

21 MAY 2001



FACULTAD DE  
CIENCIAS EXACTAS  
BIBLIOTECA DEL DEPARTAMENTO  
DE FÍSICA

Universidad Nacional de La Plata  
Facultad de Ciencias Exactas  
Departamento de Física

Tesis Doctoral:  
Microestructura y magnetismo en óxidos  
de Cu y Fe

Rodolfo A. Borzi

Director: Prof. Roberto C. Mercader  
Marzo de 2001

# Resumen

Las características magnéticas de los compuestos, y en particular de los óxidos de metales de transición, suelen mostrar una marcada dependencia con la microestructura. La estequiometría de oxígeno o en general la concentración de defectos puntuales intrínsecos y extrínsecos, la relación superficie/volumen de los granos, su forma y grado de dispersión, y la morfología de las superficies, son algunos de los parámetros que convenientemente manipulados pueden llevar a nuevas propiedades, o ayudar a la comprensión del origen de fenómenos bajo estudio. La baja magnetización de los sistemas antiferromagnéticos hace que algunos de los efectos causados por una microestructura particular se hagan más evidentes que en sistemas ferro o ferrimagnéticos, facilitando su investigación.

Este trabajo de Tesis propone un estudio experimental sobre las propiedades magnéticas de óxidos de Cu y Fe cuando se los somete a tratamientos que modifican su microestructura. Principalmente son mezclas de CuO y  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> –dos óxidos antiferromagnéticos– y de ferrita CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, todos materiales con complejas propiedades magnéticas sobre los que se ha desarrollado una intensa actividad de investigación en los últimos años. La combinación de difracción de rayos x, microscopía electrónica de transmisión, espectroscopía Mössbauer y medidas magnéticas en campo continuo y alterno –que poseen escalas espaciales y temporales complementarias– permiten investigar las propiedades estructurales, microestructurales y magnéticas de estos materiales.

Partiendo de moliendas sistemáticas de mezclas  $(1-x)$  CuO y  $x/2$   $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para  $0 \leq x \leq 1$ , podemos realizar una clasificación de los sistemas de baja, alta e intermedia concentración de Fe. Para  $x \approx 1$  estudiamos el efecto de las interacciones entre partículas antiferromagnéticas en sistemas nanocristalinos cuando las mismas se transmiten a través de los bordes de los granos que se encuentran en contacto mutuo. Para ello preparamos –a partir de un sistema de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoestructurado obtenido por una molienda de 10 hs en un molino vertical– muestras en las que se varía el grado de conexión entre las superficies de los cristalitos de hematita, y estudiamos los cambios producidos por esta separación en los espectros Mössbauer y en las medidas de magnetización. La dispersión de los nanocristales se realiza mediante tratamientos en ultrasonido y dilución en PVP. Los resultados muestran que la interacción favorece el bloqueo del momento magnético de las partículas, aumentando la anisotropía efectiva de las mismas. De esta manera, la temperatura que caracteriza el bloqueo de los momentos en cada técnica –por encima de la temperatura ambiente tanto en espectroscopía Mössbauer como en medidas de magnetización de campo continuo– aparece disminuída al aumentar la distancia media entre los nanocristales.

Para las moliendas en rangos intermedios de concentraciones de Fe ( $0.50 \leq x \leq 0.80$ ) el sistema nanoestructurado es trifásico (CuO, hematita y CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), con la importante influencia de cristalitos nanométricos de CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en su magnetismo. Para la composición  $x = 0.67$  encontramos fenómenos singulares: al bloqueo inhomogéneo de los granos conducido por las interacciones sucede un congelamiento colectivo a  $\approx 60$  K. El estado magnético alcanzado no puede ser pensado como la suma de los aspectos individuales de cada partícula, y muestra propiedades comparables a las de los sistemas magnéticos vidriosos. Los ciclos de histéresis anómalos, en los que la curva virgen yace por debajo de la curva remagnetizante hasta los campos más altos aplicados (50 kOe), es el más conspicuo entre estos fenómenos cooperativos de momentos magnéticos.

En el rango  $0 \leq x \leq 0.10$  estudiamos el cambio en las características magnéticas del CuO luego de introducir distintos tipos de defectos (intrínsecos y extrínsecos) en su estructura cristalina, y en especial algunas propiedades de la solución sólida Cu<sub>0.995</sub>Fe<sub>0.005</sub>O utilizando al <sup>57</sup>Fe como sonda hiperfina. Conseguimos realizar el dopaje del óxido cúprico con <sup>57</sup>Fe por

dos rutas muy diferentes (por molienda mecánica con calcinados posteriores y por métodos químicos) lo que otorga mayor solidez a los resultados. El campo magnético hiperfino de saturación ( $\approx 400$  kOe) del  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{CuO}$  resulta considerablemente menor al encontrado generalmente en los óxidos. Relacionamos esta reducción a efectos de covalencia o a la baja dimensionalidad del sistema de espines del óxido cúprico. A partir de un modelo de campo medio encontramos que el parámetro que estima el grado de correlación de la impureza de Fe con el sistema de espines de la matriz de tenorita que la aloja es seis veces menor para el ion  $\text{Fe}^{3+}$  que en el caso del Fe divalente. Por otra parte, los efectos del ion  $\text{Zn}^{2+}$  como impureza sugieren que los iones homovalentes afectan en menor grado al magnetismo del  $\text{CuO}$ , ya que a diferencia de las heterovalentes, no necesariamente implican la formación de defectos secundarios para preservar la neutralidad de cargas en el cristal.

# Abstract

Magnetic properties of compounds, in special those of transition metal oxides, usually depend markedly on their microstructure. Some of the parameters that help in the understanding of the origin of the physics of the phenomena under study –or that could be conveniently manipulated to obtain new magnetic properties of the materials– are its oxygen stoichiometry (or, more generally, the point defect concentration), the surface-to-volume ratio of the grains, the shape and degree of dispersion of the crystallites, and the surface morphology. Because the bulk magnetization is very low in antiferromagnetic materials, some of the effects caused by a specific microstructure are easier to detect and to investigate in those systems than in ferri or ferromagnetic compounds.

This Thesis intends to clarify the effects of the microstructure on the magnetic behavior of systems of nanoparticles produced by the mixture of two antiferromagnetic oxides. It is an experimental investigation on the magnetic properties of Cu and Fe oxides that have been subjected to treatments that modify their microstructure. They are mainly mixtures of cupric oxide, CuO, and hematite,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, –two antiferromagnetic oxides– and in some cases also copper ferrite, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. All of them are materials with complex magnetic properties currently intensely studied. The investigation of the structural, microstructural, and magnetic properties of these materials was achieved by combination of several techniques, namely, x-ray diffraction, transmission electron microscopy, Mössbauer spectroscopy, and DC and AC field magnetometries which have complementary spatial and time scales.

A systematic ball-milling of mixtures  $(1-x)$  CuO and  $x/2$   $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for  $0 \leq x \leq 1$ , allows to classify the materials into low, high and intermediate iron concentration,  $x$ . For  $x \approx 1$  the main goal is to study the effect of interparticle interactions whose correlations are mediated by grain boundaries. Samples with varying degrees of connectivity between the  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> grain surfaces were prepared by treating nanostructured  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> –with an average particle diameter of 14 nm obtained after ball-milling pure hematite in a vertical mill for 10 hs– with ultrasonic vibrations, and diluting it in PVP. The changes induced by the dispersion were studied by Mössbauer spectroscopy and DC magnetization. The results show that stronger interparticle interactions favor the blocking of the particles magnetic moment at higher temperatures (above room temperature) and enhance their intrinsic magnetic anisotropy. Conversely, the experiments show that the temperature that characterizes the blocking of the magnetic moment, different for each technique, is lowered when the mean distance between crystallites increases.

Ball-millings performed in the intermediate range of Fe concentration ( $0.50 \leq x \leq 0.80$ ) lead to a three phase system; hematite, cupric oxide and nanometric CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> grains –which give rise to the main contribution of the samples magnetization. We found unusual phenomena for the composition  $x = 0.67$ : the particles magnetic moments (driven by strong magnetic interactions) display an inhomogeneous blocking followed by a collective freezing at  $\approx 60$  K. The magnetic state reached can not be seen as a collection of the individual aspects of each particle and shows properties similar to those found in spin-glass-like systems. The most conspicuous of these cooperative phenomena is the anomalous hysteresis cycle in which the virgin curve –measured with a SQUID magnetometer– lies below the remagnetizing curve even at the highest applied fields (50 kOe) at temperatures below 60 K.

In the range  $0 \leq x \leq 0.10$  we study the change in the magnetic properties of CuO after introducing different kinds of defects (intrinsic and extrinsic ones) into its structure. We have focused particularly on some properties of the solid solution Cu<sub>0.995</sub>Fe<sub>0.005</sub>O, using the <sup>57</sup>Fe nucleus as a hyperfine probe. We succeeded in doping the copper oxide with <sup>57</sup>Fe by two different routes: ball milling with cumulative annealings and a chemical method. The saturation hyperfine field associated to Fe<sup>3+</sup> in CuO ( $\approx 400$  kOe) is considerably less than expected for an

oxide. We relate this low value to effects of covalency, or to the low dimensionality of the CuO superexchange pathways of the system. Using a mean-field model we found that a parameter that measures the degree of correlation of the Fe impurity to the spin system of cupric oxide is six times lower for an  $\text{Fe}^{3+}$  ion than for a divalent iron ion. Moreover,  $\text{Zn}^{2+}$  doping effects suggest that homovalent ions perturb in a lower degree the cupric oxide magnetism; this is due to the fact that (unlike heterovalent doping) no secondary defects are needed to reach charge neutrality.

# Índice General

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Caracterización microestructural y magnética de moliendas de <math>\alpha</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO</b>	<b>4</b>
2.1	Introducción . . . . .	4
2.2	Detalles experimentales . . . . .	5
2.3	Resultados . . . . .	6
2.3.1	Caracterización con rayos x y microscopía electrónica de transmisión . . . . .	6
2.3.2	Análisis Mössbauer . . . . .	12
2.3.3	Medidas de Magnetización . . . . .	17
2.4	Discusión . . . . .	19
2.4.1	Tamaño y deformación de los cristales de CuO y $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	19
2.4.2	Región de $x$ pequeña: solución sólida Cu(Fe)O . . . . .	21
2.4.3	Región de $x$ intermedia y alta: bordes de grano y formación de espinela nanométrica . . . . .	23
2.4.4	Análisis de las medidas magnéticas . . . . .	29
2.5	Conclusiones . . . . .	31
<b>3</b>	<b>Interacciones magnéticas en hematita nanoestructurada</b>	<b>33</b>
3.1	Introducción . . . . .	33
3.2	Medidas y preparación de muestras . . . . .	34
3.3	Resultados experimentales . . . . .	35
3.4	Discusión . . . . .	39
3.5	Conclusiones . . . . .	47
<b>4</b>	<b>Transición hacia estados colectivos de momentos magnéticos</b>	<b>48</b>
4.1	Introducción . . . . .	48
4.2	Detalles experimentales . . . . .	50
4.3	Congelamiento gradual y colectivo de los momentos magnéticos . . . . .	50
4.3.1	Medidas de magnetización y susceptibilidad en campos alternos en función de la temperatura . . . . .	50
4.3.2	Bloqueo desde el punto de vista local . . . . .	57
4.3.3	Propiedades magnéticas del estado colectivo . . . . .	61
4.4	Discusión: estado cooperativo de momentos magnéticos . . . . .	67
4.5	Conclusiones . . . . .	77

<b>5</b>	<b>Influencia de los defectos estructurales en el magnetismo del CuO</b>	<b>79</b>
5.1	Introducción . . . . .	79
5.2	Magnetismo en CuO nanoestructurado . . . . .	80
5.2.1	Preparación y Caracterización de muestras . . . . .	80
5.2.2	Resultados y Discusión . . . . .	81
5.3	Dopaje de tenorita con Fe por medios mecánicos . . . . .	84
5.3.1	Preparación de muestras y caracterización estructural y microestructural	85
5.3.2	Discusión . . . . .	87
5.4	Efecto del dopaje con iones de distinto momento magnético y valencia . . . . .	96
5.4.1	Dopaje por métodos químicos. . . . .	96
5.4.2	Efecto del dopaje con Fe <sup>3+</sup> y Zn <sup>2+</sup> en el magnetismo del CuO . . . . .	97
5.5	Conclusiones . . . . .	104
<b>6</b>	<b>Conclusiones Generales</b>	<b>106</b>
<b>A</b>	<b>Magnetismo y materiales nanoestructurados magnéticos</b>	<b>110</b>
A.1	Sistemas magnéticos ordenados . . . . .	110
A.2	Magnetismo de pequeñas partículas . . . . .	112
A.2.1	Anisotropía Magnética . . . . .	112
A.2.2	Superparamagnetismo . . . . .	113
A.2.3	Excitaciones magnéticas colectivas . . . . .	115
<b>B</b>	<b>Los óxidos de metales de transición</b>	<b>116</b>
B.1	Propiedades generales . . . . .	116
B.1.1	Aspectos químicos . . . . .	116
B.1.2	Estructura . . . . .	117
B.2	Tenorita (CuO) . . . . .	117
B.2.1	Propiedades estructurales . . . . .	117
B.2.2	Propiedades magnéticas . . . . .	118
B.3	Hematita ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) . . . . .	120
B.3.1	Propiedades estructurales y magnéticas . . . . .	120
B.4	Espinela de Cu-Fe (CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) . . . . .	121

# Índice de Figuras

2.1	Patrones de difracción de rayos x de las muestras molidas. Para comparación incluimos también los patrones de los óxidos sin tratar. . . . .	7
2.2	Tamaño medio de los cristalitas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ vs el contenido atómico de Fe ( $x$ ), según fue determinado utilizando la ecuación de Scherrer ( $D_S$ , símbolos cerrados) o el método de Delhez ( $D_D$ , símbolos abiertos); incluimos también los tamaños para la hematita comercial sin moler. Agregamos líneas que unen los puntos como guía para una evaluación visual de la figura. . . . .	9
2.3	Espectros Mössbauer para las muestras molidas, tomados a temperatura ambiente (izquierda) y a 30 K (derecha). . . . .	13
2.4	a) Porcentaje de la señal Mössbauer de hematita desdoblada magnéticamente a temperatura ambiente y a 30 K; b) porcentaje de señal de hematita desdoblada magnéticamente a temperatura ambiente normalizado por el porcentaje desdoblado a 30 K (b)), como función de $x$ . Las líneas que unen los puntos experimentales son solamente una ayuda visual. . . . .	16
2.5	Curvas de Magnetización ( $M$ ) vs. campo aplicado ( $H$ ) de las moliendas, tomadas a temperatura ambiente y a 10 K. . . . .	18
2.6	Magnetización residual ( $M_0$ ) para las moliendas, obtenida luego de la extrapolación a $H = 0$ del comportamiento lineal de la magnetización a altos campos. La pendiente de las rectas está representada por la susceptibilidad de alto campo ( $\chi$ ). . . . .	19
2.7	Ciclo de histéresis para la muestra con $x = 0.67$ . Se destaca la curva inicial con símbolos llenos. Las líneas llenas que unen los puntos experimentales son solamente una ayuda al ojo. . . . .	20
2.8	Espectros Mössbauer para la muestra con $x = 0.03$ a las temperaturas indicadas, antes (a) y después de un recocido de 40 hs en aire (b). . . . .	22
2.9	Figuras de difracción rayos x para muestras con $x = 0.80$ y $0.67$ para dos tiempos de molienda distintos. . . . .	25
2.10	Representación esquemática del material nanoestructurado resultante de las moliendas para concentraciones intermedias. . . . .	28
3.1	Figura de difracción de rayos x para la hematita pura molida 10 hs ( $x = 1$ ) y ajuste Rietveld del mismo. . . . .	36
3.2	Micrografías obtenidas con el microscopio electrónico de transmisión en campo claro (izquierda) y campo oscuro de la misma zona (derecha). La muestra es hematita pura molida 10 hs ( $x = 1$ ). . . . .	36
3.3	Micrografía de campo oscuro tomada a la muestra de hematita pura molida 10 hs. Los puntos claros de área muy distinta sugieren una ancha distribución de tamaños. Arriba a la derecha se muestra el patrón de difracción y se señala la región que dio origen a la micrografía de campo oscuro. . . . .	37

3.4	Espectros Mössbauer de la hematita molida (sin ningún otro tratamiento) en función de la temperatura. . . . .	38
3.5	Magnetización versus temperatura de la muestra molida, medida en un campo de 50 Oe en condiciones ZFC (símbolos cerrados) y FC (símbolos abiertos). . . .	39
3.6	Espectros Mössbauer a temperatura ambiente de la hematita molida luego de la dispersión en ultrasonido y secado al aire (D1) y diluída en PVP (D2). . . . .	40
3.7	a) Magnetización ZFC y FC para las muestras D1 y D2. b) Las mismas curvas de magnetización luego del descuento de una contribución paramagnética a baja temperatura. . . . .	41
3.8	Tiempo de relajación $\tau$ y número de partículas en función de $KV/k_B T$ para un sistema ferro y uno antiferromagnético, con idéntica distribución de tamaños y constante de anisotropía. La función $N(\alpha)$ se encuentra evaluada en la temperatura de bloqueo asociada a cada sistema. La ventana temporal Mössbauer y el ancho de las distribuciones se representan en forma esquemática. . . . .	42
3.9	Comparación de las $M(T)$ para las moliendas con $x = 1$ (sin dispersar) y $x = 0.95$ . . . . .	45
3.10	Detalle a altos campos de los ciclos de histéresis para las muestras con $x = 1$ (sin dispersar) y $x = 0.95$ . . . . .	47
4.1	Magnetización ZFC y FC normalizada por el campo aplicado para la muestra con $x = 0.67$ (arriba) y $0.80$ (abajo) molidas 10 hs; las medidas se hicieron en un campo aplicado de 500 Oe. . . . .	52
4.2	Susceptibilidad alterna real (Figura a)) y compleja (b)) en función de la temperatura, para las muestras con $x = 0.67$ molidas 10 hs y 30 hs. . . . .	53
4.3	Gráfico de Arrhenius para los tiempos de medida $\tau_m = 1/\omega$ vs. la temperatura de bloqueo correspondiente, definida como el máximo en la susceptibilidad alterna real. Las líneas rectas son ajustes de acuerdo a la ley de Néel-Brown (Eq. A.6) . . . . .	54
4.4	Espectros Mössbauer de la muestra con $x = 0.67$ molida 10 hs (izquierda) y molida 30 hs (derecha). Las distribuciones de campo hiperfino obtenidas se ven a la derecha de cada espectro (1 T = 10 kOe). . . . .	59
4.5	Muestra con $x = 0.67$ molida 10 hs. Evolución del campo hiperfino del $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> resuelto magnéticamente y del campo hiperfino medio asociado a la componente de borde de grano con la temperatura (1 T = 10 kOe); los errores de $B_{hf}$ son muy inferiores al tamaño del círculo lleno. En el eje izquierdo se grafica la dependencia del área relativa del sextete de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> con la temperatura. . . . .	60
4.6	Muestra con $x = 0.67$ molida 30 hs. Evolución del campo hiperfino del $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> resuelto magnéticamente y del campo hiperfino medio asociado a la componente de borde de grano con la temperatura (1 T = 10 kOe). En el eje izquierdo se grafica la dependencia del área relativa del sextete de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> con la temperatura. . . . .	61
4.7	Magnetización en función del campo luego de enfriar sin campo aplicado desde temperatura ambiente, para la muestra con $x = 0.67$ molida 10 hs. El recuadro muestra en detalle la región de campos bajos. . . . .	62
4.8	Detalle de los ciclos de histéresis a campos bajos luego de enfriar sin campo aplicado desde temperatura ambiente, para la muestra con $x = 0.67$ molida 10 hs. Los círculos llenos corresponden la curva inicial. Los recuadros muestran el ciclo completo. . . . .	65
4.9	a) Detalle de la curva demagnetizante en torno a campos bajos medida a distintas temperaturas; b) detalle a campos altos de los ciclos de histéresis luego de enfriar sin campo aplicado desde temperatura ambiente. Las estrellas en el lazo a 10 K corresponden a la curva virgen. . . . .	66

4.10	Lazo de histéresis a 10 K para la muestra con $x = 0.67$ molida 10hs, y esquema ilustrativo de la configuración de momentos magnéticos en función del campo aplicado y de la historia. . . . .	67
4.11	Lazos de histéresis con campos máximos crecientes a 10 K para la muestra con $x = 0.67$ molida 10hs. Graficamos la curva virgen por medio de una línea continua. El recuadro muestra en detalle la región de campos bajos. . . . .	70
4.12	Curvas remagnetizantes en el primer cuadrante para los lazos con $H_m = 5000$ Oe (círculos oscuros) y $H_m = 7000$ Oe. . . . .	71
4.13	Lazos de histéresis a 10 K para la muestra con $x = 0.67$ luego de un protocolo ZFC y FC en un campo aplicado de 50 kOe. . . . .	76
5.1	Patrones de rayos x para la muestra original S0 (línea rayada), muestra SA (línea sólida) y muestra SB (línea punteada) . . . . .	81
5.2	Susceptibilidad vs. temperatura para las muestras S0 (a), SA (b), y SB (c), medidas en condiciones ZFC (símbolos abiertos) y FC (símbolos cerrados). . . . .	82
5.3	Magnetización vs. campo para la muestra SB a las temperaturas indicadas. . . . .	83
5.4	Patrones de difracción para la muestra molida (a)) y luego de los recocidos acumulativos a las temperaturas indicadas en los gráficos restantes. . . . .	86
5.5	a) Tamaño de grano, b) tensión unitaria y c) volumen de la celda unidad, obtenidos luego del análisis de los datos de DRX. Las líneas sólidas son solamente para ayuda visual. . . . .	87
5.6	Espectros Mössbauer a temperatura ambiente para la muestra molida luego tratamientos térmicos a distintas temperaturas. . . . .	88
5.7	Espectros Mössbauer a 30 K de la muestra sin recocer (a) y luego de los recocidos a 750 K (b) 800 K (c) y 1000 K (d). El esquema de barras indica las posiciones de las líneas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ luego de sufrir la transición de Morin. En d) se muestra el ajuste por sitios con Lorentzianas. . . . .	89
5.8	Espectros Mössbauer tomados a las temperaturas indicadas a la muestra recocida hasta 800 K. Las líneas llenas muestran el resultado de los ajustes propuestos con distribuciones estáticas de campos hiperfinos, y a la izquierda pueden verse las distribuciones obtenidas. . . . .	92
5.9	Espectros Mössbauer a 4.2 K tomados a la muestra recocida hasta 800 K. Se propuso un ajuste con dos sitios magnéticos de área idéntica además del subespectro de hematita. . . . .	93
5.10	Espectros Mössbauer a 4.2 K tomados a la muestra recocida hasta 800 K. La magnitud del campo aplicado en la dirección de los rayos $\gamma$ se indica en cada espectro. Las líneas llenas muestran el resultado de los ajustes propuestos con distribuciones estáticas de campos magnéticos hiperfinos, y a la izquierda pueden verse las distribuciones obtenidas. . . . .	94
5.11	Susceptibilidad $M/H$ vs. $T$ de la solución sólida Cu(Fe)O obtenida por molienda mecánica y calcinada hasta 800 K, medida en un campo externo de 50 Oe. . . . .	96
5.12	Patrones de difracción de rayos x y diferencias luego del análisis Rietveld; a) 99.999 % CuO comercial puro, b) CuO puro preparado por precipitación, y c) CuO dopado con 1.2 at.% de Zn. Las barras superiores indican la posición de las líneas de difracción del CuO. . . . .	98

