Bariloche, de quien siempre tratamos de aprender algo de magnetismo y molestamos cada vez que anda por estos pagos.

A Roberto Zysler, del CAB, Bariloche, que efectuó la medida de magnetización y a quien consultamos reiteradas veces para poder interpretar los resultados.

A Rosa Scorzelli, del CBPF, Río de Janeiro, gracias ella pudimos realizar la medida Mössbauer a 4.2 K.

A Darío Krmpotic, a quién he molestado infinitas veces para solucionar los problemas con Linux, Latex, etc., y me facilitó el acceso a Topos.

A los integrantes de la Oficina 23, Mario, Marcos, Diego, Chufo, Darío, que me facilitaron sus instalaciones.

A Quique Sánchez, a quién consultamos reiteradamente.

A Pepe Marco, por habernos ayudado desinteresadamente y con tan buena predisposición en el análisis de los espectros EXAFS.

A Judith Desimoni, por su interés cuando el trabajo se encontraba en etapa inicial.

Al Dr. Baran, por haberme facilitado su molino.

A Diego Torres, con quien compartí gran parte de este tiempo, por nuestras charlas, porque aprendí *algo* de su eficiencia, por ayudarme siempre y por su amistad.

A Carlos Naón, que me escuchó tantas veces y alentó para terminar este trabajo y me brindó su amistad.

A Pato De La Presa, Marta Trobo, Virginia Manías, Luis Anchordoqui y Santiago P. Bergliafa; por alentarme permanentemente, por compartir alegres momentos de distensión.

A Toti Vercesi, por sus consejos, por compartir los gratos momentos y de los otros, por su amistad.

A Alejandro Dimarco, porque compartimos cada paso en nuestras Tesis, alentándonos mutuamente a la distancia, porque estuvo siempre dispuesto a acompañar todo intento alocado de intentar otros caminos, por su preciada amistad.

A Gabriela Grunfeld, quien tuvo la dura tarea de soportarme dentro y fuera del trabajo, por darme fuerzas en todo momento, por su gran amistad.

A mi familia, Marina, Diego, Emiliano, Cecilia, abuela Emma y tía Teresa.

A Cacho, por supuesto.