5.13	Espectros Mössbauer para el CuO impurificado con Fe por métodos químicos a las temperaturas indicadas. La señal central a temperatura ambiente y a 235 K fue ajustada con dos dobletes con los mismos parámetros hiperfinos. La distribución de campos hiperfinos obtenida en el ajuste del espectro a 200 K se muestra a su derecha. . . . .	100
5.14	Espectros Mössbauer para el CuO impurificado con Fe por métodos químicos a las temperaturas indicadas. La distribución de campos hiperfinos obtenida en el ajuste se muestra a su derecha. . . . .	101
5.15	Evolución del campo hiperfino medio con la temperatura para la solución sólida Cu(Fe)O obtenida por molienda mecánica y calcinados hasta 800 K y por coprecipitación (los errores son del orden del tamaño del símbolo). Añadimos también una curva que reproduce los resultados obtenidos en las Referencias [124, 125] donde el ion dopante es $\text{Co}^{2+}$ (línea llena), y en línea punteada los resultados del modelo de campo medio modificado que describimos en el texto. . . . .	103
5.16	Curvas $M(T)/H$ ZFC y FC tomadas en un campo de 500 Oe para CuO puro precipitado y dopado con 1.2 at.% de Zn . . . . .	104
B.1	Cuatro celdas unidad del CuO consecutivas. La vista en perspectiva muestra las cadenas de paralelogramos de coordinación conformados por cuatro O, y la forma en que éstos se ligan entre sí. . . . .	118
B.2	Otra vista de la celda unidad del CuO, que resalta los posibles caminos de superintercambio que darían su carácter de baja dimensionalidad magnética. El origen de coordenadas se ubicó sobre un ion de Cu, en el centro de la celda. . . . .	119
B.3	Estructura cristalina de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Se omiten los iones de O, excepto aquellos utilizados para resaltar los caminos de intercambio, cuya integral se nota con $\Gamma$ . . . . .	120
B.4	Diagrama de fases esquemático para los ordenamientos magnéticos en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en función del tamaño de partícula y la temperatura. Se especifican las fases paramagnética (P), y antiferromagnética (AF) y ferromagnética débil (WF), separadas estas últimas en el eje de temperaturas por la temperatura de Morin (TM). La región superparamagnética (SPM) está señalada tomando en cuenta el tiempo de medida característico de la espectroscopía Mössbauer. . . . .	122

# Índice de Tablas

2.1	Tamaños $D_S$ de los cristalitos de la fase con la estructura de la espinela, evaluados a partir de la línea en torno a $2\theta \approx 30^\circ$ con la técnica de Scherrer, para las muestras con concentraciones intermedias. Los errores se indican con un subíndice.	9
2.2	Tamaños, microdeformaciones y fracción molar en la muestra con $x = 0.67$ , obtenidos del análisis con tres fases ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuO y CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> tetragonal). Los errores se indican con un subíndice.	12
2.3	Parámetros hiperfinos de las muestras molidas (de izquierda a derecha, concentración de Fe, campo magnético hiperfino, desdoblamiento cuadrupolar, corrimiento isomérico, corrimiento cuadrupolar, ancho de línea y área relativa), obtenidos de los espectros Mössbauer a baja temperatura. Los subíndices indican los errores; éstos no se indican en los parámetros cuyo valor ha sido fijado en la última iteración.	15
2.4	Campos coercitivos $H_c$ a temperatura ambiente y a 10 K.	18
2.5	Parámetros hiperfinos de la muestra con $x = 0.03$ antes y después de un recocido en aire de 40 hs a 750 K.	22
4.1	Campos coercitivos $H_c$ y magnetización remanente $M_r$ para $x = 0.67$ en función de la temperatura. Los subíndices indican los errores.	64
5.1	Parámetros estructurales que resultan del refinamiento; $y/b$ es la coordenada fraccionaria $y$ del O, $n$ es la ocupación de oxígeno. Los errores estimados para $a$ , $b$ , y $c$ , son 0.001(Å); para $y/b$ es 0.001; para $\beta$ es 0.02°; y para la ocupación es 0.01	99
A.1	Diferentes casos de anisotropía magnetocristalina en sistemas magnéticos.	111
A.2	Diferentes casos de dimensionalidad magnética.	111
B.1	Parámetros hiperfinos Mössbauer de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [62].	121
B.2	Datos estructurales de la espinela CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .	123
B.3	Parámetros hiperfinos Mössbauer de la espinela CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .	123

# Agradecimientos

Me gusta a veces pensarme como una jarra vacía, creada hace más de treinta años y llenada con paciencia por padres y hermanos, amigos, pareja, sobrinos, maestros. Es decir, imaginarme únicamente como un recipiente con el nombre que designa el conjunto de cosas que se han vertido dentro. El punto de vista es especialmente útil a la hora de escapar a las culpas por haber quemado la comida o roto un dispositivo costoso; pero me deja un regusto a injusticia a la hora de firmar un trabajo terminado en el que figurará casi solamente mi nombre. Intentaré remediar esta situación, detallando a continuación los nombres que se encuentran detrás del nombre.

Roberto (Mercader) ha sido mi director a lo largo de estos años. Además de ser el corrector de esta Tesis ha sido quien dictó el primer curso que he recibido de física del sólido. Es entonces la llave que de alguna manera abre y cierra este período. Entre esos dos instantes muchas otras puertas se abrieron utilizando esa misma llave. Igual que en un diálogo interior, no recuerdo haber dudado alguna vez en formularle alguna de mis muchas dudas, o en recurrir a él para resolver un problema como si de mi propia persona se tratara. En forma tan fluída se ha dado esta alquimia particular que recién ahora la noto. Mi agradecimiento entonces por esa confianza, por lo aprendido, por la ayuda, por el continuo aliento.

Al caminar sobre la nieve blanda, los grupos de montañistas suelen hacerlo conformando una fila india; de esta manera, la cola de la hilera puede utilizar la huella trazada por el cansancio, por los traspies, por ese hundirse a cada paso del primero de la fila. Bien lo sé, el azar o un conjunto de decisiones me ha colocado en segundo lugar en esta travesía, que ya lideraba Silvana cuando yo aún trabajaba en metales. Le debo entonces un agradecimiento a la compañera Stewart, quien ha jugado de hermana mayor en esta extensa caminata.

Todas nuestras muestras (las que sirven y las que no) han pasado al menos una vez por las manos de Graciela Punte, con quién siempre enfrentamos la dura pelea por la caracterización estructural y microestructural de los materiales. Además de enfrentar ella misma la lucha cuerpo a cuerpo con un peligroso número de los complejos patrones que siempre nos devuelve la molienda, Graciela ha sido quién hace algunos años me enseñó a manejar el programa de refinamiento según el método Rietveld. En forma adicional a su valiosísimo aporte en este terreno, no pocas han sido las ideas que hemos discutido en conjunto.

Gustavo Marchetti tiene uno de esos espíritus que insisten en buscar la raíz de las cosas. Será quizá esa peculiaridad la que permite que el criógeno del espectrómetro –en el que se tomaron la mayor parte de los espectros de esta Tesis– siga en pie; la que ayudó también a que este trabajo pudiera contar con medidas de susceptibilidad en campos alternos, la que da valor a cada uno de sus comentarios.

La gente de Bariloche ha sido nuestro apoyo en las cuestiones referentes a magnetismo. No solamente hemos secuestrado en más de una oportunidad a Manolo Tovar para realizarle consultas diversas cuando pasaba por La Plata; en el mes que pasé en Bariloche por invitación de Manolo realizamos algunas de las medidas de esta Tesis, y conocí a Roberto Zysler. Roberto no solamente nunca se ha reído de la infinidad de preguntas tontas que le he realizado, sino

que además se las ha ingeniado para contestarme con la mayor de las seriedades. Muchas de las ideas discutidas en el Capítulo 4 fueron charladas con él.

Cabanillas, Edgardo, es quien capitanea el complicado microscopio electrónico, tan parecido en todo a un submarino. Por el periscopio de esa nave nos hemos pasado días enteros observando en la oscuridad la pantalla verdosa. Destacaré el buen ánimo, el gusto por trabajar que siempre nos hizo seguir adelante en una tarea que invariablemente agotó nuestras energías, y que no siempre recompensó nuestro esfuerzo. Alguna vez Dolina destacó la ventaja de jugar al fútbol con amigos; en el submarino, de capitán lo sigo eligiendo a Cabanill.

De Silvana también aprendí que Luis (Mendoza) y Quique (Sánchez) tenían siempre abierta la puerta de su boliche, y que escucharían con paciencia nuestros problemas relacionados con las moliendas. Algunas de sus sugerencias han resistido la prueba del tiempo, y buscando con paciencia se las puede encontrar entre las páginas de este trabajo.

Curu (Gustavo Curutchet) es mi bioquímico de cabecera; experimental infatigable, sólido (lo que no se sabe se mide), pasa de sus bichitos nadando en azufre a nuestras muestras coprecipitadas sin despeinar un rizo. Nunca dudó del éxito, de la posibilidad de obtener y aprovechar las muestras que se discuten en el Capítulo 5 y muchas otras. Será por eso que el trabajo en el aula de Introducción a la Química –con la charla, con la seguridad de llegar a buen puerto que Curu irradia– no parecía un trabajo. Que conste; que esa forma de trabajar es posible.

Hay gente en Brasil que apenas conozco, y que no obstante debe destacarse en esta lista por posibilitar que esta Tesis se base en un número relativamente importante de medidas realizadas con un magnetómetro SQUID. Flavio García, Geraldo Cernichiaro y Armando Takeuchi son quienes hicieron la mayor parte de estas medidas magnéticas. La relación con ellos siempre ha sido inmejorable, y su buena disposición un gran aliento a seguir adelante.

No hay ya quien dude que la Of. 23 es una institución de renombre en el Departamento de Física. Su más seguro habitante, Diego Torres, fue la compañía indispensable de estos años. No voy a intentar describir ahora los laberintos que propone la ciencia en el tercer mundo al andar de un becario. Sí destacaré que Diego ha sido un guía imprescindible para algunos de los que intentamos transitar sus oscuros pasillos con apenas algo más que voluntad y buenas intenciones. También dentro de la 23, Darío Krmpotic asombra por retener –en pleno cambio de milenio– una enorme capacidad para entregar su tiempo a resolver problemas ajenos. Marcos (Meyer) en más de una oportunidad me ha orientado en cuanto a problemas relacionados con la molienda o los programas de ajuste. Mario (Rocca) cierra las filas de este grupo heterogéneo, que siempre me ha ayudado a reír.

Tiemblo al pensar qué clase de tipo sería si no hubieran existido mis amigos y hermanos; les agradeceré por darme la posibilidad de vivir otras vidas, por dejarme aprender de ellos lo que no pude vivir por mi cuenta. Otros amigos –de alguna manera más directamente vinculados a mi trabajo– son casi una voz interior; el afecto y el correo electrónico han hecho posible que yo siempre sintiera su apoyo y su alegría.

Mis viejos, Ruth y Oscarcito, me han bancado todo este tiempo; algo aún más importante que ello: sé que siempre lo harán. Mi agradecimiento inmenso por esa seguridad, por permitirme contar con esas dos ventajas enormes (una en el pasado, otra en potencia) en un mundo tan complicado.

Aguantando en casa mi compañera, Mariana, me sitúa y me acompaña en un mundo más real, más querible y también más importante que el que propone el Departamento de Física. Nuestro hijo Antonio ilumina ese mundo como una linterna, con sus baterías nuevas y su sonrisa blanca.

# Capítulo 1

## Introducción

Los llamados *materiales nanoestructurados* son sistemas policristalinos que se caracterizan por una microestructura cuya longitud típica es del orden de unos pocos nanómetros [1]. Difieren de los materiales másicos por las cualidades que les confieren dos aspectos esenciales: el tamaño reducido de las partículas y la fracción importante de átomos que conforman las interfaces de los cristalitos. Generalmente, los nanocristales se encuentran conectados –entre sí o con una matriz distinta– a través de los bordes de grano.

El estado magnético de los sistemas nanoestructurados reales, caracterizado por una orientación al azar de ejes de fácil magnetización, gran número de espines ubicados en bordes de grano, distribución de formas y tamaños de partícula, e interacción entre momentos magnéticos no despreciable, dista de estar bien entendido. Estos materiales están en el límite de la escala microscópica y el mundo cotidiano. Sus propiedades magnéticas no pueden extrapolarse de las de los materiales con dimensiones termodinámicas; aún así, la escala nanométrica es lo suficientemente grande como para impedir una descripción en la escala de los átomos individuales.

Existen, una extraordinaria gama de fenómenos de gran interés básico y tecnológico ligados a los sistemas de nanocristales magnéticos [2]. La relajación superparamagnética se refiere a las fluctuaciones térmicas del vector magnetización de una partícula monodominio (pensado como un espín gigantesco) superando la barrera de anisotropía que separa las direcciones de fácil magnetización del cristalito. Las interacciones entre momentos magnéticos de las partículas pueden modificar sustancialmente el mecanismo de relajación, llevando a un cambio en la anisotropía efectiva del cristalito [3]. En un caso más extremo, una interacción fuerte puede conducir a que la relajación magnética de una partícula no sea independiente de las fluctuaciones de los otros momentos a baja temperatura, llevando a estados desordenados colectivos de los momentos magnéticos con rasgos análogos a los vidrios de espín [3, 4, 5]. El entorno físico, y por lo tanto las propiedades físicas de los átomos en las interfaces, es distinto del de los átomos en el interior de los cristalitos. Se espera entonces que las propiedades macroscópicas de los materiales se vean afectadas por el refinamiento de los cristales a causa de efectos superficiales. En efecto, se han observado importantes anomalías en el comportamiento magnético de sistemas nanoestructurados de óxidos [6, 7] y metales [8], asociadas a nuevos estados magnéticos de tipo vidrioso restringido a unas pocas monocapas exteriores del cristalito. Es notable que, en forma común a otros aspectos del magnetismo en los que son importantes las propiedades superficiales o de las interfaces, no existe ninguna teoría o modelo básico que sea de aplicación general a estos fenómenos capaz de hacer predicciones. La razón es que el comportamiento esencial depende críticamente en la química a nivel atómico y en la estructura del sistema de espines en la superficie. Las herramientas para extraer esta información –espectroscopía Mössbauer, difracción de neutrones, imágenes de microscopía electrónica con resolución química– están recién comenzando a ser aplicadas a este tema [9].

El reducido momento magnético de las partículas antiferromagnéticas hace que algunos de estos efectos (apartamiento de la colinealidad de espines, inversión del momento magnético por efecto túnel cuántico, interacciones entre partículas originados en la interacción entre los espines en las superficies de partículas vecinas) puedan ser más fácilmente estudiados en los sistemas nanoestructurados antiferromagnéticos. Es por ello que estos materiales constituyen un área de interés creciente, aunque considerablemente menos explorada que la análoga ferro o ferrimagnética incentivada por sus importantes aplicaciones comerciales.

Este trabajo de Tesis propone un estudio experimental en el que se explora el magnetismo en óxidos de metales de transición en conexión con la microestructura de los materiales. El estudio se desarrolla sobre sistemas basados en óxidos de Cu y Fe, de composición nominal  $\text{Cu}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_y$ . Dos materiales antiferromagnéticos (el óxido cúprico ( $\text{CuO}$ ) y el alfa óxido férrico ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )) se encuentran en los extremos ( $x=0$  y  $x=1$ , respectivamente) del rango de concentración y conforman, conjuntamente con la ferrita  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , las fases preponderantes en los materiales estudiados. Partiendo de una sistemática en moliendas de mezclas  $\text{CuO}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en el rango completo de  $x$ , presentamos los sistemas que serán investigados en un primer acercamiento, y realizamos una clasificación de los mismos de acuerdo a sus propiedades. En los capítulos siguientes nos detenemos a estudiar en profundidad fenómenos y propiedades que son características ya sea de la concentración explorada, o bien de la microestructura alcanzada tras la molienda.

De esta manera, veremos que en las concentraciones asociadas a  $x \approx 1$ , la investigación se vuelca sobre la hematita, la modificación de su magnetismo frente a la introducción de defectos, y los sistemas de nanopartículas antiferromagnéticas que interactúan magnéticamente entre sí a través de los iones en la superficie de los granos. La región de concentraciones intermedias reviste propiedades particulares. Estudiamos un sistema de nanopartículas de  $\text{CuO}$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  en estrecho contacto mutuo, en el que se establece un estado cooperativo de momentos magnéticos con propiedades similares a los vidrios de espín. Por último, la región rica en  $\text{CuO}$  ( $x$  pequeño) permite el estudio detallado de las propiedades magnéticas peculiares del óxido cúprico másico, contrastando la variación de las mismas tras introducir distintos tipos de defectos (dopajes con iones de distinto espín y valencia, superficies o defectos puntuales intrínsecos).

Los óxidos comprendidos dentro del presente estudio constituyen un centro de interés importante en la física de la materia condensada en los últimos años, y particularmente del magnetismo. Dentro de los óxidos de metales de transición, el óxido cúprico o tenorita ( $\text{CuO}$ ) es un compuesto estudiado desde hace largo tiempo [10]. Contrariamente a lo que la simpleza de su composición haría presuponer, el  $\text{CuO}$  muestra propiedades que lo distinguen marcadamente entre los monóxidos de metales de transición [10]. Es el único monóxido entre los metales de transición 3d que no cristaliza con una estructura cúbica sino monoclinica [11]. También es particular su comportamiento magnético a alta temperatura [10] (ligado a un arreglo de baja dimensionalidad en el sistema de espines) que ha sido objeto de un abundante número de investigaciones [12]. A partir de 1986, con el desarrollo de los materiales superconductores de alta temperatura crítica, el  $\text{CuO}$  fue estudiado como el compuesto químicamente más simple en el que los átomos de Cu se encuentran coordinados por átomos de O según una disposición cuadrada plana similar a la de los cobres en los planos de  $\text{CuO}_2$  de los cupratos superconductores. Esto trajo aparejado aún una mayor afluencia de investigaciones sobre las propiedades magnéticas del  $\text{CuO}$  [12, 13, 14, 15, 16, 17, 18]. A pesar de lo numeroso de la bibliografía acumulada, cuestiones básicas como la estructura [19, 20, 17], clase de dimensionalidad y posible inclinación del arreglo de momentos magnéticos [21, 14, 22], valor y grado de competencia de las constantes de superintercambio [19, 14, 23], tipo e influencia de los defectos intrínsecos y extrínsecos en el magnetismo y en la estructura cristalina del  $\text{CuO}$  [24, 25, 13, 21], son todavía

objeto de discusión.

La hematita es la forma termodinámicamente estable del óxido de hierro en condiciones normales de temperatura y presión, por lo que es un material presente en gran abundancia en la corteza terrestre. Su magnetismo ha sido estudiado extensamente, tanto en forma másica como en estado nanocristalino [26]. El interés en sus propiedades magnéticas data de los finales de la década de 1950, en el contexto del antiferromagnetismo de espines inclinados (*canted antiferromagnetism*) y la transición de Morin. El estudio de esta transición y su dependencia con la microestructura de los cristales prosigue en la actualidad con gran intensidad [27, 28]. A pesar de que existen un gran número de trabajos recientes concernientes a las nanopartículas de hematita [29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36], quedan aún muchas preguntas por resolver en cuanto a las propiedades magnéticas de estos sistemas [29]. Particularmente debatido recientemente ha sido el incremento en el valor de la magnetización en los nanocristales observado en algunos trabajos [32, 36, 35, 29], el origen del momento no compensado y la interacción entre nanopartículas antiferromagnéticas [29, 30, 31, 32].

La estructura de la espinela es común a muchos óxidos de elementos metálicos; estos materiales muestran buenas propiedades eléctricas y magnéticas, por lo que son importantes en muchas aplicaciones tecnológicas [37]. Dentro de los métodos utilizados para su fabricación en forma nanoestructurada, existen trabajos basados en molienda mecánica que han destacado algunos efectos anómalos en su magnetismo, como una acentuada disminución en su magnetización y estados superficiales con espines desordenados [6]. Estos efectos han cobrado especial importancia desde la observación de una magnetización de saturación reducida en nanocristales ferrimagnéticos, asignada controvertidamente a efectos no colineales en la superficie de las partículas [38, 39, 6, 7] o en todo el cristalito (ver referencias en [40]). La molienda mecánica ha sido utilizada en el sistema Cu-Fe-O para sintetizar la ferrita de Cu, partiendo tanto de los óxidos primarios [41] como de espinela de tamaño micrométrico [41, 40, 42]. Contrariamente a los resultados anteriores, estos trabajos muestran un incremento en la magnetización de saturación [40].

## Capítulo 2

# Caracterización microestructural y magnética de moliendas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CuO}$

*–¡Mira, Sancho!– gritó Don Quijote regocijado  
¡Cuarenta gigantes me amenazan agitando los brazos!  
Y sin pensarlo dos veces, se lanzó al galope,  
la lanza en ristre, en dirección a los molinos...*

De una versión infantil de El Quijote  
de Miguel de Cervantes

### 2.1 Introducción

Como ya mostraron los primeros estudios realizados por L. Néel [43], las partículas anti-ferromagnéticas suelen presentar un momento magnético neto debido a una descompensación en el número de espines de cada una de las subredes. El desbalance surge espontáneamente en los sistemas nanoestructurados a causa del reducido número de átomos que conforman los cristalitos magnéticos [43] y por la presencia de defectos estructurales puntuales y extendidos. De acuerdo con esta idea, se han medido incrementos en la magnetización de más de un orden de magnitud en sistemas nanocristalinos de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ <sup>1</sup> [32, 36]. No obstante, el aumento de la magnetización y el origen del momento no compensado en nanosistemas antiferromagnéticos, y particularmente en hematita, sigue siendo tema de debate [29]. El desorden estructural en el borde de los cristalitos (la pérdida de la periodicidad que caracteriza a los cristales perfectos) puede originar una desviación en la dirección de los espines del alineamiento colineal, dando otra contribución al momento magnético antiferromagnético y restándosela en los casos ferro y ferrimagnético. Vinculado a este último aspecto, se ha propuesto recientemente la existencia estados magnéticos superficiales desordenados, de tipo vidrio de espín, en óxidos ferrimagnéticos [6, 7] y antiferromagnéticos [44]. El debate sobre la causa de la disminución de la magnetización de saturación en los ferrimagnetos nanoestructurados (de gran importancia tecnológica) continúa especialmente encendido, donde se proponen en forma contrapuesta cambios en la estructura magnética global de la partícula (efectos de tamaño finito) [45] o una desviación de la

---

<sup>1</sup>Aún en el caso másico, en el  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  la compensación de espines no es completa debido a una leve inclinación de los mismos, por encima de 260 K. Este hecho permite catalogarlo como un ferromagneto débil. No obstante, el bajo ángulo de inclinación hace que su magnetización de saturación sea muy pequeña al ser comparada con la de los ferromagnetos usuales, por lo que nos permitimos catalogarlo como un antiferromagneto

colinealidad restringida a su superficie [38]. Un caso particular es la ferrita de Cu, en la que se ha medido un aumento (en lugar de una disminución) de su magnetización en nanoestructuras obtenidas por molienda mecánica [40]. También se han observado cambios en la estructura magnética inducidos por efectos de tamaño finito en óxidos antiferromagnéticos [46], y hay un gran número de trabajos recientes en estos materiales a partir de la medida de la inversión del momento magnético en partículas antiferromagnéticas por efecto túnel [47]. Además, los sistemas de óxidos antiferromagnéticos han servido para estudiar estados magnéticos en los que la relajación superparamagnética se modifica por la interacción entre partículas a través del intercambio o superintercambio entre los espines en las superficies de las mismas [30, 31, 32, 48, 34]. El propósito de la mayoría de estos trabajos es comprender desde un punto de vista fundamental la superficie y los efectos de interface, que resultan de gran importancia no solamente en un marco científico básico sino desde un punto de vista tecnológico [49].

Buena parte de los efectos mencionados pueden también encontrarse presentes en los nanosistemas ferri o ferromagnéticos, que son los más profusamente estudiados a causa de sus importantes aplicaciones tecnológicas [2]. Sin embargo, por causa de su mucho menor magnetización volumétrica, estos fenómenos (que alteran fundamentalmente el magnetismo de los sistemas nanoestructurados y de los que aún no se tiene una comprensión acabada) se ponen más en evidencia y son más fáciles de estudiar en los sistemas antiferromagnéticos. Esto hace que los sistemas nanoestructurados basados en materiales antiferromagnéticos sean un foco de interés creciente en magnetismo.

En este capítulo, veremos cómo el estudio de sistemas de pequeñas partículas obtenidos por la molienda de mezclas de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CuO, dos óxidos antiferromagnéticos (ver nota al pie de la página anterior), nos permitirá profundizar en el conocimiento de algunos de los fenómenos descriptos. El rango de composiciones que abarcamos barre mezclas de proporciones nominales  $(0.5)x$   $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y  $(1-x)$ CuO para  $0 \leq x \leq 1$ . El valor  $x = 0.67$  corresponde a la relación molar 1:1, necesaria para preparar la espinela de cobre (CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) en una reacción mecanoquímica completa.

Tras moler a un tiempo fijo de 10 hs encontramos que los materiales nanoestructurados obtenidos pueden ser clasificados en tres rangos de composición, de acuerdo a las fases presentes y su microestructura. El efecto de ésta en los resultados no es secundario, como acaso podría pensarse en una primera evaluación simplificadora, sino importante desde cada una de las ópticas aportada por las distintas técnicas. La combinación de las mismas (espectroscopía Mössbauer, difracción de rayos x, microscopía electrónica, magnetometría) permite barrer rangos espaciales complementarios de modo de estudiar las características estructurales y microestructurales de las moliendas, y rangos temporales amplios (desde los  $\approx 10^{-8}$  s de la espectroscopía Mössbauer a los  $\approx 100$  s de las medidas de magnetización en campos continuos) para estudiar los fenómenos dinámicos que son característicos del magnetismo de los sistemas nanoestructurados.

Por razones de extensión y claridad en la exposición muchas de las medidas (por ejemplo, las de microscopía electrónica y las medidas de magnetización en función de la temperatura) al igual que algunos conceptos correspondientes a este mismo conjunto de muestras serán expuestos o profundizados en capítulos posteriores, en los que se preservará la notación de este capítulo para designar a los mismos materiales.

## 2.2 Detalles experimentales

Partimos de mezclas de CuO (Cerac, de pureza 99.999 %, 20 mesh) y  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cerac, de pureza 99.99 %, 325 mesh), en la relación  $(1-x)$  CuO +  $(x/2)$   $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En las moliendas el parámetro

$x$  (con  $0 \leq x \leq 1$ ), que marca el contenido relativo de Fe respecto al Cu, tuvo valores  $x = 0.03, 0.10, 0.30, 0.50, 0.67, 0.80, 0.95$ . Se prefiere este parámetro que refleja la proporción atómica entre Fe y Cu, a uno que tome en cuenta la relación molar de una fase a la otra, para unificar la notación con los capítulos posteriores. Las mezclas, al igual que óxido cúprico y hematita pura ( $x = 0.00$  y  $1.00$ , respectivamente) fueron molidas mecánicamente 10 hs, con un descanso intermedio de  $\approx 3$  hs. La molienda se realizó en atmósfera de aire, en un molino vibratorio vertical operando a  $\approx 50$  Hz con un cilindro y una sola bola, ambos de acero. La relación entre la masa de la bola y la del polvo molido fue 20:1, siendo la cantidad total de muestra en cada molienda de 100 mg. La repetición de algunas de las moliendas mostró patrones de difracción de rayos x y espectros Mössbauer a temperatura ambiente y baja temperatura comparables a las moliendas originales.

La caracterización con difracción de rayos x se realizó en un difractómetro Philips PW-1710 con un contador de centelleo y un monocromador de grafito a la salida del haz. Se utilizó radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) para obtener los patrones en el rango  $15^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$ , con pasos de  $0.02^\circ$  y tiempo de conteo superior a 15 s por paso. Realizamos análisis Rietveld a todos los patrones obtenidos, usando el programa DBWS-9411 [50]. El desplazamiento de la muestra, el fondo (modelado con un polinomio de grado cinco), la escala, la celda unidad, la orientación preferencial y los parámetros de la línea pseudo Voight de las fases presentes fueron refinados independientemente pero no siempre en forma simultánea. Obtuvimos el ancho de las líneas de los picos experimentales seleccionados con el programa WINFIT [51].

Hicimos microscopía electrónica de transmisión (TEM) en un microscopio JEOL JEM-2000FX operando a 200 keV. Todas las muestras fueron sometidas a análisis retrodispersivo de rayos x (EDX), que mostró que dentro de la resolución no existen elementos que puedan asociarse a impurezas introducidas durante la preparación de las muestras.

Los espectros Mössbauer fueron tomados en geometría de transmisión, con una fuente de  $^{57}\text{Co}$  de intensidad nominal de 50 mCi en una matriz de Rh, con un multiescalímetro de 512 canales y en modo de aceleración constante. Los absorbentes fueron preparados con  $\approx 18 \text{ mg/cm}^2$  de muestra. Empleamos hematita enriquecida con  $^{57}\text{Fe}$  para aumentar la absorción resonante en las muestras con concentraciones  $x = 0.03$  y  $0.10$ . Referimos los corrimientos isoméricos ( $\delta$ ) a  $\alpha\text{-Fe}$  a temperatura ambiente (TA). Los espectros Mössbauer fueron ajustados con un programa de cuadrados mínimos no lineal con vínculos, proponiendo formas de línea Lorentzianas. Para las medidas a baja temperatura utilizamos un sistema Displex de refrigeración de ciclo cerrado de helio.

Tomamos medidas de magnetización a temperatura ambiente y a 10 K en muestras elegidas ( $x = 0.00, 0.67, 0.80, 0.95$  and  $1.00$ ) utilizando un magnetómetro SQUID (superconductor quantum interference device) Quantum Design, en campos de hasta 50 kOe.

## 2.3 Resultados

### 2.3.1 Caracterización con rayos x y microscopía electrónica de transmisión

Los patrones de difracción de las muestras molidas se muestran en la Figura 2.1. Incluimos también los patrones de muestras máxicas de los materiales iniciales,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{CuO}$ , para facilitar una evaluación visual del efecto de la molienda en las mezclas. El solapamiento de las líneas características de la tenorita y la hematita dificultan identificar el aporte de cada óxido a los patrones en todo el rango de concentraciones de la serie. A pesar de lo complejo de los difractogramas, y que no es posible descartar la posibilidad de que trazas de otras fases estarían

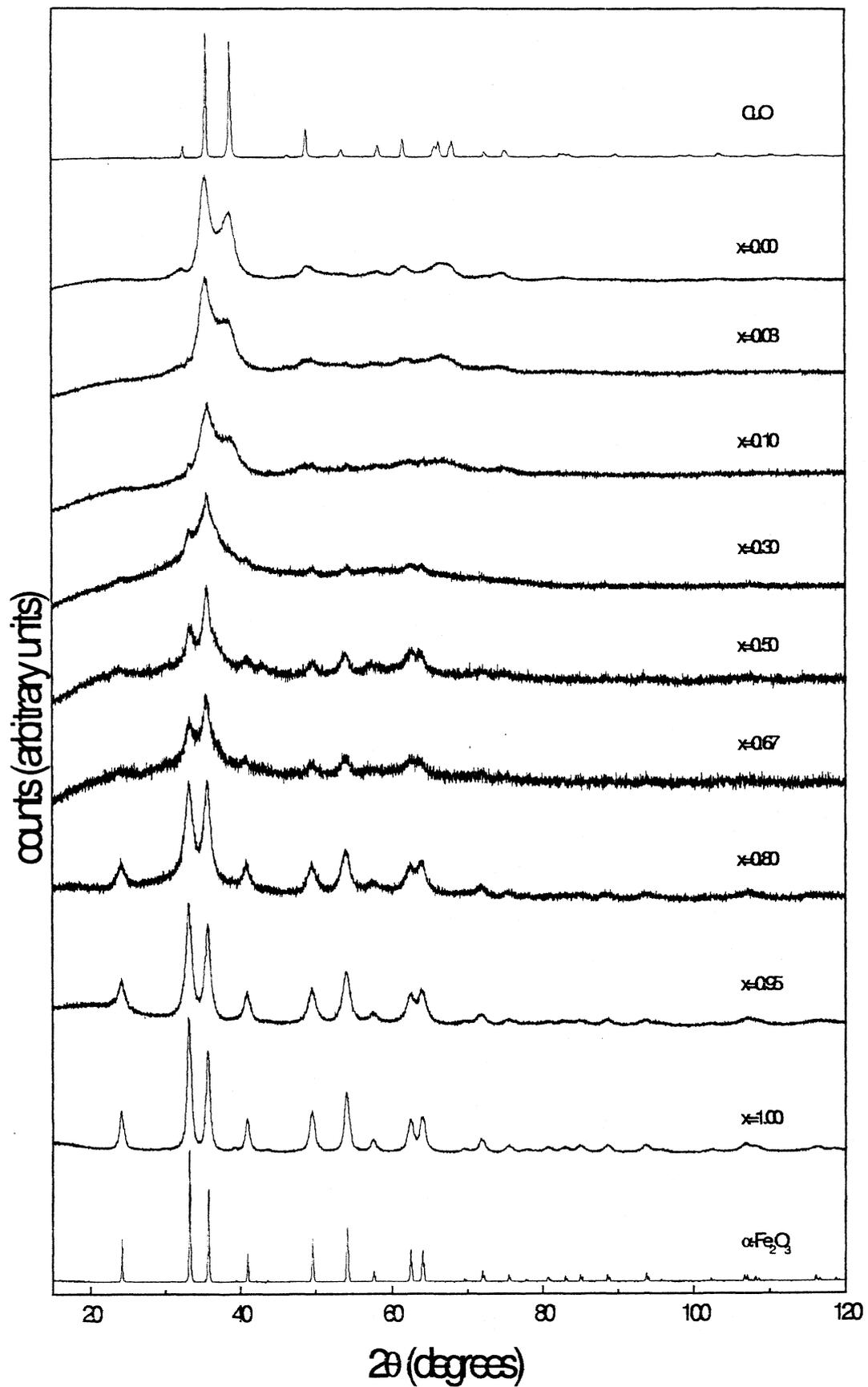


Figura 2.1: Patrones de difracción de rayos x de las muestras molidas. Para comparación incluimos también los patrones de los óxidos sin tratar.

también presentes, el modelo de dos fases que propusimos en el análisis Rietveld condujo a ajustes razonablemente buenos. No obstante, un análisis profundo de los diagramas ajustados muestra que existen rasgos de las figuras de difracción para concentraciones intermedias ( $x = 0.50-0.80$ ) que escapan sistemáticamente a este ajuste bifásico; las discrepancias se centran aproximadamente en torno a  $2\theta = 18.6$  y  $30.3^\circ$  (la presencia de este último puede notarse en los patrones correspondientes a  $x = 0.50$  y  $0.67$  de la Figura 2.1). Estos picos son de muy baja intensidad relativa, y se encuentran en grado tal de ensanchamiento que los ajustes con un modelo bifásico puede dar ajustes satisfactorios. La ubicación de estos picos anchos coincide con los de una ferrita de cobre ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) cúbica o tetragonal (ambos picos están presentes en sendas fases), lo que indicaría que alguna de estas fases (o una solución sólida del tipo  $\text{Cu}_y\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4$ , con  $0 \leq y \leq 1$ ) con estructura de espinela está presente en el sistema para valores intermedios de  $x$ . El pico de mayor intensidad de estas estructuras (en torno a  $2\theta = 35.8^\circ$ ) se da en el mismo rango angular que las líneas más intensas (y mejor conformadas) de la hematita, que al ensancharse dificultan la detección de esta fase producida en el sistema como consecuencia de la molienda (Figura 2.1). Aún pese a ello, puede verse que la relación de alturas de los picos más intensos del difractograma para concentraciones intermedias es inversa a la que se encuentra en el  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , con el pico en torno a  $36^\circ$  (en donde la espinela tiene su máxima intensidad) más alto que el de  $2\theta \approx 33^\circ$ . Ese rasgo se revierte para  $x \approx 1$ , en donde la relación de intensidades propia de la hematita se vuelve a alcanzar. En caso de no suponer que exista  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  esta relación de alturas cambiadas puede asociarse al pico de máxima intensidad en el  $\text{CuO}$  (que está en torno a  $35.4^\circ$ ) y teniendo en cuenta posibles orientaciones preferenciales, que enmascaran la presencia de una importante fracción de espinela en el sistema.

La forma de línea de un patrón de difracción depende de los efectos combinados de factores instrumentales y físicos. Es un hecho conocido que el pico asociado a una familia de planos que difractan rayos x lleva, una vez deconvolucionado o sustraído por algún método conveniente el aporte del instrumental, información sobre el tamaño del cristal capaz de difractar en forma coherente, y también sobre la microdeformación promedio en el mismo. El más simple de estos métodos, que consideramos adecuado en nuestro caso para un primer acercamiento, supone que el promedio pesado por el volumen del tamaño de los cristalitas puede estimarse a partir del ancho de línea [52]. Una vez descontado el aporte propio del instrumental (evaluado a partir de una línea cercana al pico de interés en un patrón estándar de  $\text{LaB}_6$ ) y utilizando la ecuación de Scherrer ( $K = 1$ ) obtuvimos la dimensión de material promedio  $D_S$  capaz de difractar coherentemente como función de  $x$  para las tres fases presentes.

Para el  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $D_S$  fue calculado utilizando el ancho de línea de la reflexión  $(1\ 0\ 4)$  (Figura 2.2). El error comparativamente grande en el tamaño para  $x = 0.03$  se asocia al bajo contenido de hematita y al ya mencionado solapamiento y ensanchamiento de los picos, que impide una determinación confiable. Los valores de  $D_S$  para la tenorita fueron calculados a partir del ancho de la línea  $(1\ 1\ \bar{1})$ . En este caso, debido al engrosamiento de los picos del  $\text{CuO}$ , la estimación empeora considerablemente para  $x > 0.30$ , y sólo tiene sentido físico para muestras con  $x < 0.80$ . Puede verse por simple inspección en la Fig. 2.1 para  $x$  pequeños que el ancho de línea aumenta cuando vamos de moliendas de  $\text{CuO}$  puro a las mezclas con pequeñas cantidades de hematita. Correspondientemente, el tamaño medio de los cristalitas de  $\text{CuO}$  que estimamos con la ecuación de Scherrer decrece ligeramente al apartarnos de  $x = 0$ . No obstante, los errores de estimación aumentan para valores de  $x$  mayores a 0.10, por lo que resulta difícil dar un comportamiento en todo el rango. La evaluación global de los resultados da un tamaño estimado por el procedimiento de Scherrer centrado en  $45 \pm 10 \text{ \AA}$ . El tamaño  $D_S$  para la espinela de cobre fue estimado a partir de la línea centrada en  $2\theta \approx 30^\circ$ ; se buscó también el tamaño característico a partir de la línea centrada en  $2\theta \approx 18.3^\circ$ , para contrastarlo con la evaluación anterior. Podemos ver los resultados obtenidos para la espinela en la Tabla

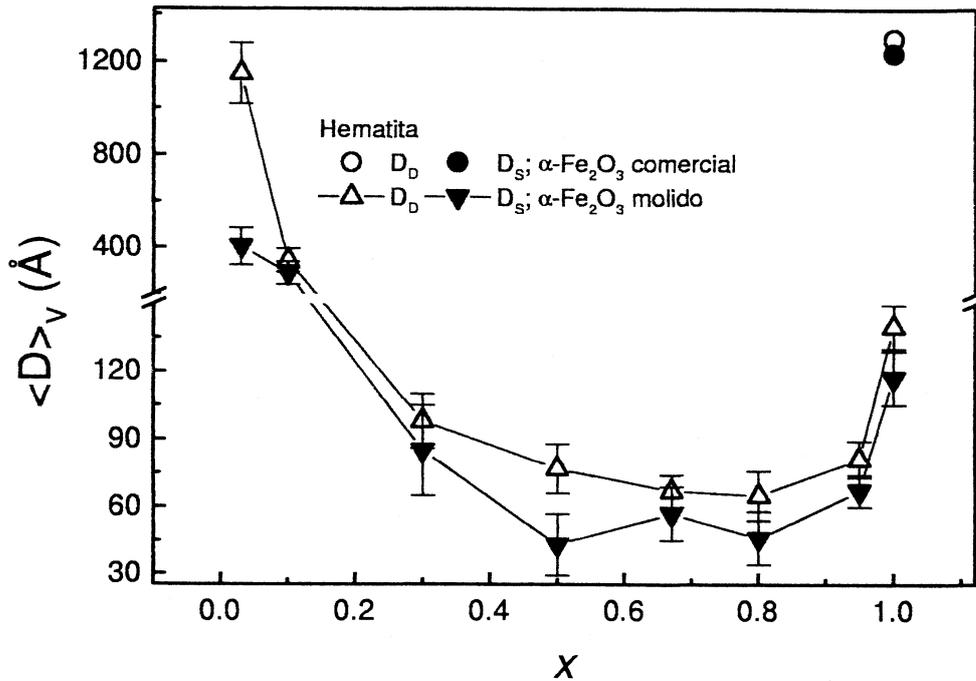


Figura 2.2: Tamaño medio de los cristalititos de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  vs el contenido atómico de Fe ( $x$ ), según fue determinado utilizando la ecuación de Scherrer ( $D_S$ , símbolos cerrados) o el método de Delhez ( $D_D$ , símbolos abiertos); incluimos también los tamaños para la hematita comercial sin moler. Agregamos líneas que unen los puntos como guía para una evaluación visual de la figura.

2.1. Los errores son comparativamente grandes debido a la poca intensidad relativa de los picos y a la dificultad para diferenciarlos del fondo; tienen en cuenta además la posibilidad de que la fase tetragonal másica posee dos máximos cercanos en esa región angular. Aún teniendo en cuenta los errores implícitos en esta evaluación, los resultados muestran que se trata de partículas muy pequeñas: los tamaños promedio correspondientes a  $x = 0.80$  y  $0.67$  se asocian a un rango de volúmenes que van entre 27 y 3 celdas unidad del  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  tetragonal másico (con constantes de celda  $a = 5.844 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.630 \text{ \AA}$ ). El valor de  $D_S$  tiende en algunos casos a ser algo mayor cuando se lo calcula a partir de la línea centrada en  $\approx 18^\circ$ ; esto sugiere la idea de que se trataría de partículas alargadas, que se estrechan en la dirección  $[2\ 0\ 0]$ .

Tabla 2.1: Tamaños  $D_S$  de los cristalititos de la fase con la estructura de la espinela, evaluados a partir de la línea en torno a  $2\theta \approx 30^\circ$  con la técnica de Scherrer, para las muestras con concentraciones intermedias. Los errores se indican con un subíndice.

$x$	0.50	0.67	0.80
$D_S$ (Å)	40 <sub>9</sub>	20 <sub>9</sub>	9 <sub>9</sub>

Si consideramos el proceso de preparación de las muestras, no es razonable suponer *a priori* que las microdeformaciones no estén contribuyendo al ancho de los picos. Sin embargo, el método de Scherrer, que por su sencillez es uno de los que más frecuentemente se encuentran en la bibliografía, no tiene en cuenta este efecto. Pueden ensayarse otros medios de evalu-

ación, también aproximados, postulando que el tamaño de grano y las contribuciones de las deformaciones pueden relacionarse con las componentes Lorentziana y Gaussiana del perfil de línea supuesto como pseudoVoigt. La evaluación del aporte de cada tipo de perfil al ancho de las líneas se realizó por medio de refinamientos Rietveld teniendo en cuenta todo el rango angular. Uno de los inconvenientes encontrados en el ajuste de las figuras de difracción para concentraciones intermedias estriba en que el polinomio que da cuenta del fondo del diagrama en un refinamiento Rietveld compensa parcialmente las modulaciones relativamente suaves y de baja intensidad asociadas a la tercera fase, que se conjuga con la posibilidad (generalmente presente) de que existan orientaciones preferenciales. De esta manera no fue posible realizar ajustes con un modelo tres fases para todas las concentraciones. Este procedimiento sí fue factible (proponiendo una espinela tetragonal como tercera fase) en el caso de la muestra con  $x = 0.67$ , en el que los picos en torno a  $2\theta = 18$  y  $30^\circ$  se encuentran algo mejor conformados.

Por otra parte, los refinamientos Rietveld con el modelo de dos fases ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y CuO) a los que hicimos referencia al comienzo serán confiables en los extremos de concentraciones  $x \approx 0$  y  $x \approx 1$ , en los que los anchos picos asociados a la  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  tienen una intensidad despreciable o nula. Al utilizar este modelo de dos fases para encontrar el tamaño promedio y las microdeformaciones asociadas al CuO y al  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en las muestras con concentraciones intermedias debe tenerse en cuenta el error implícito al no considerar todas las fases presentes. No obstante, dada la marcada diferencia entre la forma e intensidad de los picos del  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y CuO por un lado, y la espinela por el otro, es posible que los valores que ofrece esta tentativa constituyan una interpolación con mucho sentido. Los resultados encontrados en el caso de  $x = 0.67$  en que sí fue posible un análisis completo (con las tres fases), que están en buena concordancia relativa con los obtenidos para  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y CuO en el modelo bifásico, sugieren que ése es efectivamente el caso.

Aplicando el método de Delhez y coautores [53] a los mismos picos que fueron previamente analizados fuimos capaces entonces de discriminar el aporte al ensanchamiento del pico del promedio pesado con el volumen del tamaño de cristalito  $D_D$  y del promedio pesado de la deformación,  $\bar{\epsilon}$  para las dos fases antiferromagnéticas.

Pasemos a los resultados del análisis con un modelo bifásico. Los valores obtenidos para el tamaño del óxido férrico se muestran en la Figura 2.2. La similitud entre la dependencia de  $D_D$  y  $D_S$  con  $x$  muestra que la presencia del CuO no aumenta considerablemente la deformación inducida por el tratamiento mecánico. En forma análoga para el CuO, el valor de  $D_D$  sigue al de  $D_S$ , decreciendo para  $x$  pequeños. Los errores para el tamaño crecen marcadamente para  $x$  mayores, por encima de los correspondientes al análisis anterior. No obstante ello, puede discriminarse que el tamaño  $D_D$  oscila en torno de un valor significativamente mayor ( $75 \pm 25 \text{ \AA}$ ) que el obtenido a partir de la ecuación de Scherrer. Esto indica que existe un aporte importante al ancho de las líneas del óxido cúprico originado en las microtensiones. De hecho, para esta fase estimamos  $\bar{\epsilon} = 0.013 \pm 0.002$  en todo el rango de concentraciones que permite el análisis, un valor tres veces mayor que el obtenido para el alfa óxido férrico. Debe mencionarse que el CuO comercial, no sometido a tratamiento alguno, presenta ya ensanchamiento en la línea debido a deformaciones, que conducen a un valor de  $\bar{\epsilon}$  del mismo orden que los obtenidos para la hematita molida.

Respecto de la evolución del tamaño de cristalito para el óxido de hierro, los resultados nos muestran que el proceso de molienda lo reduce en un orden de magnitud para la muestra  $x = 1$  respecto del material inicial. Por otra parte, el tamaño final depende significativamente de la composición de la muestra. En la zona rica en hematita, el incremento en la proporción de CuO lleva a un decrecimiento en el tamaño medio de grano. En muestras con  $x \leq 0.50$  se observa un marcadísimo incremento en  $D_D$  (y en  $D_S$ ) conforme el contenido de hematita disminuye, especialmente para los valores más pequeños de  $x$ . La molienda es más efectiva en producir

cristalitos pequeños en el caso de CuO puro ( $73 \pm 12 \text{ \AA}$ ) que para  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  puro ( $140 \pm 12 \text{ \AA}$ ).

Los resultados que obtuvimos para la muestra con  $x = 0.67$ , en que sí fue posible un análisis con tres fases, se detallan en la Tabla 2.2. Debe destacarse que los resultados para las fases antiferromagnéticas están en buen acuerdo con la estimación anterior, en que solamente se tuvieron en cuenta en el modelo Rietveld dos fases. El tamaño estimado para la espinela está también en buena correspondencia con el obtenido con la ecuación de Scherrer. Los errores en la cuantificación porcentual molar de las fases presentes son difíciles de estimar, teniendo en cuenta el ancho y la superposición de los picos, la estadística de esta figura de difracción y la posible influencia del polinomio que ajusta el fondo en un patrón con picos muy anchos.

Creemos que el aporte dado por los distintos métodos en forma individual debe evaluarse con el conocimiento de las limitaciones de cada caso, de modo de obtener un panorama y una tendencia global de la microestructura obtenida. A modo de resumen de lo expuesto anteriormente, podemos inferir del análisis de las figuras de rayos x que:

1. El tamaño promedio de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  muestra un mínimo para concentraciones intermedias, en torno a los  $50 \text{ \AA}$ . Llega a  $\approx 140 \text{ \AA}$  en el extremo rico en  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y es casi un orden de magnitud mayor en el otro extremo.
2. El daño en el orden estructural en el CuO progresa cuando se incrementa el porcentaje de hematita desde  $x = 0$ , pero su tamaño de cristalito es menos sensible a este parámetro que la hematita, con un valor promedio que ronda los  $80 \text{ \AA}$ . La estructura del CuO se encuentra en un considerable estado de deformación.
3. Para concentraciones intermedias existe una fase con estructura de espinela ( $\text{Cu}_y\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4$  cubica o tetragonal) en el sistema, con tamaños –en el orden del nanometro– un orden de magnitud inferiores a los anteriormente estimados. El porcentaje de esta fase es difícil de evaluar por difracción de rayos x, debido al ancho y superposición de los picos entre otros factores.

El análisis anterior no agota en absoluto una descripción microestructural adecuada del material molido. Por ejemplo, debido a las peculiaridades propias del proceso de molienda, la microestructura de los óxidos obtenidos podría aún enmarcarse dentro de al menos dos escenarios distintos: podríamos tener a) solo una fragmentación sucesiva del polvo microcristalino inicial, que llevaría a un sistema de partículas pequeñas con una ancha distribución de tamaños, o b) un proceso iterativo consistente en sucesivas fragmentaciones y soldaduras, resultando en agregados microcristalinos compuestos de granos nanocristalinos separados entre sí por bordes de grano de ancho mayor o menor dependiendo de lo energético y lo prolongado en el tiempo de la molienda. Este último proceso daría lugar a los llamados materiales nanoestructurados. Tanto los patrones de difracción de rayos x como los obtenidos en microscopía electrónica permiten descartar una amorfización total, por lo que se ha desechado esa tercera posibilidad –que ocurre frecuentemente como consecuencia de moliendas prolongadas– en la enumeración anterior.

De modo de discernir el marco correcto para los materiales obtenidos, realizamos observaciones por medio de microscopía electrónica de transmisión (TEM). Las micrografías electrónicas de campo claro nos muestran que los polvos molidos están en un alto grado de aglomeración, con tamaños de partícula al menos un orden de magnitud mayores que los estimados en el análisis de los patrones de difracción de rayos x (por ejemplo la micrografía de la izquierda en la Fig. 3.2 en el Capítulo 3 ilustra esto para el caso  $x = 1$ ). Sin embargo, puede verse en las micrografías electrónicas de campo oscuro que los cristales capaces de una difracción coherente de electrones son pequeñas unidades (de tamaños en el orden de los diez nanómetros, en buen

Tabla 2.2: Tamaños, microdeformaciones y fracción molar en la muestra con  $x = 0.67$ , obtenidos del análisis con tres fases ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO y CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tetragonal). Los errores se indican con un subíndice.

$x$	$D_D$ (Å)	$\tilde{\epsilon}$	% mol.
CuO	90 <sub>10</sub>	0.012 <sub>3</sub>	54
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60 <sub>6</sub>	0.004 <sub>2</sub>	36
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	20 <sub>9</sub>	0.007 <sub>4</sub>	10

acuerdo con difracción de rayos x) densamente aglomeradas, descartando entonces la primera posibilidad esbozada en el párrafo anterior, en favor de la segunda sugerencia (Fig. 3.2). El aporte de TEM a la descripción de la microestructura es mucho más rico que ésta visión parcial, pero de modo de no engrosar este capítulo primero y no aburrir al lector, postergamos un análisis más detallado de la microestructura del material mediante la microscopía electrónica para los capítulos o secciones que se ocupan de cada región de concentraciones particular.

### 2.3.2 Análisis Mössbauer

Los espectros Mössbauer se muestran en la Figura 2.3. Hasta  $x = 0.30$ , en los espectros a temperatura ambiente se ve la coexistencia de un doblete ancho y un sextete. Esta fracción magnéticamente desdoblada corresponde a  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En todos los casos, el doblete central tiene un corrimiento isomérico  $\delta$  correspondiente a Fe<sup>3+</sup>, y el desdoblamiento cuadrupolar,  $\Delta$ , está dentro del rango 0.9-1.3 mm/s. A pesar de que es posible que exista un doblete en los espectros correspondientes a las muestras con  $x = 0.95$  y 1, la distribución en el tamaño de partículas y la relajación experimentada por estos espectros a temperatura ambiente ensanchan considerablemente las líneas, dificultando identificar su contribución individual. Como nuestro interés fundamental en esta etapa es cuantificar la proporción relativa de las áreas asociadas a cada señal, y no en la relajación o en los detalles de la distribución de campos hiperfinos, hemos simulado su efecto combinado incluyendo una sola línea ancha en el ajuste. En esta sección llevaremos a cabo este mismo procedimiento cada vez que nos enfrentemos con este tipo de espectros. Adicionalmente, por simplicidad y a los efectos de cuantificar las áreas, incluimos otras componentes magnéticas con líneas muy anchas (aunque en una interpretación más realista habría que apelar a una distribución de campos hiperfinos o a modelos que tengan en cuenta las relajaciones temporales por el intercambio de energía entre los iones y el medio) cuando es preciso. Supondremos también una fracción libre de retroceso similar para todos los entornos presentes, por lo que la proporción relativa del área de un subespectro será considerada equivalente a la fracción de núcleos de Fe en un entorno dado.

#### Análisis de los subespectros correspondientes a $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

A temperatura ambiente el aporte a los espectros Mössbauer debido al sextete atribuido a  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> decrece a medida que  $x$  se incrementa. Sin embargo, hay un incremento en dicha población para  $x > 0.80$  (Figura 2.4).

Exceptuando el caso  $x = 0.10$ , los espectros para todas las concentraciones experimentan cambios marcados cuando bajamos la temperatura, como puede verse en la parte derecha de la Fig. 2.3. Debido a su complejidad, comenzamos a analizarlos a partir del subespectro asociado a  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> desdoblado magnéticamente.

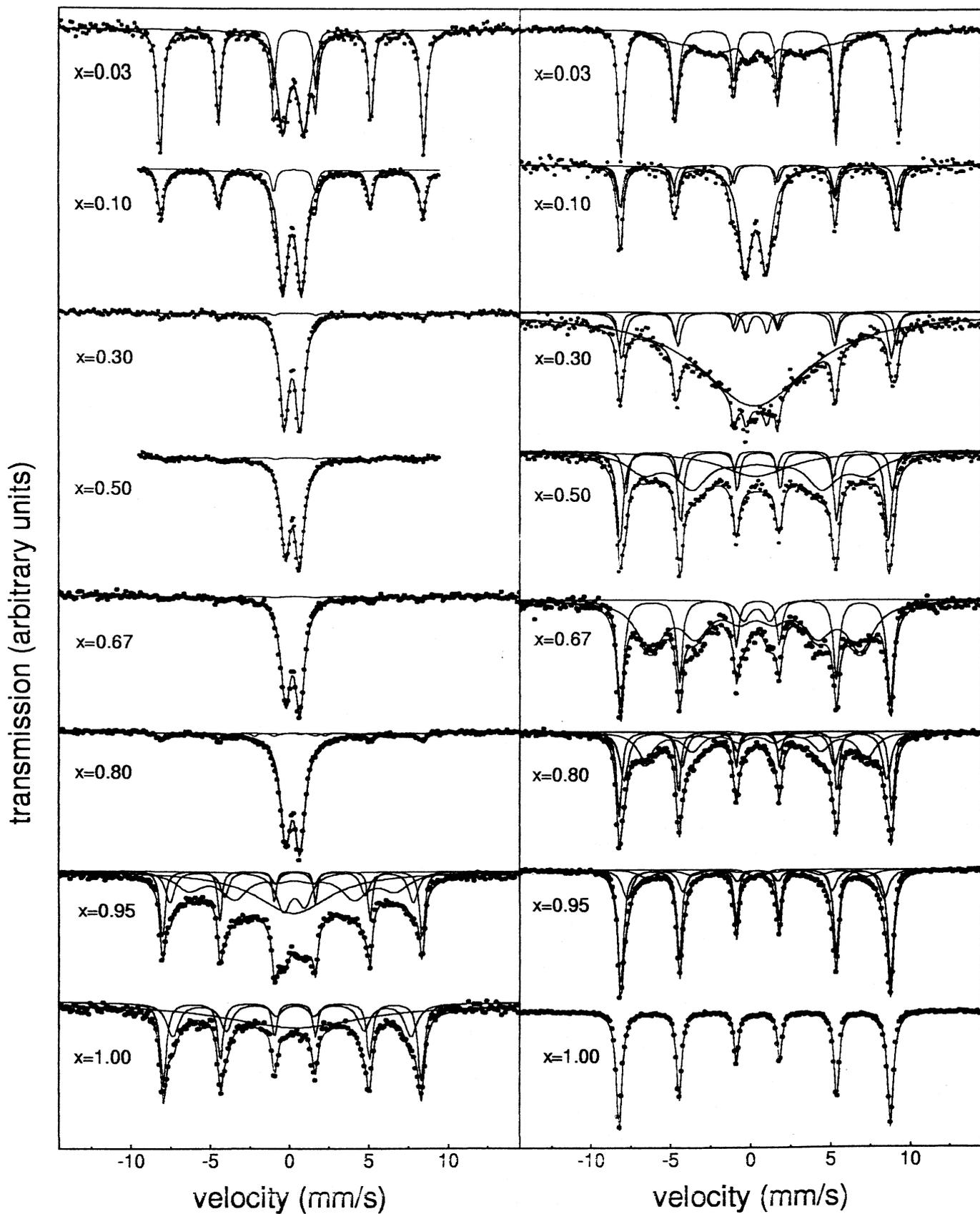


Figura 2.3: Espectros Mössbauer para las muestras molidas, tomados a temperatura ambiente (izquierda) y a 30 K (derecha).

La rotación colectiva de los espines respecto del eje  $[0\ 0\ 1]$  que ocurre en la transición de Morin ( $T_M = 263\text{ K}$ ) en la hematita másica pura puede detectarse claramente utilizando la espectroscopía Mössbauer. De hecho, el corrimiento cuadrupolar ( $2\epsilon$ ) cambia de  $-0.20$  a  $0.40\text{ mm/s}$  cuando el arreglo magnético cambia de ferromagnético débil a antiferromagnético. Si la morfología del óxido férrico corresponde a un sistema de pequeñas partículas, o existen tensiones por causa de defectos estructurales, o se incorpora agua o grupos OH,  $T_M$  decrece (pudiendo llegar a suprimirse) y la región de temperatura en la que la transición tiene lugar se ensancha considerablemente [54]. En nuestro caso, el sextete correspondiente a hematita bien desdoblada a baja temperatura (fracción que tomamos como aquella con campos  $B_{hf} > 500\text{ kOe}$ ) fue ajustada considerando dos componentes, de modo de poder tener en cuenta los dos posibles estados magnéticos (ferromagnético débil y antiferromagnético).

La Tabla 2.3 muestra que en promedio el valor de  $2\epsilon$  a  $30\text{ K}$  para la hematita de tipo másica es positivo para  $x$  bajos, y se vuelve gradualmente negativo a medida que la concentración de hematita aumenta. Esto nos indica que la transición se suprime gradualmente cuando  $x$  aumenta. Además, el valor  $2\epsilon \approx -0.20\text{ mm/s}$ , registrado a baja temperatura para la muestra de hematita pura molida, muestra que el óxido permanece en su estado ferromagnético débil a  $30\text{ K}$  para  $x = 1$ . Tomaremos la fracción de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  superparamagnética<sup>2</sup> a temperatura ambiente como la diferencia entre la fracción de hematita que está bien resuelta a baja temperatura (definida en el párrafo anterior) y el porcentaje desdoblado magnéticamente a temperatura ambiente. En la Figura 2.4a) se puede ver que esta fracción es depreciable para  $x$  baja, y se incrementa casi linealmente a medida que lo hace la concentración de Fe. El ancho de línea correspondiente a la hematita también se incrementa con  $x$ , y los valores de  $B_{hf}$  disminuyen con respecto a los  $538\text{ kOe}$  encontrados para  $x = 0.03$  (Tabla 2.3). Todos estos factores son una clara evidencia que, de acuerdo a los resultados aportados por la difracción de rayos x, a bajas concentraciones de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  la cristalinidad no está tan afectada por la molienda como lo está para valores de  $x$  mayores.

### Clasificación de las otras señales

Hasta ahora hemos hecho un primer análisis de los resultados Mössbauer para los subspectros que pueden ser fácilmente asignados a  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Proseguiremos ahora con la fracción restante.

El espectro a temperatura ambiente para  $x = 1.00$  comprende la contribución de campos hiperfinos muy bajos, y no la coexistencia de un doblete y un sextete típica de los sistemas de nanopartículas antiferromagnéticas no interactuantes cuando existe una distribución en el tamaño de los cristalitos (ver Sección 3.4 en el Capítulo 3). Excepto para esta muestra, que claramente muestra un solo sitio correspondiente a hematita en estado ferromagnético débil, los espectros muestran una o más componentes a baja temperatura (Figura 2.3). Es difícil asignar esta señal en modo directo a alguna fase o fases. El comportamiento magnético con la temperatura cambia con  $x$ , sugiriendo que estas señales pueden tener origen diferente en los distintos rangos de  $x$ . En un intento de clasificarlos, distinguimos dos conjuntos de subspectros a baja temperatura:

- Para la muestra con  $x = 0.03$ , el doblete observado a temperatura ambiente casi ha desaparecido, dando lugar a un espectro magnético con claros indicios de relajación y un campo medio de  $\approx 300\text{ kOe}$ . Esta señal, que coexiste con una señal de hematita comparable a la encontrada en cristales de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  de tamaño macroscópico y que no incrementa su población al descender la temperatura, se asemeja a la asignada a una

<sup>2</sup>Dentro del tiempo de medida característico de la espectroscopía Mössbauer,  $\approx 10^{-8}\text{ s}$ .

Tabla 2.3: Parámetros hiperfinos de las muestras molidas (de izquierda a derecha, concentración de Fe, campo magnético hiperfino, desdoblamiento cuadrupolar, corrimiento isomérico, corrimiento cuadrupolar, ancho de línea y área relativa), obtenidos de los espectros Mössbauer a baja temperatura. Los subíndices indican los errores; éstos no se indican en los parámetros cuyo valor ha sido fijado en la última iteración.

$x$	$B_{\text{hf}}$ (kOe)	$\Delta$ (mm/s)	$\delta$ (mm/s)	$2\epsilon$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	I (%)
0.03	538 <sub>3</sub>		0.48 <sub>1</sub>	0.26 <sub>1</sub>	0.31 <sub>1</sub>	51 <sub>4</sub>
	301 <sub>5</sub>		0.52	0.03	1.5 <sub>1</sub>	32 <sub>6</sub>
			0.37		4	17
0.10	539 <sub>5</sub>		0.47 <sub>1</sub>	0.34 <sub>2</sub>	0.25	19 <sub>2</sub>
	532 <sub>5</sub>		0.48 <sub>1</sub>	0.05 <sub>2</sub>	0.36 <sub>2</sub>	24 <sub>2</sub>
		1.32	0.43		0.90 <sub>2</sub>	57 <sub>3</sub>
0.30	538 <sub>5</sub>		0.48 <sub>1</sub>	0.14 <sub>3</sub>	0.25 <sub>3</sub>	5 <sub>2</sub>
	524 <sub>5</sub>		0.47 <sub>1</sub>	0.00 <sub>1</sub>	0.40 <sub>5</sub>	10 <sub>2</sub>
		1.26 <sub>6</sub>	0.48 <sub>3</sub>		0.41 <sub>1</sub>	2 <sub>1</sub>
			0.35		8.1	83 <sub>3</sub>
0.50	519 <sub>5</sub>		0.52 <sub>1</sub>	0.20 <sub>3</sub>	0.27 <sub>5</sub>	10 <sub>2</sub>
	521 <sub>5</sub>		0.46 <sub>1</sub>	-0.29 <sub>2</sub>	0.36 <sub>2</sub>	26 <sub>3</sub>
	430 <sub>1</sub>		0.45	-0.11	2.3 <sub>2</sub>	44 <sub>6</sub>
			0.4		5.2 <sub>9</sub>	20 <sub>4</sub>
0.67	527 <sub>5</sub>		0.49 <sub>1</sub>	-0.16 <sub>2</sub>	0.27 <sub>2</sub>	24 <sub>3</sub>
	500 <sub>3</sub>		0.48 <sub>2</sub>	-0.20 <sub>4</sub>	0.5 <sub>1</sub>	13 <sub>3</sub>
	400 <sub>5</sub>		0.43	-0.08	1.7 <sub>1</sub>	57 <sub>5</sub>
		1.5 <sub>1</sub>	0.49 <sub>5</sub>		0.9 <sub>1</sub>	6 <sub>1</sub>
0.80	531 <sub>5</sub>		0.48 <sub>1</sub>	-0.15 <sub>1</sub>	0.25 <sub>2</sub>	23 <sub>3</sub>
	513 <sub>5</sub>		0.48 <sub>1</sub>	-0.17 <sub>1</sub>	0.47 <sub>4</sub>	27 <sub>4</sub>
	435 <sub>2</sub>		0.47	-0.04	1.7 <sub>1</sub>	47 <sub>4</sub>
		1.92 <sub>5</sub>	0.49		0.7 <sub>1</sub>	3 <sub>1</sub>
0.95	525 <sub>5</sub>		0.48 <sub>1</sub>	-0.14 <sub>1</sub>	0.30 <sub>1</sub>	60 <sub>2</sub>
	500 <sub>5</sub>		0.48 <sub>1</sub>	-0.12 <sub>1</sub>	0.57 <sub>1</sub>	26 <sub>1</sub>
	430 <sub>1</sub>		0.47	0.02	1.8 <sub>1</sub>	12 <sub>2</sub>
		1.2 <sub>1</sub>	0.48 <sub>1</sub>		0.50 <sub>4</sub>	2 <sub>1</sub>
1.00	528 <sub>5</sub>		0.48 <sub>1</sub>	-0.20 <sub>1</sub>	0.31 <sub>1</sub>	100

solución sólida Cu(Fe)O de bajo contenido de Fe [55, 56, 57]. Para  $x = 0.10$ , encontramos que el doblete, con líneas algo más anchas, persiste a baja temperatura y tiene casi la misma población relativa que a la temperatura ambiente (Figura 2.4a)). Esto muestra que la señal no desdoblada magnéticamente que origina el doblete a temperatura ambiente no se ha ordenado o bloqueado sus espines a la temperatura más baja medida. Notamos entonces que, de tener el doblete a temperatura ambiente en las muestras con  $x = 0.03$  y 0.10 el mismo origen, su temperatura de bloqueo u orden descende conforme  $x$  va de 0.03 a 0.10.

- El subespectro para la muestra con  $x = 0.30$  es complejo; comprende una componente con campos hiperfinos relativamente bajos y posiblemente una componente para o superparamagnética. A medida que se incrementa  $x$ , esta señal evoluciona hacia un sitio

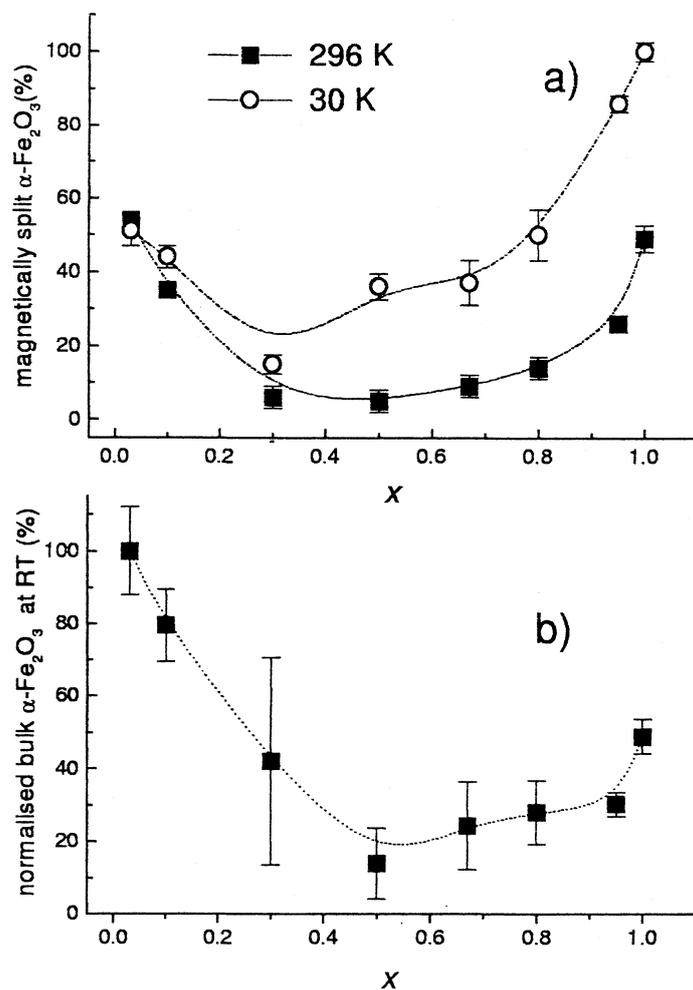


Figura 2.4: a) Porcentaje de la señal Mössbauer de hematita desdoblada magnéticamente a temperatura ambiente y a 30 K; b) porcentaje de señal de hematita desdoblada magnéticamente a temperatura ambiente normalizado por el porcentaje desdoblado a 30 K (b)), como función de  $x$ . Las líneas que unen los puntos experimentales son solamente una ayuda visual.

mejor resuelto con un valor mayor de  $B_{\text{hf}}$  ( $\approx 430$  kOe). Este subespectro, a diferencia de la situación en el conjunto anteriormente descrito, está presente dentro de un rango de concentraciones donde  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ha adquirido un tamaño de grano mínimo tras la molienda (ver la Fig. 2.2, el incremento de una fracción superparamagnética en las Figuras 2.4a y b, el comportamiento de los parámetros hiperfinos en la Tabla 2.3). Como se ve en la Figura 2.3, para  $x > 0.80$  la población del ancho subespectro magnético decrece paulatinamente —mientras que el tamaño de grano se incrementa (Figs. 2.1 y 2.2) y la proporción de Cu presente en la muestra decrece— y finalmente desaparece en el espectro correspondiente a  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  puro. El valor de campo magnético hiperfino a 30 K está muy por debajo del generalmente medido en  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (ver Apéndice B). No obstante se verá luego que la forma y valor medio de  $B_{\text{hf}}$  de estos subespectros se encuentran afectados por fluctuaciones térmicas (las Figuras 4.4 y 4.5 del Capítulo 4 muestran el comportamiento de la señal para  $x = 0.67$  al descender la temperatura). Los porcentajes evaluados para esta fase por espectroscopía Mössbauer son relativamente grandes (del orden del 50 %, como se ve en la Tabla 2.3) y se encuentran en un rango de valores de  $x$  en los que el Fe es un componente mayoritario. El hecho de que una fase rica en Fe asociada a este entorno (que difiere del entorno asociado al interior de los carozos de hematita) no sea evidente

por simple inspección en los patrones de rayos x de la Figura 2.1 hace pensar en un alto grado de desorden estructural. Teniendo en cuenta los resultados de difracción de rayos x, el conjunto de estas observaciones permite asociar esta señal al ambiente fuertemente perturbado (por deformaciones y tamaño finito) de los granos nanométricos de la espinela de cobre, producida por una reacción mecanoquímica entre el  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el CuO luego de que la reactividad de estos óxidos fuera incrementada por el proceso de molienda.

Existe entre estos dos conjuntos de muestras ( $0 \leq x < 0.30$  y  $0.30 < x \leq 0.95$ ) un punto de inflexión marcado por el subespectro de la muestra con  $x = 0.30$ . Parece posible atribuir la forma de este subespectro al efecto combinado de las señales pertenecientes a los dos conjuntos anteriores, correspondientes a dos entornos bien distintos que se encontrarían en proporción relativa comparable.

### 2.3.3 Medidas de Magnetización

Las curvas de magnetización ( $M$ ) vs. campo magnético aplicado ( $H$ ) que tomamos a temperatura ambiente y a 10 K se muestran en la Fig. 2.5. Estas curvas no alcanzan un valor de saturación en los máximos campos aplicados (50 kOe). Exceptuando la muestra con  $x = 0.67$ , que muestra claros signos de histéresis hasta por lo menos 30 kOe, las curvas siguen un comportamiento aproximadamente lineal, típico de sistemas antiferromagnéticos, para campos mayores que 20 kOe. Para las muestras con  $x = 0.67$  y 0.80,  $M$  se incrementa más rápidamente a bajos campos y alcanza valores mayores a campos altos, en comparación con los correspondientes a las muestras con  $x = 0.00$ , 0.95 y 1.00. Definimos la magnetización residual  $M_0$  mediante la extrapolación a  $H = 0$  de la dependencia lineal a alto campo, mientras que obtenemos la susceptibilidad de alto campo  $\chi_H$  a partir de la pendiente de esa recta (Figuras 2.6a)y b)). Pese a no mostrar un comportamiento lineal a altos campos, también mostramos en esa figura los resultados de la extrapolación para la muestra con  $x = 0.67$  luego de un ajuste lineal para campos magnéticos entre 40 y 50 kOe, como recurso para caracterizarla en forma cuantitativa.

Los valores relativamente pequeños de  $M_0$  encontrados por este procedimiento en los extremos  $x = 0$  y  $x \approx 1$  sugieren que los polvos molidos están compuestos fundamentalmente por mezclas de pequeñas partículas de los óxidos de partida. En particular, los valores para  $x \approx 1$  no difieren de los encontrados en muestras máscas de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en estado ferromagnético débil [29] pese al tratamiento a que fueron sometidas las muestras. La región de concentraciones intermedias muestra valores de  $M_0$  un orden de magnitud superiores a los anteriores. Sin embargo, si tomamos los valores de magnetización de saturación  $M_s$  a baja temperatura publicados para los materiales ferrimagnéticos potencialmente producidos en la molienda –tanto en muestras máscas de ferrita de cobre, donde  $M_s \approx 30$  emu/g (ver [58], página 197) como molidas, donde  $M_s \approx 30$ –40 emu/g [40]– se inferiría que de haberse formado CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ésta solamente podría encontrarse en un porcentaje muy bajo.  $\chi_H$  a 10 K (a diferencia de lo que sucede a temperatura ambiente) puede ser expresado de un modo bastante aproximado utilizando la relación lineal  $(1-x)\chi_0 + x\chi_1$ , donde  $\chi_0$  y  $\chi_1$  son las susceptibilidades a alto campo del CuO y el  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puro molido, respectivamente (Figura 2.6b)).

Para las muestras con  $x = 0.00$ , 0.67 y 0.80 el campo coercitivo  $H_c$  es despreciable a temperatura ambiente (Tabla 2.4), denotando un estado superparamagnético dentro de la ventana temporal que caracteriza estos experimentos ( $\approx 100$  s). En cambio, se observa un valor apreciable de  $H_c$  para las muestras con  $x = 0.95$  y 1.00 en las mismas circunstancias. A 10 K, el incremento observado en la coercitividad en todas las muestras (Tabla 2.4) evidencia el bloqueo de los momentos magnéticos de las partículas.

La muestra con  $x = 0.67$ , además de exhibir los más grandes valores de magnetización, tiene un lazo de histéresis con una forma peculiar y un comportamiento anómalo a baja temperatura

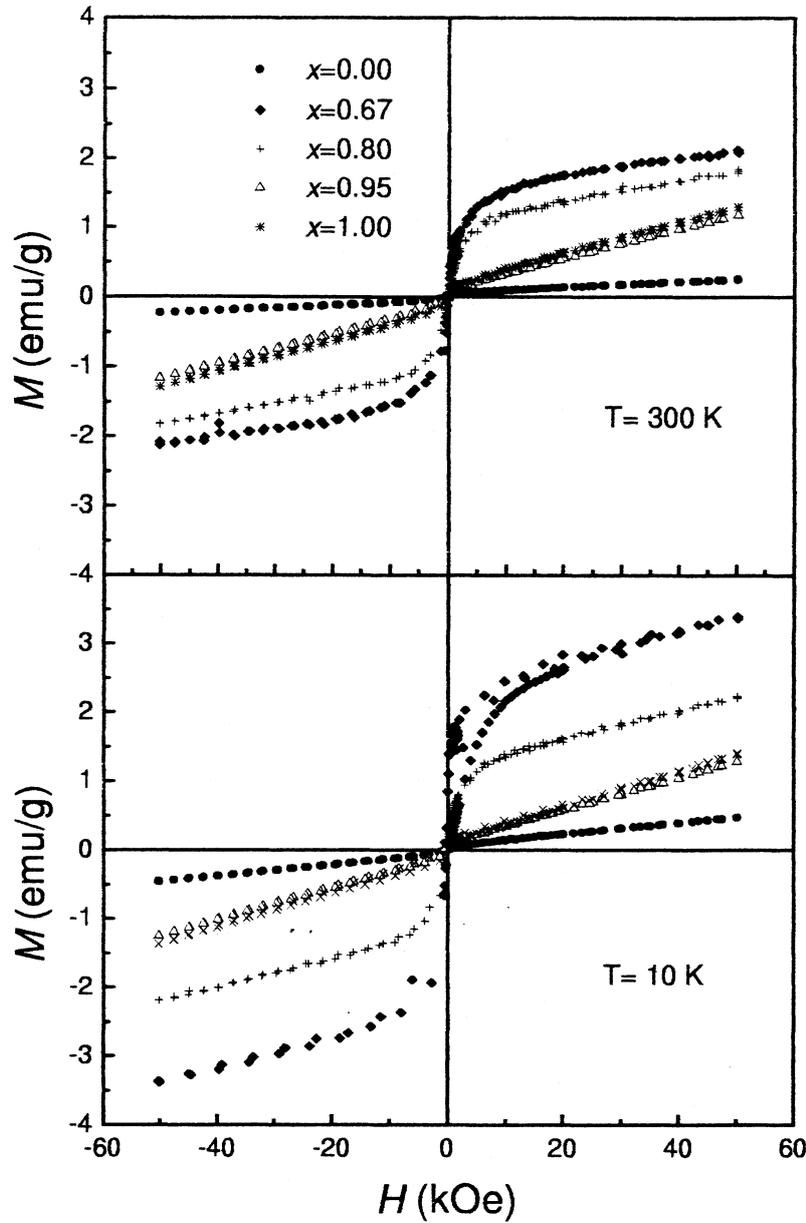


Figura 2.5: Curvas de Magnetización ( $M$ ) vs. campo aplicado ( $H$ ) de las moliendas, tomadas a temperatura ambiente y a 10 K.

Tabla 2.4: Campos coercitivos  $H_c$  a temperatura ambiente y a 10 K.

$x$	0.00	0.67	0.80	0.95	1.00
$H_c$ a 300 K (kOe)	0.08	0.08	0.07	0.27	0.27
$H_c$ a 10 K (kOe)	0.23	0.18	0.28	0.75	0.75

(Fig. 2.7). Puede verse que, a magnetización constante, el lazo es más angosto en la zona de magnetización pequeña ( $\Delta H = 2H_c \approx 600$  Oe) que para magnetizaciones intermedias ( $\Delta H \approx 6$  kOe para  $M \approx 1$  emu/g). Por otra parte, el ciclo es anómalo en el sentido que la curva virgen queda por debajo de la curva remagnetizante al menos hasta campos de  $\approx 20$  kOe. La Figura 2.7, en la que la curva inicial se destaca con símbolos llenos, muestra esto en forma

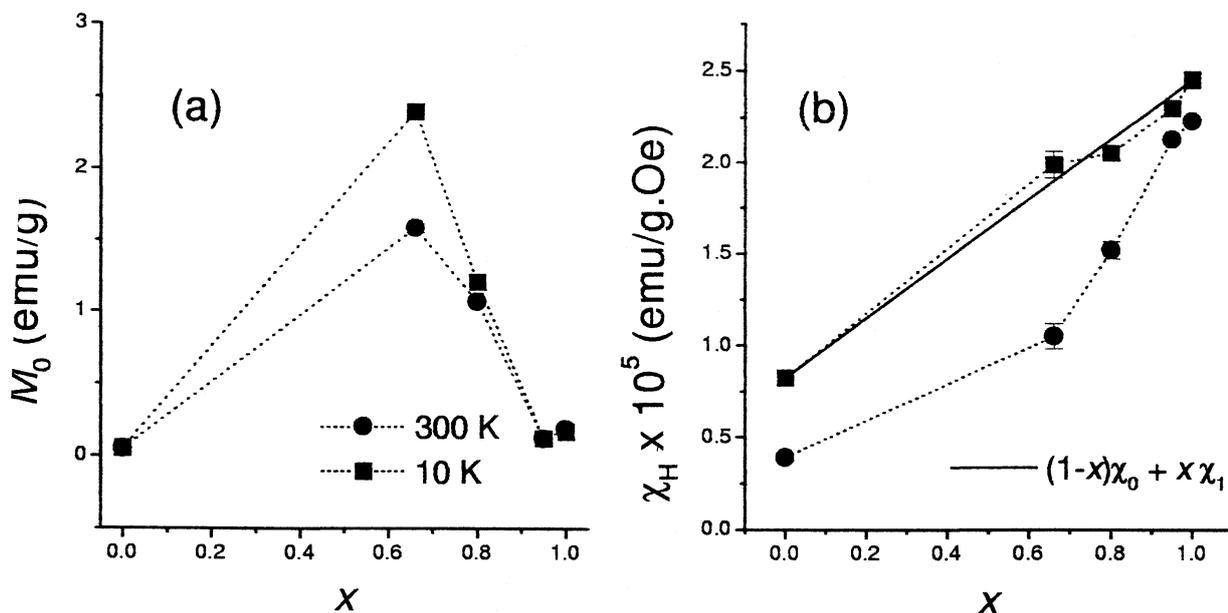


Figura 2.6: Magnetización residual ( $M_0$ ) para las moliendas, obtenida luego de la extrapolación  $H = 0$  del comportamiento lineal de la magnetización a altos campos. La pendiente de las rectas está representada por la susceptibilidad de alto campo ( $\chi$ ).

nás conspicua. Además, como se verá en mayor detalle en el Capítulo 4, no se alcanza un comportamiento lineal (no se satura el momento no compensado) ni aun a los campos de medida más altos, en los que prosigue abierto el ciclo de histéresis. Todos estos hechos sugieren que en esta muestra se ha alcanzado un estado magnético particular a baja temperatura [31, 6, 7, 59].

## 2.4 Discusión

### 2.4.1 Tamaño y deformación de los cristales de CuO y $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

El análisis de los patrones de rayos x y la microscopía electrónica muestran que luego de 10 hs de moler las mezclas de CuO y  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenemos sistemas nanoestructurados para todo el rango de concentraciones. El estudio de las figuras de difracción nos sugiere que se han formado cristalitas de CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> para concentraciones intermedias, cuyos tamaños (del orden de 15 Å) comprenden algunas decenas de celdas unidad de esta fase. Los resultados Mössbauer a baja temperatura muestran también la presencia de otras señales distintas del  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en todas las muestras con  $x < 1$ . Discutiremos el posible origen de esos subespectros y los valores de magnetización encontrados en las secciones siguientes.

El comportamiento no monótono del tamaño de cristalito de la hematita con  $x$  que resulta del estudio de rayos x (Figura 2.2) se ve también reflejado en las medidas Mössbauer, como veremos a continuación. Para un valor dado de  $x$  normalizamos la fracción de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resuelta a temperatura ambiente dividiéndola por el porcentaje de hematita que se desdobra a baja temperatura. Esto es, normalizamos la curva de temperatura ambiente en la Figura 2.4a) por medio de la curva tomada a baja temperatura, obteniendo de esa manera la curva de la figura 2.4b). Notamos que esta función de  $x$  (que es una medida de la fracción de hematita que no relaja superparamagnéticamente a temperatura ambiente) responde al tamaño promedio de dominio <sup>3</sup>, presentando rasgos muy similares a los de la evolución del tamaño de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

<sup>3</sup>Para una dada distribución de tamaños y dadas dos temperaturas, esto no siempre ocurrirá. Por ejemplo,

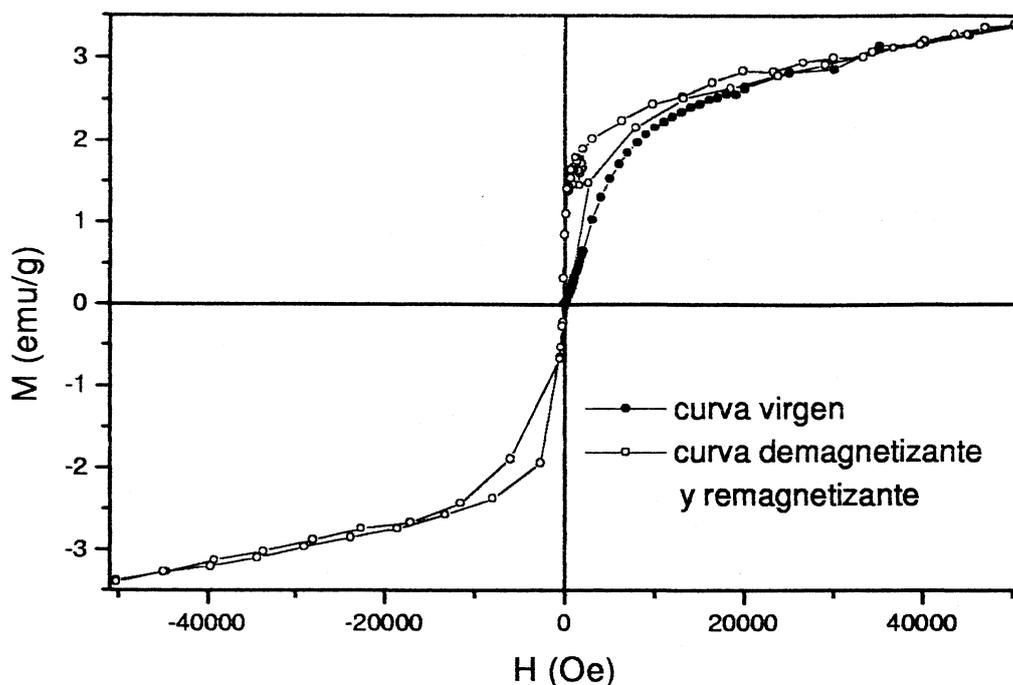


Figura 2.7: Ciclo de histéresis para la muestra con  $x = 0.67$ . Se destaca la curva inicial con símbolos llenos. Las líneas llenas que unen los puntos experimentales son solamente una ayuda al ojo.

con la concentración (Fig. 2.2). El pronunciado decrecimiento en la curva  $D_D$  asociada al  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  cuando aumenta la concentración de Fe para  $x$  pequeños se correlaciona también con el comportamiento del parámetro hiperfino  $2\epsilon$ , la disminución del campo hiperfino de la hematita y el incremento de su ancho de línea 2.3. Es preciso observar, no obstante, que la tendencia creciente de la fracción de  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  superparamagnético para  $x \approx 1$  que se ve en la Fig. 2.4b), coincidente con la que se observa por rayos x en el tamaño  $D_D$  de la hematita (Fig. 2.2), puede estar siendo afectada (además de por el tamaño promedio a través de la barrera de anisotropía  $KV$ ) por fuertes interacciones de intercambio entre las partículas (ver Capítulo 3). En este rango rico en  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  el parámetro  $2\epsilon$  a baja temperatura no recupera los valores positivos (ver Tabla 2.3), mostrando que a pesar de los tamaños de grano relativamente mayores a los de concentraciones intermedias, no ocurre la transición de Morin debido al todavía pequeño tamaño de grano y/o existencia de deformaciones en los cristallitos.

El hecho de que el  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  muestre tamaños de partícula comparativamente grandes para bajos  $x$ , como hemos visto a partir de rayos x y espectroscopía Mössbauer, acompaña los valores de las durezas de los óxidos estudiados. En efecto, según la escala semicuantitativa Mohs para minerales, la dureza relativa de la tenorita tiene un grado entre 3.5 y 4, mientras que un valor entre 5 y 6 es el que se observa para la hematita [60]. La definición de esta escala de dureza implica que un cristal macroscópico de hematita no podría ser rayado por uno de  $\text{CuO}$ . Esto permitiría entender que para bajos  $x$  el material más blando (el  $\text{CuO}$ ) sería el que principalmente absorbería la energía entregada durante el proceso de molienda. El incremento de  $x$  implica el aumento de la probabilidad de que dos partículas de hematita estén en contacto en el polvo. Puesto que la hematita es capaz de rayarse a sí misma, al crecer su proporción

---

en una distribución en la que el menor tamaño de grano ya esté bloqueado a temperatura ambiente. En este caso particular sí habría una buena correlación entre estas cantidades debido a la ancha distribución de tamaños, a la rápida variación de  $\tau(KV/k_B T)$  con su argumento en los sistemas antiferromagnéticos y al hecho de tener temperaturas de bloqueo asociada al tiempo Mössbauer  $T_B(\text{MOS})$  en el rango adecuado.

se incrementa la fracción de energía entregada que estas partículas son capaces de absorber. Resultados similares se han encontrado para moliendas realizadas en el sistema  $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ , que mostraron que el  $\text{CuO}$  es el más afectado por las tensiones aplicadas durante la molienda, en relación óxido de  $\text{Cr}$  [61], material con dureza Mohs mayor.

Como lo habíamos destacado en esta misma sección, en la región de  $x$  cercana a 1, el tamaño de los cristalitas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  aumenta (Fig. 2.2). Esto indica que la presencia de pequeñas cantidades de  $\text{CuO}$  influye en el proceso de molienda. Inferimos entonces que otros parámetros más allá de los puramente mecánicos afectan la molienda, al menos para estas altas concentraciones de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , y juegan un rol importante en la microestructura final. Por ejemplo, si ocurriera la difusión de  $\text{Cu}$  dentro de la matriz de hematita, esta podría debilitar su estructura; la ausencia de  $\text{Cu}$  en el sistema anularía este efecto que juega en favor de la fractura, llevando a un aumento del tamaño de hematita a medida que el  $\text{CuO}$  se hace más escaso. Es también posible que el mecanismo real que lleva a este comportamiento no monótono en el tamaño de la hematita deba también incluir la formación gradual de la fase producto (la espinela) en los rangos intermedios de  $x$  según progresa el tiempo de molienda, que es un factor que hemos ignorado en nuestra explicación simplificada.

### 2.4.2 Región de $x$ pequeña: solución sólida $\text{Cu}(\text{Fe})\text{O}$

Los parámetros hiperfinos de la componente no magnética observada en el espectro Mössbauer a temperatura ambiente para las muestras con  $x \leq 0.10$ , que coexiste con hematita en buen estado cristalino, coinciden con muchos dobletes originados en óxidos de  $\text{Fe}$  superparamagnético en los que el hierro se encuentra en estado  $\text{Fe}^{3+}$  en una configuración de alto espín [62]. Para la muestra con  $x = 0.03$ , el doblete se transforma en un sextete de líneas anchas cuando descendemos la temperatura (ver Fig. 2.8a)). Esta señal presenta características similares a la que se ha asociado anteriormente a una solución sólida  $\text{Cu}(\text{Fe})\text{O}$ , donde la sonda de  $^{57}\text{Fe}$  percibe el magnetismo del  $\text{CuO}$ . Esta solución sólida existe en el sistema  $\text{Cu-Fe-O}$  para bajas proporciones de  $\text{Fe}$  en muestras preparadas por deposición de material durante la irradiación de electrones [63], mediante coprecipitación [56, 64, 57], o molienda mecánica [55]. En el último de estos trabajos se determinó que esta solución sólida es estable frente a recocidos prolongados hasta temperaturas de 750 K.

No obstante, la posibilidad de que esta señal en las muestras con  $x \leq 0.10$  pueda corresponder a cristalitas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  u otro óxido de  $\text{Fe}$  extremadamente pequeños, o a un óxido amorfo, no puede ser descartada *a priori*. En cuanto a la primera posibilidad, debe destacarse que esta señal aparece en muestras en la que la hematita se encuentra en buen estado cristalino. En particular, en la muestra con  $x = 0.03$  no se incrementa el área del sextete asociado a la hematita al descender la temperatura (ver Fig. 2.4a) o Tabla 2.5). Esto va en contra de lo que sería de esperar si hubiera una distribución de tamaños de granos de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  extendida hacia tamaños más pequeños, ya que estos se bloquearían al bajar la temperatura, aumentando la proporción del sextete de hematita.

Encontramos más indicios sobre las ideas previas cuando sometemos a la muestra con  $x = 0.03$  a recocidos de 40 hs en aire a 750 K. Como puede verse en la figura 2.8, tanto los espectros a temperatura ambiente como a baja temperatura no muestran cambios importantes tras el prolongado recocido. Los parámetros hiperfinos de la muestra antes y después del tratamiento se muestran en la Tabla 2.5. Es importante notar que el recocido no cambia, dentro de los errores, el área relativa de cada señal. En cuanto al doblete central a temperatura ambiente, el decrecimiento de su ancho de línea y del desdoblamiento cuadrupolar  $\Delta$  se relacionan posiblemente con entornos más simétricos en una fase que se hace más cristalina a causa del recocido. A baja temperatura, el desdoblamiento Zeeman mayor muestra que el campo magnético ha aumentado

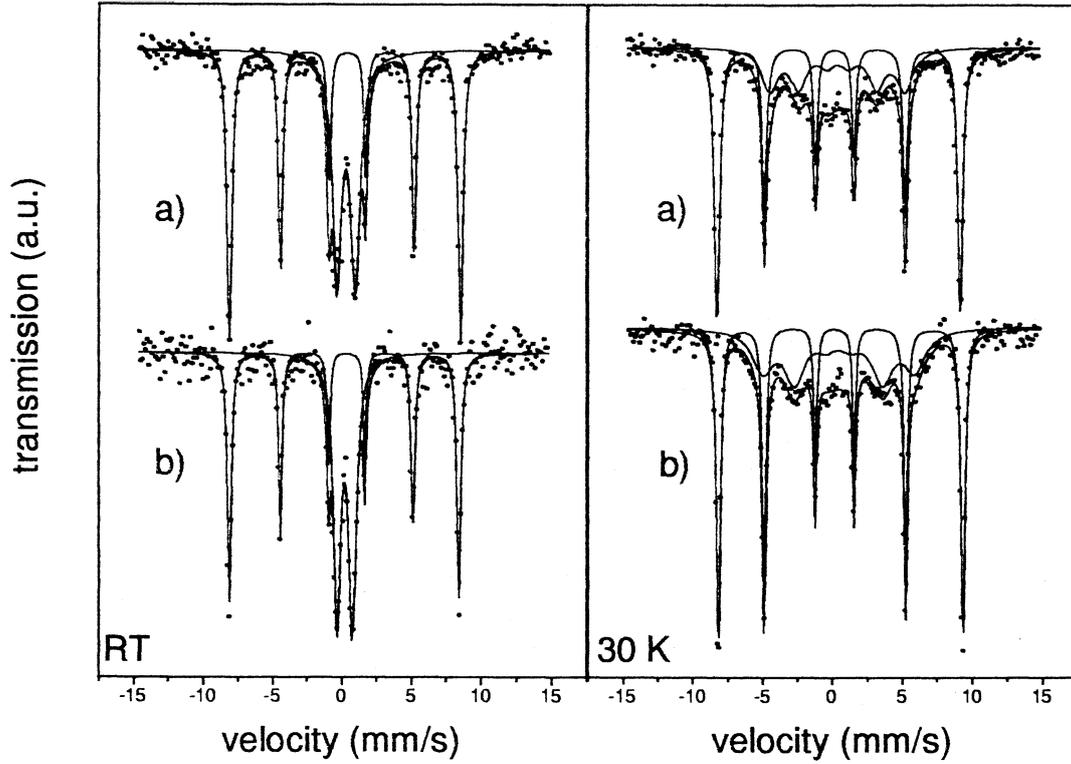


Figura 2.8: Espectros Mössbauer para la muestra con  $x = 0.03$  a las temperaturas indicadas, antes (a) y después de un recocido de 40 hs en aire (b).

ligeramente tras el recocido (Fig. 2.8 y Tabla 2.5). Estos hechos también son compatibles con la idea de que la señal proviene de iones  $\text{Fe}^{3+}$  que sondan entornos vinculados al óxido cúprico nanoestructurado, que recupera parcialmente su cristalinidad luego del tratamiento térmico. Las propiedades magnéticas y el rango de estabilidad de esta solución sólida se estudiarán en profundidad en el capítulo correspondiente al sistema  $\text{Cu}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_y$  para  $x$  pequeñas.

Tabla 2.5: Parámetros hiperfinos de la muestra con  $x = 0.03$  antes y después de un recocido en aire de 40 hs a 750 K.

Recocido	T	$B_{\text{hf}}$ (T)	$\Delta$ (mm/s)	$\delta$ (mm/s)	$2\epsilon$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	I (%)
	295 K	51.5 <sub>1</sub>		0.26 <sub>1</sub>	-0.19 <sub>1</sub>	0.28 <sub>1</sub>	54 <sub>2</sub>
			1.32 <sub>1</sub>	0.28 <sub>1</sub>		0.80 <sub>1</sub>	46 <sub>2</sub>
	30 K	53.8 <sub>3</sub>		0.48 <sub>1</sub>	0.26 <sub>1</sub>	0.31 <sub>1</sub>	51 <sub>4</sub>
		30.1 <sub>5</sub>		0.52	0.03	1.5 <sub>1</sub>	32 <sub>6</sub>
				0.37		4.0	17
X	295 K	51.4 <sub>1</sub>		0.26 <sub>1</sub>	-0.20 <sub>1</sub>	0.23 <sub>1</sub>	48 <sub>4</sub>
			1.11 <sub>1</sub>	0.23 <sub>1</sub>		0.62 <sub>2</sub>	52 <sub>3</sub>
X	30 K	54.3 <sub>1</sub>		0.38 <sub>1</sub>	0.40 <sub>1</sub>	0.24 <sub>1</sub>	45 <sub>2</sub>
		33.8 <sub>4</sub>		0.43	0.00	1.7	40 <sub>4</sub>
				0.24		4.0	16 <sub>1</sub>

Para el caso en que  $x = 0.10$ , la población relativa de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  vista en los espectros Mössbauer muestra un incremento pequeño (Fig. 2.4), evidenciando que hay partículas superparamagnéticas que contribuyen al doblete a temperatura ambiente. El hecho de que más de la mitad

de la señal de Fe corresponda a una señal no magnética podría indicar que, si se ha formado la solución sólida Cu(Fe)O, la concentración de iones  $\text{Fe}^{3+}$  dentro de la estructura del CuO ( $\approx 5$  at. %) sería mayor que en la muestra con  $x = 0.03$ . Estas impurezas podrían interrumpir los caminos de superintercambio  $\text{Cu}^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Cu}^{2+}$  que llevan al ordenamiento de largo alcance en el óxido cúprico, reduciendo entonces  $T_N$ . Un resultado similar fue encontrado para una solución sólida Cu(Fe)O obtenida por coprecipitación en la referencia [56]. En ese trabajo, el dopaje llevaba a disminuir la resolución de la estructura hiperfina al aumentar la concentración de Fe.

Otros factores pueden también estar influyendo en nuestro espectro para  $x = 0.10$ , que no muestra ordenamiento magnético para bajas temperaturas. La Figura 2.1 sugiere por simple inspección el aumento del ancho de la línea de la fase CuO al pasar del óxido cúprico puro a  $x = 0.10$ . Esto se evidencia marcadamente por la segunda línea más intensa del CuO, que desaparece gradualmente al movernos hacia  $x$  creciente. Aunque la magnitud de los errores no permite sacar conclusiones definitivas, la idea de un tamaño de grano decreciente y/o una deformación media creciente con  $x$  para pequeñas concentraciones de Fe podría también explicar el no ordenamiento o bloqueo para la muestra con  $x = 0$  visto por Mössbauer. Este resultado sería análogo a lo que informaremos en estudios posteriores, en el que encontramos un deterioro en el desdoblamiento magnético de la solución sólida como resultado de la molienda, y una progresiva recuperación de éste con los recocidos sucesivos [65]. También puede observarse el fenómeno en la muestra con  $x = 0.03$ , luego del recocido (Tabla 2.5 y Figura 2.8).

### 2.4.3 Región de $x$ intermedia y alta: bordes de grano y formación de espinela nanométrica

En la región  $0.30 \leq x \leq 0.80$ , el doblete Mössbauer a temperatura ambiente tiene una gran contribución de hematita superparamagnética. En efecto, la reducción de las fluctuaciones térmicas lleva al bloqueo de los momentos magnéticos de estas partículas, como puede verse por el incremento en la población de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a baja temperatura (Fig. 2.3). Por la importante fracción de área en los espectros Mössbauer y el intervalo de concentraciones en que nos movemos, la ancha señal que se resuelve a 30 K con campos cercanos a  $\approx 430$  kOe debe vincularse a una fase rica en Fe, pero es diferente de la que se atribuye normalmente a partículas pequeñas de hematita [66]. El análisis de las figuras de difracción de rayos x muestran que los cristallitos de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  alcanzan los tamaños más pequeños en este rango, lo que aumenta su relación superficie/volumen y con ello su reactividad [67]. Además, los difractogramas son consistentes con la formación en el sistema de una fase con la estructura de la espinela  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ . Los valores de magnetización resultan ser un orden de magnitud mayores en estas muestras que para otras concentraciones, en las que el valor de la magnetización se asocia al CuO o al  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoestructurado, dos materiales antiferromagnéticos. Este conjunto de factores hace plausible asociar esta señal Mössbauer de líneas anchas que se desdobra a baja temperatura con los pequeñísimos cristallitos de ferrita  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  que dan origen a las crestas anchas de muy baja intensidad detectadas por rayos x. Tanto los anchos espectros como los picos apenas insinuados en los patrones de rayos x indican que esta fase ferrimagnética se encontraría en un estadio inicial de su formación. Intentaremos profundizar sobre esta idea.

La molienda mecánica constituye un procedimiento muy utilizado para obtener materiales amorfos, óxidos nanoestructurados [1, 40, 42, 68] y fases metaestables [55, 69, 70, 67]. En general, es considerada como un medio para favorecer las reacciones de estado sólido. Las llamadas *reacciones mecanoquímicas* ocurren a lo largo de las interfaces de las partículas del polvo, sometidas a fractura y aglomeración continua. Todas las reacciones de estado sólido comprenden la formación de fases producto, que desplazan a los reactivos y tienden a inhibir

el posterior desarrollo de la reacción. Como este proceso está gobernado por la geometría y los ritmos de difusión de reactivos y productos (activados térmicamente), requiere temperaturas del orden de los cientos de grados para superar la barrera energética planteada por la fase producto y sostenerse en el tiempo. La molienda mecánica incrementa y renueva la interface entre reactivos, creando nuevas superficies y poniéndolas en contacto (como un mecanismo análogo a la agitación en las reacciones químicas en solución), disminuyendo de esa manera la barrera energética que bloquea la reacción, creada por la formación de los productos.

El hecho de que la molienda lleva a un decrecimiento en el tamaño del grano de los óxidos de partida (como se ha observado por difracción de rayos x y por técnicas hiperfinas) y con ello incrementa la superficie de contacto entre los reactivos, favorece la formación de los productos aún a temperatura nominalmente ambiente. En este tipo de procesos es posible encontrar una fase amorfa o muy pobremente cristalina en los estadios intermedios de una reacción mecanoquímica. Es interesante notar que la muestra con  $x = 0.67$  corresponde a una relación molar 1:1 necesaria para preparar la ferrita  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3$ ). En efecto, a partir de resultados de difracción de rayos x, medidas Mössbauer y magnetización, Goya *et al.* han observado (luego de una molienda de  $\approx 17$  días) la formación de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  con  $D_S \approx 130 \text{ \AA}$  [41].

Extendiendo las moliendas a tiempos más largos (30 hs) en una muestra con  $x = 0.67$  encontramos coincidencias con este marco de ideas. La Figura 2.9 muestra en detalle un sector de las figuras de difracción de rayos x de las muestras con  $x = 0.80$  y  $0.67$  molidas 10 hs, junto una molienda de 30 hs realizada sobre una muestra con  $x = 0.67$ . Puede verse que en las muestras molidas 10 hs existe un fondo curvado centrado en torno a  $30^\circ$ , donde la ferrita  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  tetragonal tiene picos asociados a las reflexiones  $(2\ 0\ 0)$  y  $(1\ 1\ 2)$ . En la muestra molida 30 hs, la aparición de una fase  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  se hace evidente en los picos mejor conformados que se ven en  $\approx 18.6^\circ$ ,  $29.3^\circ$ ,  $30.2^\circ$  y  $34.5^\circ$ , correspondientes a las reflexiones en los planos  $(1\ 0\ 1)$ ,  $(1\ 1\ 2)$ ,  $(2\ 0\ 0)$  y  $(1\ 0\ 3)$ , respectivamente, de la estructura cristalina de la fase tetragonal. El hecho de que las crestas en torno a  $29^\circ$  y  $30^\circ$  aparezcan nítidamente separadas, conjuntamente con un rasgo en torno a  $34.5^\circ$ , permiten determinar que es esta estructura tetragonal (en las fases cúbicas  $\text{Cu}_y\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4$  los dos primeros se encuentran superpuestos –con su intensidad sumada– y el tercero no aparece) la que corresponde a la espinela en la muestra molida 30 hs. Estos mismos detalles aparecen solamente sugeridos en las muestras molida 10 hs, lo que constituye un pequeño indicio a favor de que la estructura también podría ser tetragonal en estas moliendas de 10 hs. El tamaño de material en las direcciones  $[1\ 0\ 1]$  y  $[2\ 0\ 0]$  del  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  tetragonal capaz de difractar coherentemente para la muestra molida 30 hs es  $D_S \approx 160 \text{ \AA}$  y  $40 \text{ \AA}$ , respectivamente. Esto mostraría a la vez el marcado aumento de la cristalinidad del  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  como consecuencia de la molienda más prolongada y la asimetría de los cristalitos, que tienen tendencia a elongarse en la dirección  $[1\ 0\ 1]$ . Sin hacer análisis numérico alguno, los datos de la Figura 2.9 muestra por simple inspección lo angosto de la línea centrada en  $\approx 18^\circ$  respecto de las otras asociadas a la espinela. Algunos resultados que veremos en el Capítulo 4 están de acuerdo con la observación del crecimiento del  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  con el tiempo de molienda: el ancho subspectro Mössbauer que asociamos a la espinela (que se da en un porcentaje algo mayor,  $\approx 70\%$ ) afina sus líneas a baja temperatura, a la vez que el desdoblamiento magnético aparece incrementado a una dada temperatura respecto de la muestra con el tratamiento menos prolongado (Figura 4.4).

La señal Mössbauer representa una proporción apreciable de los espectros para estas muestras, que poseen un porcentaje alto de Fe. Por lo tanto, una gran fracción en peso de estas muestras debe ser espinela. Por ejemplo, alcanza un  $\approx 60\%$  del área total para  $x = 0.67$  (Tabla 2.3). Suponiendo que la fase tiene la estequiometría  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (las conclusiones no se alteran aún si la fase fuera solamente Fe y O) su fracción Mössbauer equivaldría aproximadamente al  $60\%$  en peso del total para esa concentración, un porcentaje mayor al remanente de hematita (fase claramente detectable por rayos x) en este material. Esto implica que la fase asociada a

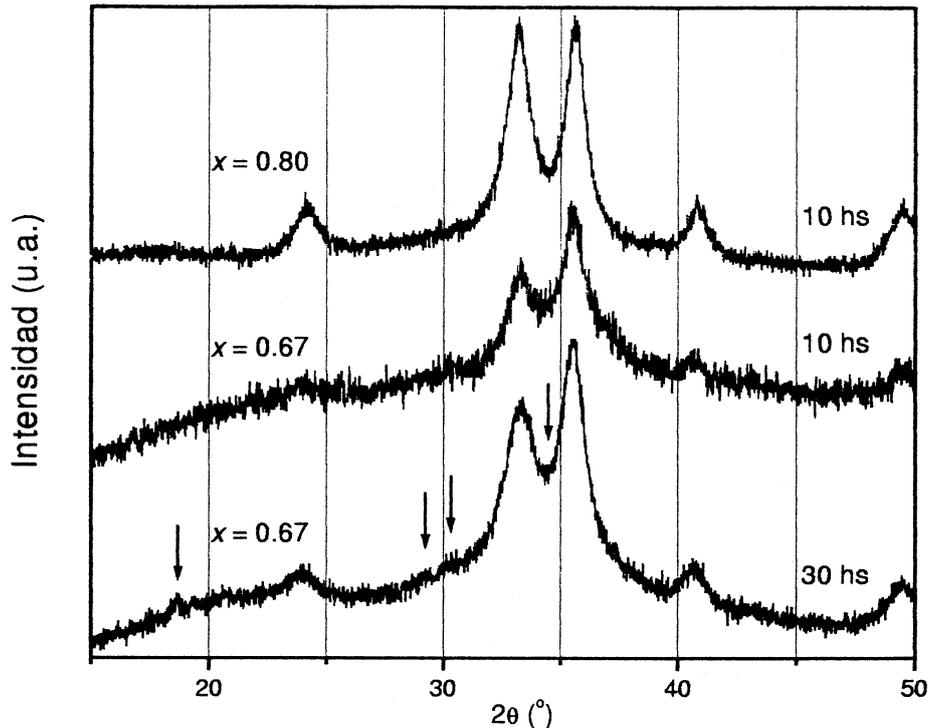


Figura 2.9: Figuras de difracción rayos x para muestras con  $x = 0.80$  y  $0.67$  para dos tiempos de molienda distintos.

esta señal se halla en un estado en el que la simetría traslacional característica de los cristales se encuentra muy seriamente afectada; de lo contrario sería más claramente observable por rayos x. Acordemente, los difractogramas –con picos anchos en las posiciones de la espinela– muestran rasgos característicos de una estructura periódica de planos, pero el ancho de los picos revela tamaños de cristalito del orden del nanometro. Al respecto, es conveniente volver a resaltar que el pico más intenso del  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (de intensidad relativa 100) no es el cercano a  $30^\circ$  (que posee una intensidad de  $\approx 30$ ), sino que se encuentra en torno a  $35.6^\circ$ , enmascarado por los otros óxidos. La cuantificación del porcentaje de fase presente de acuerdo a rayos x para la muestra con  $x = 0.67$  no concuerda con los resultados hiperfinos. No obstante, dadas las dificultades halladas en el refinamiento Rietveld, es posible que el margen de error sea lo suficientemente amplio como para que esta discrepancia se encuentre dentro del error experimental. Es también razonable pensar que no todo el material distinto de los óxidos de partida ha alcanzado un orden estructural semejante a la espinela, fase que se encuentra para ese tiempo de molienda en un estadio inicial de formación. Podemos entonces contemplar (y extenderemos este punto de vista luego, al describir los bordes de grano en los sistemas nanoestructurados) la posibilidad de que exista una proporción significativa de material en estado amorfo, que no está siendo tenida en cuenta por el modelo propuesto para la espinela en el ajuste Rietveld, y que solamente una fracción ha alcanzado el orden estructural detectado por difracción de rayos x.

Como hemos resaltado al analizar las medidas de magnetización, subsisten algunas inconsistencias si realizamos la asociación entre la ancha señal Mössbauer y los nanocristales de ferrita de cobre sin más calificaciones. Estudiaremos ahora estas divergencias que posiblemente se originen en el estado microestructural de este material, por lo que su examinación puede aportar información sobre el mismo.

La magnetización residual que obtuvimos para estas concentraciones está muy por debajo de las fases ferrimagnéticas que pueden responder a los picos de difracción. Tomemos a la

muestra con  $x = 0.67$ , que es la que posee valores de  $M_0$  más altos (como se ve en la Fig. 2.6) y también el mayor porcentaje de espinela (ver Tabla 2.3). Nuevamente supondremos que esta fase tiene la estequiometría  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  y que la fracción de área del subespectro Mössbauer corresponde al porcentaje de Fe en esta estructura. Entonces, aun considerando que toda la magnetización residual se asocia a la ferrita –si despreciamos la contribución del  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (debida a ferromagnetismo débil y momentos descompensados) y la del  $\text{CuO}$  (debida momentos descompensados) por suponerlas mucho más pequeñas– encontramos a partir del valor  $M_0 \approx 2.4$  emu/g (Fig 2.6) que la fase  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  tendría una magnetización de  $\approx 4$  emu/g. Este valor no solamente es menor al 20 % del valor de saturación másico reportado para las ferritas [58]; lleva una diferencia aún mayor con la magnetización encontrada en polvos molidos de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  ( $D_S \approx 10$  nm), en los que se observó un *incremento* en la magnetización del  $\approx 20$  % respecto del valor másico, explicado a partir de una redistribución de cationes en la estructura del  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  [40]. La molienda más prolongada realizada en ese trabajo (29 hs) condujo a un campo magnético hiperfino medio a 15 K de 498 kOe, casi un 20 % por encima del valor que encontramos nosotros a 20 K (ver Capítulo 4). Es interesante notar que si bien en nuestras muestras el campo magnético hiperfino de esta señal no se encuentra cerca de su valor máximo a 30 K (como puede verse en las Figuras 4.4 y 4.5 del Capítulo 4 para la muestra con  $x = 0.67$ ), una extrapolación razonable de su comportamiento a baja temperatura no permite suponer que  $B_{\text{hf}}$  alcance un valor superior a los 500 kOe a temperaturas cercanas a cero. Ese valor de campo promedio se encuentra por debajo del aceptado para las espinelas (ver Tabla B.3).

Nos ocuparemos entonces de entender la gran diferencia encontrada entre los valores de magnetización medidos y los que serían de esperar teniendo en cuenta el porcentaje de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  presente. Pese a que en el caso de la espinela  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  se ha observado un incremento en la magnetización para un material nanocristalino con  $D_S \approx 90$  Å, en el caso general se comprueba una reducción en la magnetización de saturación de los sistemas nanocristalinos ferrimagnéticos [7]. Se trata de una de las cuestiones importantes en los sistemas nanoestructurados que sigue siendo controvertida en nuestros días pese al esfuerzo hecho por esclarecerla. Basándose en medidas Mössbauer con campo aplicado, Coey y colaboradores han propuesto que el origen de esta disminución estriba en la existencia de un arreglo no colineal de espines en la superficie de las partículas causado por interacciones de intercambio competitivas [38]. A partir de entonces el problema ha sido estudiado en múltiples oportunidades, encontrando argumentos a favor de un origen superficial [6, 7] o apoyando un efecto de tamaño finito que toma lugar en todo el volumen del cristalito [45]. Martínez *et al.* han estimado que el ancho de la capa superficial en la que ocurriría un desorden de espines a causa de la frustración de los caminos de intercambio al romperse la simetría del cristal en las superficies. Estudiando un sistema de partículas de maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , que posee la misma la estructura de la espinela) de  $\approx 10$  nm, preparadas mediante un proceso de vaporización-condensación, en el que la magnetización de saturación aparecía reducida en un factor 15 respecto al valor másico, encuentran que el espesor de la superficie sería  $\approx 0.6$  nm [7].

En cuanto a nuestro caso particular, es interesante notar que una partícula de ferrita de unos 25 Å tiene el 80 % de los cationes en su superficie [6]. O, análogamente: podemos aplicar la estimación del ancho de la corteza (que posee un orden magnético distinto al del núcleo del cristalito) hecha por Martínez *et al.* a las partículas de espinela de las muestras con  $x = 0.67$  y 0.80. Dado que el tamaño medio de los cristalitos que muestran algún orden estructural es cercano a los 15 Å, obtenemos que prácticamente todo el grano estaría dominado por efectos superficiales. Esto aporta una explicación coherente a la causa de la reducción en la magnetización que encontramos en las muestras con  $x = 0.67$  y 0.80, para las que cabría esperar un estado no colineal de espines en casi todo su volumen. El hecho que todo el volumen aparezca comprometido haría que las consecuencias de ambos modelos sean experimentalmente

indistinguibles. Acompañando a esta serie de observaciones, también se ha medido un campo magnético hiperfino reducido en las superficies respecto al valor del núcleo cristalino de una partícula [71, 32, 44]. En rigor, una disminución del campo hiperfino respecto del valor másico (que es sugerida por la evolución de  $B_{\text{hf}}$  (T) en la Figura 4.5) debería ser confirmado en nuestro sistema mediante medidas Mössbauer a más baja temperatura.

Existe otro punto de vista, en cuanto al entendimiento de la microestructura del material producido por la molienda, que complementa y enriquece al anterior. Los espectros Mössbauer complejos que usualmente se observan en sistemas de partículas pequeñas no siempre se relacionan con nuevas fases. A medida que el cociente superficie/volumen aumenta cuando las dimensiones de la partícula se acercan al nanometro, puede esperarse una contribución diferente asociada a la capa de átomos que conforma la superficie de los granos [72]. De hecho, los átomos ubicados cerca de la superficie tienen entornos distintos a los del interior de una partícula. También, es importante recordar (como lo muestran los resultados de microscopía electrónica de transmisión) que en esta síntesis de nanopartículas utilizando molienda mecánica los granos nanocristalinos se sueldan unos a otros a través de los bordes de grano [73]. La Figura 2.10 intenta representar un material nanoestructurado como el que podría resultar luego de la molienda para estas concentraciones. El mismo puede verse en forma simplificada como compuesto de los ladrillos que lo constituyen (los cristalitas de ambas fases iniciales  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{CuO}$  pintados en dos colores oscuros) y una región desordenada entre estos bloques (los bordes de grano, cuyos iones –mayoritariamente  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  en nuestras muestras– se representan con círculos claros). Los espines individuales de los iones magnéticos en la superficie no se ligan al comportamiento magnético colectivo de la partícula del mismo modo que los espines interiores. Esta interface entre cristalitas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{CuO}$  puede verse como una solución sólida de hierro, cobre y oxígeno, con propiedades, fracción relativa y composición variable frente a cambios en la composición global de la mezcla o al tratamiento. A diferencia de otras técnicas de preparación de partículas pequeñas, el daño inducido por la molienda tendería a producir superficies rugosas y a favorecer la difusión de iones de especies distintas a las del carozo interior. Los bordes de grano, sujetos a las rigurosas condiciones de contorno impuestas por los carozos en los que la periodicidad se mantiene, pueden relajar hacia microestructuras [72] o incluso estructuras [74] más convenientes energéticamente que las dictadas por el azar al aproximar dos partículas de distinta o igual fase cristalina. De esa manera podría conformarse una ancha capa en la que los átomos de Fe perciben un ambiente distorsionado tanto por los defectos ocasionados por la entrega de energía mecánica como por la presencia de iones ( $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ ) con distinto espín, constante de intercambio y distinta coordinación con los  $\text{O}^{2-}$  (ver Figura 2.10).

Existen numerosas evidencias experimentales en favor de esta visión del material que obtuvimos por molienda que presentamos en este capítulo. Van der Kraan [71] ha mostrado que los iones en la superficie de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanométrica poseen un campo hiperfino distribuido, y que su valor medio es menor que el de la contrapartida másica. Además, el valor nulo del corrimiento  $2\epsilon$  observado para la componente superficial (en la señal de  $\approx 430$  kOe el valor de  $2\epsilon$ , aunque sujeto a errores grandes por la línea ensanchada, siempre es pequeño) fue asignado a la orientación al azar entre el momento magnético y el gradiente de campo eléctrico<sup>4</sup>. El valor  $B_{\text{hf}} = 46$  T a baja temperatura, asociado a iones de  $\text{Fe}^{3+}$  en la superficie de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en las referencias [44, 32] no está lejos del que encontramos para la ancha señal magnética que encontramos en los espectros Mössbauer para las muestras en el rango intermedio de  $x$  (Tabla 2.3). Las distorsiones de la red y la pérdida de vecinos magnéticos debido a la rotura

<sup>4</sup>El corrimiento cuadrupolar  $2\epsilon$  es proporcional a  $(3\cos^2\theta - 1)$ , donde  $\theta$  es el ángulo entre el eje  $z$  del gradiente de campo eléctrico y el campo hiperfino. Podemos obtener un valor nulo de  $2\epsilon$  con un gradiente de campo eléctrico orientado al azar, o con espines no colineales en un estado desordenado.

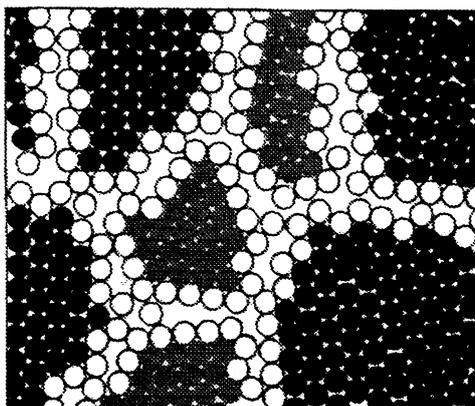


Figura 2.10: Representación esquemática del material nanoestructurado resultante de las moliendas para concentraciones intermedias.

de la simetría traslacional originan un debilitamiento de las interacciones de intercambio y la presencia de frustración magnética. Esto puede llevar a comportamientos de tipo vidrio de espín o a arreglos magnéticos con espines no colineales [44], con que han explicado los valores altos de momento magnético y la aparición de componentes Mössbauer adicionales que se han encontrado en  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanocristalino [32, 44]. Además, los núcleos cristalinos no solamente imponen condiciones de contorno a la microestructura de los bordes de grano; su orden magnético las imponen también a los espines de los átomos en las interfaces, conduciendo a mayor frustración magnética. Como veremos, estos factores constituyen un panorama distinto desde el que explicar los valores de magnetización que encontramos en nuestras muestras.

Tenemos entonces que la señal Mössbauer y los valores de magnetización se pueden contemplar como vinculados el estadio inicial de formación de una fase  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  cristalina por una reacción mecanoquímica; y que a su vez son comparables con los que se han asociado a los bordes de grano en óxidos de Fe. Estas ideas no se exponen en forma contrapuesta, sino complementando la descripción del material obtenido. En efecto, podemos pensar que los átomos que conforman estos bordes de grano dan lugar a una fase distinta, que posee entornos que tienden (según progresa la molienda) a parecerse a los de la fase  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , composición particular dependiente de  $x$ , y con periodicidad espacial muy limitada (como los círculos blancos en la Figura 2.10). Este marco permite entender a la espinela pobremente cristalina detectada por rayos x en las muestras con  $x$  intermedios molidas 10 hs, que posee un orden estructural de unas pocas celdas unidad, como el resultado de la relajación de esos bordes de grano hacia estructuras energéticamente convenientes. La nueva fase resultante se encuentra en un contacto estrechísimo con los óxidos que le dieron origen. De acuerdo con estas ideas, veremos en el Capítulo 4 que existe una importante relación entre el magnetismo de esta fase y el súbito bloqueo de una importante fracción de hematita, al estudiar la evolución de los espectros y de la magnetización en función de la temperatura.

Hemos destacado ya que el espectro a baja temperatura para  $x = 0.30$  muestra, dentro de un marco de campos estáticos, valores menores de  $B_{\text{hf}}$  que las muestras con  $x$  mayores. Esto puede tener relación con la componente originada en Fe sondeando la matriz de CuO que estaba presente para muestras con  $x$  menores. Esta señal (que según los argumentos de la sección anterior, esperaríamos fuera un doblete) debería también estar presente para esta muestra en una proporción considerable, coexistiendo con la componente de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  másica y

de borde de grano y modelando la forma del espectro <sup>5</sup>.

Según  $x$  crece, la contribución del ancho subespectro Mössbauer que se ve a baja temperatura decrece para  $x \approx 1$  y finalmente desaparece para  $x = 1$ . Esto puede explicarse en forma natural dentro del primer marco esbozado, dado que no es esperable que se conformen cantidades significativas de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  en este extremo de concentración. Además el tamaño del  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  aumenta en este extremo, por lo que su reactividad disminuye <sup>6</sup>. También puede entenderse desde el segundo escenario: la ausencia a baja temperatura de una señal de borde de grano bien diferenciada en la muestra de hematita pura molida puede asociarse a la recuperación parcial del tamaño de grano de hematita (Figura 2.2), la falta de perturbación que implica el tener iones de otra especie ( $\text{Cu}^{2+}$ ) y la relevancia de la aglomeración de las partículas. Mientras que el primer factor tiende a disminuir el cociente superficie/volumen (y con ello la cantidad de material –y señal hiperfina– asociada a borde de grano) el segundo y tercero llevan a borrar la existencia de una diferencia neta entre los sitios ubicados en el interior de los cristalitas y los de la superficie.

A temperatura ambiente, las muestras con  $x = 0.95$  y  $1.00$  exhiben un comportamiento de relajación en sus espectros Mössbauer y/o la contribución de varios sitios, que globalmente (desde un punto de vista estático) puede describirse mediante una distribución de campos hiperfinos. Sin embargo, el espectro a baja temperatura para la hematita pura molida muestra que el Fe está presente en un solo sitio (Figura 2.3). En este caso, como mostraremos en el Capítulo 3, las contribuciones a una distribución estática de campos (es decir, los notables efectos de relajación) se originan en efectos de la interacción entre las partículas de hematita, transmitida a través de los bordes de grano de los cristalitas. Las líneas más relajadas (y las contribuciones de campos menores desde un punto de vista estático) que vemos para el espectro con  $x = 0.95$  (Fig. 2.3) lleva buena relación con su tamaño de partícula, que es algo menor que para la muestra con  $x = 1$  (Fig. 2.2). Además, el incremento en la separación interparticular media debido a las partículas de  $\text{CuO}$  llevaría a debilitar de la interacción entre partículas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Teniendo estas muestras un pequeño momento magnético por partícula (originado solamente en los defectos puntuales y en las subredes no compensadas en las superficies), la interacción entre cristalitas de hematita sería principalmente debida a las interacciones de intercambio entre los átomos ubicados en las superficies. Este tipo de interacción es fuertemente sensible a cualquier variación en la distancia de los iones intervinientes o cambio químico en los bordes de grano. Podríamos entonces tener para la muestra con  $x = 0.95$  un fenómeno similar al que será investigado en mayor profundidad en el Capítulo 3 para  $x = 1.00$ , cuando estudiemos un sistema nanocristalino basado en  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  puro cuyos cristales se han dispersado en una matriz no magnética. El debilitamiento de la interacción entre partículas disminuye la barrera de anisotropía, favoreciendo la relajación del momento magnético para una temperatura fija. En el caso de  $x = 0.95$ , la separación efectiva entre las partículas podría tener lugar por la presencia de otra fase (el  $\text{CuO}$ ) o por perturbación química en la superficie de las partículas de hematita por la presencia de iones  $\text{Cu}^{2+}$ .

#### 2.4.4 Análisis de las medidas magnéticas

En los sistemas de partículas antiferromagnéticas, la contribución a la magnetización proviene solamente de momentos no compensados en las subredes o espines desordenados situados en la

---

<sup>5</sup>La forma del espectro de la muestra con  $x = 0.30$  sugiere que existe un doblete contribuyendo a su área (Fig. 2.3). Esta componente no fue considerada en el ajuste

<sup>6</sup>Esta idea debe ser tomado con precaución, ya que en el estado actual de conocimiento no es posible discernir si se trata de la causa de que no se conforme una espinela o de su efecto, ya que (como dijimos en secciones anteriores) la formación de espinela tiene posiblemente un efecto sobre el tamaño final de los cristales.

superficie [29]. Adicionalmente, en las muestras con alto contenido de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  puede esperarse un aporte de los momentos de la fase ferromagnética débil en que se encuentra la hematita aún a baja temperatura. Los valores de  $M_0$  encontrados para las muestras con  $x = 0.95$  y  $1.00$  son similares al de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  másico, y están en buen acuerdo con los encontrados por Bødker *et al.* para un sistema de partículas pequeñas de hematita en el que la contribución a  $M_0$  es primordialmente la de los momentos inclinados de la fase ferromagnética débil [29]. Este hecho debe ser especialmente subrayado, ya que hay referencias en las que se han identificado sistemas de nanopartículas de hematita con tamaños entre 2 y 10 nm con valores de  $M_0$  entre 4 y 10 emu/g o aún mayores (ver Refs. [36, 35] y referencias dentro de [29]). Estos valores fueron explicados por la existencia de espines superficiales descompensados o de defectos en la red cristalina. Es posible pensar que, debido al método de preparación, nuestras muestras presenten este último tipo de defectos en gran cantidad y no encontramos, sin embargo, cambios sustanciales en los valores de magnetización y susceptibilidad a alto campo. En estas muestras encontramos también los valores más altos de coercitividad tanto a temperatura ambiente como a 10 K, circunstancia que refiere al tamaño relativamente mayor de cristalito para estas concentraciones.

Por el contrario, las muestras con  $x = 0.67$  y  $0.80$  exhiben campos coercitivos bajos o nulos a temperatura ambiente, indicando que los dominios magnéticos relajan superparamagnéticamente a esa temperatura. Como discutimos en la sección anterior, los valores más altos de  $M_0$  para esas muestras se pueden asociar a la presencia de espinela en formación, compuesta por pequeños nanocristales de espinela —en que los espines se encuentran apartados del orden colineal propio de esta estructura— y una fracción de material sin orden estructural. También, siguiendo a las referencias [44, 32], podemos apelar a la segunda interpretación esbozada en la sección anterior; según ella este aumento en  $M_0$  se produce conjuntamente con la aparición de un porcentaje apreciable de la componente magnética Mössbauer asociada a las interfaces de los óxidos antiferromagnéticos (que estructural y magnéticamente tenderían a parecerse a la espinela), por lo que podríamos relacionar el valor de magnetización comparativamente grande a un aporte del desorden de espines en los bordes de grano; esta imagen cobra más sentido si notamos que el tamaño de partícula es mínimo para estas muestras (Fig. 2.2), por lo que la relación superficie a volumen es mayor. Ambos puntos de vista apelan a un cierto estado magnético desordenado, en el que los espines se apartan del orden colineal de la fase a la que pertenecen (en el primer marco, se apartan del orden ferrimagnético del  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  en prácticamente todo el volumen de la partícula; en el segundo, se rompe el orden antiferromagnético que rige en el núcleo de los cristalitos de los óxidos de partida en los bordes de grano, que tienden a formar entornos similares a la espinela).

Es interesante notar que se han podido sintetizar óxidos amorfos de composición idéntica a las espinelas, a las que también se ha asociado un orden ferrimagnético [75]. En particular, ferritas  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  fueron fabricadas por enfriado rápido, luego de la adición de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Las medidas magnéticas muestran magnetizaciones muy reducidas respecto del  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  cristalino, del orden de 1 emu/g a temperatura ambiente [75]. Ese resultado, cercano aunque algo menor a los medidos en las muestras con  $x = 0.67$  y  $0.80$ , nos acerca también a la idea de una espinela con un orden estructural muy perturbado.

Un desorden de espines (como el que asociamos a la espinela nanoestructurada) podría explicar los campos más altos que se precisan en la muestra con  $x = 0.67$  para saturar al momento no compensado [7, 35, 6, 40]. Por otra parte, el ciclo de histéresis anómalo medido a 10 K requiere un estudio detallado. La curva inicial parte con una susceptibilidad inicial relativamente pequeña, lo que indica una fuerte anisotropía en el sistema que no permite a los momentos magnéticos bloqueados de las partículas rotar y seguir al campo magnético. No obstante, la respuesta magnética al campo aumenta en la curva remagnetizante, que deja por

debajo de ella a la curva virgen (ver Figura 2.7). Este aumento en la magnetización luego de cumplido un ciclo muestra que parte de la anisotropía que había inicialmente en el sistema ha sido removida por la aplicación de campos magnéticos intensos. Resulta difícil imaginar un cambio en la anisotropía intrínseca (magnetocristalina, de forma) de una partícula. En cambio, un mecanismo que sí parece posible se podría originar en una contribución extrínseca a la anisotropía. En efecto, si admitimos que hay fuertes correlaciones entre momentos magnéticos, la anisotropía local que determina la dirección de fácil magnetización de un dado momento magnético estaría determinada no solamente por su anisotropía individual, sino además por la configuración del sistema de momentos magnéticos. Cambios en esta configuración –inducidos por la aplicación de fuertes campos magnéticos– llevan a cambios en esta forma de anisotropía. De modo que esta respuesta distinta al campo luego del primer ciclo podría entenderse a través de los cambios irreversibles que se producen en la configuración de los momentos magnéticos de los nanocristales luego de la aplicación de campos magnéticos intensos.

Pospondremos una explicación algo más rigurosa que la anterior de las peculiaridades que muestra el ciclo de histéresis de la Figura 2.7 hasta el Capítulo 4. Proseguiremos ahora con los antecedentes experimentales que se emparentan con este resultado. En general, existe un cierto consenso a nivel teórico y experimental de que la dinámica de los sistemas colectivos de momentos magnéticos se asemeja a la de los materiales vidriosos, en los que la energía libre del sistema en el espacio de configuración muestra una estructura jerárquica de pozos y barreras [2]. Esto nos hace pensar que el material a baja temperatura pueda ser descrito mediante recursos similares a los empleados en sistemas de tipo vidrio de espín, en los que de hecho se han observado fenómenos de histéresis análogos [59]. También se han medido ciclos anómalos similares en sistemas de partículas fuertemente interactuantes basados en óxidos antiferromagnéticos (en la Referencia [31] se estudia un sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  de composición relativa muy similar a la muestra con  $x = 0.67$ ), ferrimagnéticos [76] y en metales ferromagnéticos amorfos [77], a los que se asoció un estado cooperativo de momentos magnéticos. Al diluir un sistema que presentaba lazos de histéresis peculiares, Zysler y otros consiguieron separar los momentos magnéticos de los cristallitos, debilitando con ello las interacciones entre momentos magnéticos; esto condujo a la desaparición de la anomalía [77]. Esta experiencia sugiere que efectivamente el fenómeno se relaciona con un estado cooperativo con propiedades vidriosas. No obstante, se ha destacado que el estado de los bordes de grano cumple también un rol importante en la existencia de una anomalía en el ciclo de histéresis [76]. Una descripción más detallada de las curvas, y de los fenómenos ligados a estados colectivos vidriosos que tienen lugar en este material será tratada en el Capítulo 4, cuando estudiemos en forma particular las muestras con concentraciones intermedias.

## 2.5 Conclusiones

En este capítulo hemos hecho un primer estudio de la estructura y la microestructura de los materiales obtenidos tras una molienda a tiempo fijo en todo el rango de concentraciones, y realizado una primera caracterización magnética de los sistemas. La descripción de los fenómenos comprendidos en cada intervalo de concentración de Fe nos da el marco adecuado sobre el que se desarrollarán los capítulos siguientes, en los que se abordarán con un grado mayor de profundidad investigaciones concentradas en cada uno de los rangos.

Para bajas concentraciones de Fe vinculamos el magnetismo del sistema al del óxido cúprico. Encontramos una fracción pequeña de hematita coexistiendo con el óxido cúprico impurificado con Fe, en una solución sólida  $\text{Cu}(\text{Fe})\text{O}$ . El daño y la presencia de  $^{57}\text{Fe}$  en la estructura del  $\text{CuO}$  (que es función de  $x$  para pequeñas concentraciones de Fe) influye en sus carac-

terísticas magnéticas; el hecho que el  $^{57}\text{Fe}$  sea sonda hiperfina permite monitorear esta fase (microestructura y magnetismo) desde un punto de vista local, ventaja que será más profundamente explorada en otro capítulo.

Para el rango de  $x \approx 1$  obtenemos nanopartículas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  densamente empaquetadas, que interactúan fuertemente entre sí a través de los espines de sus superficies. Es posible que ese tipo de interacción se vea disminuida conforme el CuO esté presente en mayor cantidad en el sistema, actuando como agente separador de las partículas. No obstante, es otro el efecto que aparece como dominante para  $x$  intermedias. En este rango de  $x$ , en que es mayor el cociente superficie/volumen para las partículas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , el comportamiento magnético de las muestras se encuentra influido por una contribución importante que asociamos a la formación de una ferrita de Cu –con un orden estructural de unos pocos nanómetros– por una reacción mecanoquímica. En las interfases de un material nanoestructurado compuesto, la simetría traslacional propia de un cristal se pierde en el defecto que constituye la superficie; debido al estrecho contacto entre las partículas de las fases CuO y hematita los bordes de grano pueden relajar hacia estructuras o microestructuras más favorables energéticamente. En esos términos intentamos entender la presencia de esta fase magnética (que acompaña a los otros dos antiferromagnéticos) en un material que muestra características magnéticas muy particulares a baja temperatura.

## Capítulo 3

# Interacciones magnéticas en hematita nanoestructurada

*"(...) combiné el oído con el tacto. La persona u objeto productor de sonido debe tocar al paciente para que éste oiga".*

A. Bioy Casares  
*Plan de evasión.*

### 3.1 Introducción

En los sistemas magnéticos nanoestructurados existe generalmente algún tipo de interacción entre las partículas, siendo ésta más o menos relevante de acuerdo a las características del material y a la separación relativa de los nanocristales. La interacción entre momentos, compitiendo con la anisotropía magnética de partícula individual, puede forzar el congelamiento de los momentos magnéticos de los cristalitos en un estado colectivo a bajas temperaturas. Sin embargo, cuando la barrera de energía de anisotropía magnética propia de una partícula domina a la energía de interacción, puede considerarse en muchos casos a esta energía de interacción de pares como una perturbación del caso no interactuante, en el que cada cristalito magnético sigue poseyendo una barrera de energía y una temperatura de bloqueo propia. En esta situación, se puede interpretar la energía de interacción como una corrección a la anisotropía efectiva total de cada partícula. El efecto de la interacción sobre la temperatura de bloqueo de una partícula es objeto de discusión intensa en nuestros días [3, 78]. Los modelos teóricos planteados deben afrontar serias dificultades, que estriban principalmente en que en los sistemas reales existe una distribución de tamaños y un arreglo al azar de las partículas. Esto implica que el tiempo de relajación de cada partícula será diferente, con lo que no puede haber rotación de momentos al unísono. A causa de ello, calcular el efecto de las interacciones suponiendo condiciones estáticas no es realista, ya que la energía de la barrera de anisotropía de una partícula determinada variará con el tiempo, por la interacción con sus partículas vecinas. En efecto, los intentos de modelización [3, 79] muestran contradicciones incluso en el signo de la desviación producida por efecto de las interacciones. Estas contradicciones persisten en el campo experimental [80, 79, 3], dando pie a una profundización de su estudio por medio de simulaciones computacionales [78].

Un hecho que afecta marcadamente a las barreras de anisotropía magnética es la presencia de un gran número de átomos relativo al total en la superficie de los cristales nanométricos. Esto es especialmente cierto en el caso de los cristales antiferromagnéticos, en los que la anisotropía de forma no adquiere valores apreciables debido al pequeño momento magnético

de los cristalitos. Para estos materiales de baja magnetización (aún cuando los arreglos se encuentren levemente inclinados, como es el caso de la hematita) la interacción dipolar entre los momentos magnéticos de las pequeñas partículas suele ser despreciable. No obstante, las superficies pueden aún modificar la barrera de energía de anisotropía no solamente mediante la contribución individual de la anisotropía de superficie, sino a través de la interacción de intercambio o superintercambio entre los espines en la superficie de partículas vecinas. Como se ha dicho, determinar la acción de las interacciones es complejo, aún dentro de un modelo en el que se considere una rotación coherente de los espines interparticulares, que pasan a conformar un único y gran espín. Adicionalmente, siempre existe un interjuego entre muy diversos efectos (interacciones de distintos tipos, variación del momento magnético con la temperatura, efectos de superficie, etc.). De esta manera, los sistemas de baja magnetización ofrecen la oportunidad de investigar la acción de la interacción de intercambio sobre la anisotropía efectiva, aislada de otras posibles contribuciones que estarían presentes en sistemas ferro o ferrimagnéticos [30, 31, 32, 48, 34].

Dentro de este escenario, un caso especialmente controversial ha sido el de la goethita. El comportamiento de relajación de los espectros Mössbauer (que exhiben en la distribución de campos hiperfinos estáticos magnitudes menores a su valor másico en un 50 %, hecho que no puede explicarse por excitaciones magnéticas colectivas en torno a uno de los mínimos de energía) y la evolución del campo hiperfino medio con la temperatura, han sido explicados mediante un sencillo modelo de partículas antiferromagnéticas fuertemente interactuantes (*superferromagnetismo*) [81]. Este modelo, extendido recientemente a un sistema de nanopartículas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [33], ha sido puesto en discusión en cuanto su aplicabilidad en ese sistema particular [82], y luego en términos más generales, señalando su excesiva simplicidad (referencia [3], página 325).

En este capítulo estudiaremos un sistema nanoestructurado basado en  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , fabricado por medio de una molienda de 10 hs de hematita pura con un molino de bolas. El material obtenido tras este proceso presenta un alto grado de aglomeración de las partículas, que favorece la interacción entre ellas a través del contacto entre sus superficies. La atención se vuelca entonces al estudio de la competencia entre la acción de la entropía hacia el superparamagnetismo y el de la anisotropía magnética efectiva hacia el bloqueo (gradual, conforme la temperatura descende) de los momentos magnéticos. Realizando dispersiones del sistema nanoestructurado obtenido originalmente es posible variar la distancia entre las partículas antiferromagnéticas, y controlar de esa manera el balance entre ambas tendencias a una temperatura dada. De esa manera, podemos evaluar el efecto de las interacciones de intercambio entre partículas en la anisotropía efectiva de las partículas, mediante la aplicación de dos técnicas (espectroscopía Mössbauer y magnetización dc) que poseen tiempos de medida característicos que difieren en diez ordenes de magnitud.

## 3.2 Medidas y preparación de muestras

Las nanopartículas fueron obtenidas mediante 10 hs de molienda mecánica de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (99.98 % de pureza), con un período intermedio de descanso. El cilindro metálico del molino, funcionando con una sola bola, no estaba especialmente sellado a la atmósfera. El molino es vertical, con una amplitud aproximada de oscilación de 1 cm, y opera a  $\approx 50$  Hz. La relación entre el peso de la bola y el del polvo molido fue 20:1, y el peso total de la muestra molida 100 mg.

Para separar las partículas de hematita, dispersamos en agua una fracción del polvo molido mediante ultrasonido. Una pequeña fracción de CIH fue agregada al agua hasta obtener una

solución 0.03 N para llegar a una dispersión estable de partículas en medio acuoso [2]. Una porción de la suspensión fue luego secada en aire (muestra S1) y otra fracción fue sumergida en una solución polimérica (polyvinyl-pirolidone, PVP). Como resultado de esta dilución en el polímero, la concentración de óxido férrico cayó a un 0.6 % del peso total de la muestra.

Aunque todo el capítulo se centra en torno a muestras de hematita pura, en el final comparamos algunos de los resultados obtenidos sobre las dispersiones de hematita con los de una muestra preparada en idénticas condiciones de molienda, luego de mezclar 0.05 mol. de CuO (Cerac) y 0.0425 mol. de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esta muestra corresponde a la concentración de Fe  $x = 0.95$  del capítulo anterior, y de esa manera la notaremos.

Las micrografías TEM fueron tomadas en un microscopio JEOL JEM-2000FX operando a 200 keV. Para ello, las muestras fueron dispersadas en una solución acuosa y luego depositadas en películas de carbón amorfo apoyadas en grillas de Cu. Las muestras fueron sometidas a análisis retrodispersivo de rayos x (EDX).

### 3.3 Resultados experimentales

El patrón de rayos x de la hematita pura molida 10 hs mostró solamente las líneas características de la hematita, algo ensanchadas respecto del patrón de la hematita sin tratar. Para estimar el tamaño medio de las partículas hicimos análisis Rietveld [83]. El resultado del ajuste se muestra en la figura 3.1. Tomamos en cuenta el tamaño de cristalito y efectos de deformación de los cristales suponiendo que el ensanchamiento de las líneas tiene contribuciones Lorentziana y Gaussiana, respectivamente. Usamos la aproximación de Delhez [53] para encontrar un tamaño medio pesado con el volumen  $\langle D \rangle_V = 14.5 \pm 1.5$  nm, y una deformación media pesada  $\bar{\epsilon} = 3 \times 10^{-3}$ .

Por microscopía electrónica en campo claro (Figura 3.2, izquierda) vemos en primera instancia tamaños de partícula al menos un orden de magnitud mayores que los estimados por rayos x. Sin embargo, la micrografía muestra cierto grado de inhomogeneidad en la conformación de las mismas, así como partículas de menor tamaño en sus contornos. Esto permite intuir que estas partículas están constituidas por aglomerados densamente empaquetados de granos menores. En efecto, la micrografía a la derecha de la imagen anterior muestra la misma zona de la muestra descrita antes, tomada en campo oscuro. En ella vemos que los cristalitos capaces de difractar en forma coherente (zonas claras de la micrografía) poseen un tamaño que está en buen acuerdo con los 14 nm estimados por rayos x. Este conjunto de imágenes nos permite apreciar el notable grado de aglomeración de las partículas, que persiste pese al breve tratamiento con ultrasonido dado en preparación de las grillas para observación con microscopía electrónica de transmisión.

No obstante lo referido en los párrafos anteriores, la descripción de la microestructura del material obtenido tras la molienda dista de ser completa. Numerosas micrografías tomadas en campo oscuro mostraron la existencia de cristales grandes (al menos un orden de magnitud mayores que los estimados a partir de la forma de línea por rayos x) capaces de difractar electrones en forma coherente. Estos cristalitos, mil veces mayores en volumen a los referidos anteriormente, podrían ser el origen de los picos agudos a alto ángulo (centrados sobre los picos anchos asociados a hematita nanoestructurada) que escapan al ajuste Rietveld propuesto (Fig. 3.1), hecho que también se repite en las figuras de difracción de la muestra con  $x = 0.95$ . La Figura 3.3 ilustra este hecho. Estas figuras parecen confirmar una imagen del polvo obtenido al moler la hematita durante 10 hs como constituido de grandes unidades (del orden de los 1000 Å), cuyo refinamiento sucesivo da lugar a los pequeños cristalitos (14 nm) que se aglomeran en su entorno, dando lugar a una distribución de tamaños con dos máximos bien

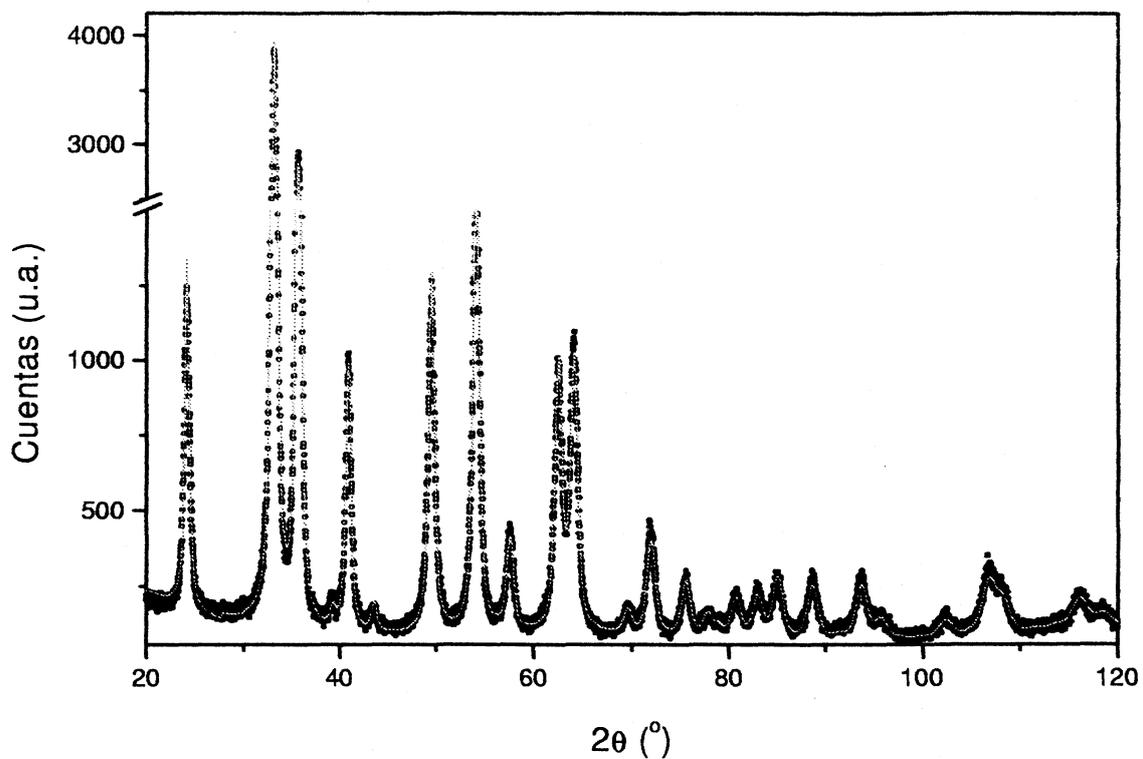


Figura 3.1: Figura de difracción de rayos x para la hematita pura molida 10 hs ( $x = 1$ ) y ajuste Rietveld del mismo.

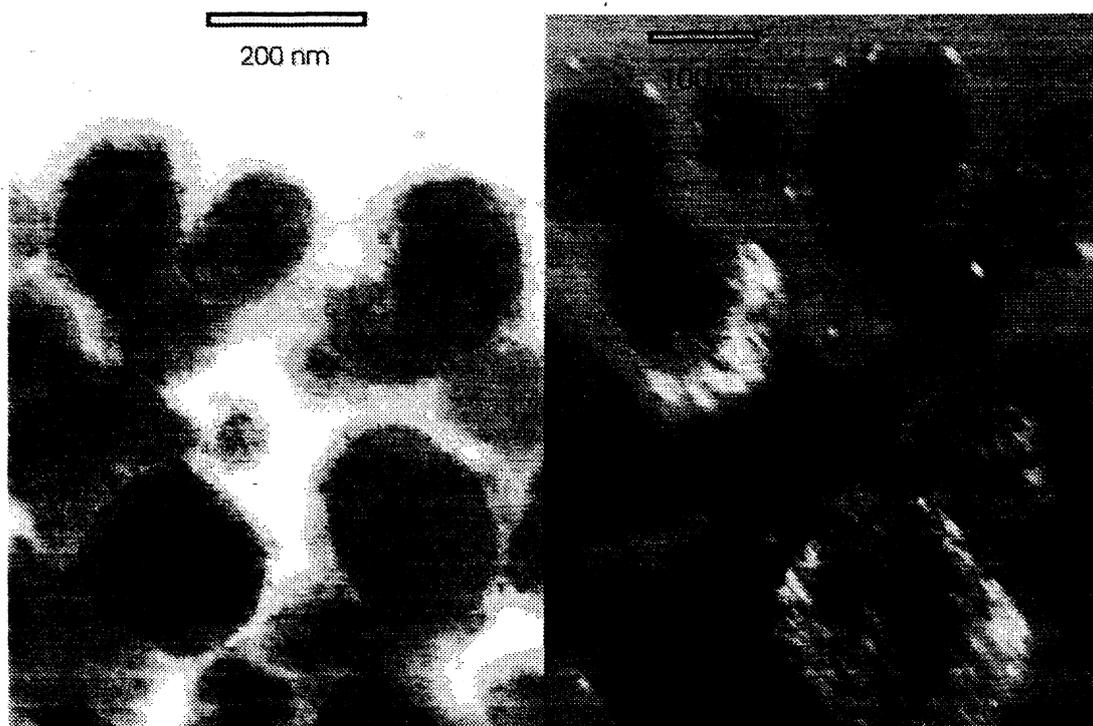


Figura 3.2: Micrografías obtenidas con el microscopio electrónico de transmisión en campo claro (izquierda) y campo oscuro de la misma zona (derecha). La muestra es hematita pura molida 10 hs ( $x = 1$ ).



Figura 3.3: Micrografía de campo oscuro tomada a la muestra de hematita pura molida 10 hs. Los puntos claros de área muy distinta sugieren una ancha distribución de tamaños. Arriba a la derecha se muestra el patrón de difracción y se señala la región que dio origen a la micrografía de campo oscuro.

definidos. Surge entonces el inconveniente de establecer la distribución real de tamaños en este material. Creemos que la microscopía de transmisión de electrones no es la técnica adecuada para evaluar la proporción relativa de los componentes de uno y otro tamaño. Por un lado, las micrografías de campo claro no proveen la información buscada, ya que en ellas no se puede distinguir un cristalito de un aglomerado compuesto por miles de ellos (Fig. 3.2). Por otra parte, las micrografías de campo oscuro se toman seleccionando puntos de difracción específicos de un patrón dado. Dado que existirá la tendencia a seleccionar los puntos más intensos, y éstos corresponderán a los cristales de mayor tamaño, es de esperar que exista un marcado sesgo en la distribución de tamaños encontrada de esta manera. Por último, es posible que el haz de electrones no sea capaz de atravesar grandes aglomerados, o cristales de gran tamaño, que por lo tanto no darán lugar a puntos de difracción y sesgarán de esta otra manera la distribución obtenida. No obstante, dada la coincidencia entre los tamaños estimados por rayos x (técnica que no presenta las dificultades antes mencionadas y en la que se obtuvieron buenos refinamientos Rietveld, como puede verse en la figura 3.1) y el menor de los tamaños característicos encontrados por microscopía, nos parece adecuado inferir que la cantidad de material asociado a estos últimos es la mayoritaria. Otras técnicas, como la espectroscopía Mössbauer (que lo muestran, por ejemplo, a partir de la ausencia de transición de Morin) confirman que estamos en presencia de un material nanoestructurado con una longitud que caracteriza su microestructura de  $\approx 14$  nm, en el que los cristalitos se encuentran en un alto grado de aglomeración que favorece el contacto entre sus superficies.

Dado que la contaminación con Fe a partir del desgaste de las herramientas sería indetectable por análisis de dispersión de rayos x (EDAX), buscamos señales de de Cr o Ni –los elementos que conforman las herramientas de molienda en proporción siguiente al Fe– sin notar señales

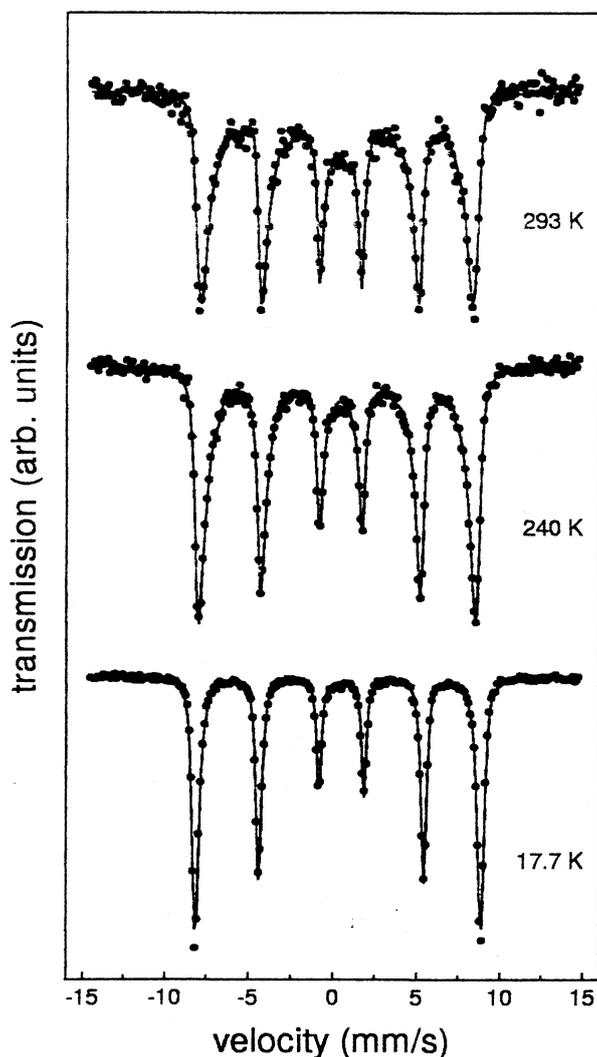


Figura 3.4: Espectros Mössbauer de la hematita molida (sin ningún otro tratamiento) en función de la temperatura.

de contaminación dentro de la resolución del detector.

El espectro Mössbauer a temperatura ambiente de la hematita tras la molienda se muestra en la Figura 3.4. Además de la señal de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  podemos observar la contribución de un ancho espectro relajante. La conjunción de fenómenos (relajación, distribución de tamaños de partículas y por ende de tiempos de relajación y parámetros hiperfinos, desconocimiento de la forma de la barrera de anisotropía) hace prácticamente imposible proponer un ajuste de este tipo de espectros que contemple todos estos efectos. Por simplicidad ajustamos el espectro con una distribución estática de sitios magnéticos, obteniendo un campo promedio de 408 kOe, un 20 % menor que su valor másico. A la temperatura más baja llegada en nuestras medidas deja de observarse el comportamiento relajante, y el total de la señal del hierro da lugar a un sextete relacionado a la hematita en estado ferromagnético débil (Fig. 3.4). Los parámetros hiperfinos que encontramos para esta señal son  $528 \pm 1$  kOe el campo magnético,  $0.48 \pm 0.01$  mm/s el corrimiento isomérico,  $2\epsilon = -0.19 \pm 0.01$  mm/s para el corrimiento cuadrupolar y un ancho de línea de  $0.31 \pm 0.01$  mm/s. También fue preciso incluir una pequeña señal paramagnética originada en las impurezas de Fe en las ventanas de berilio del refrigerador.

La Figura 3.5 muestra las curvas de magnetización de la muestra molida tomadas subiendo la temperatura, en condiciones de enfriamiento sin y con campo aplicado de 50 Oe (ZFC y FC

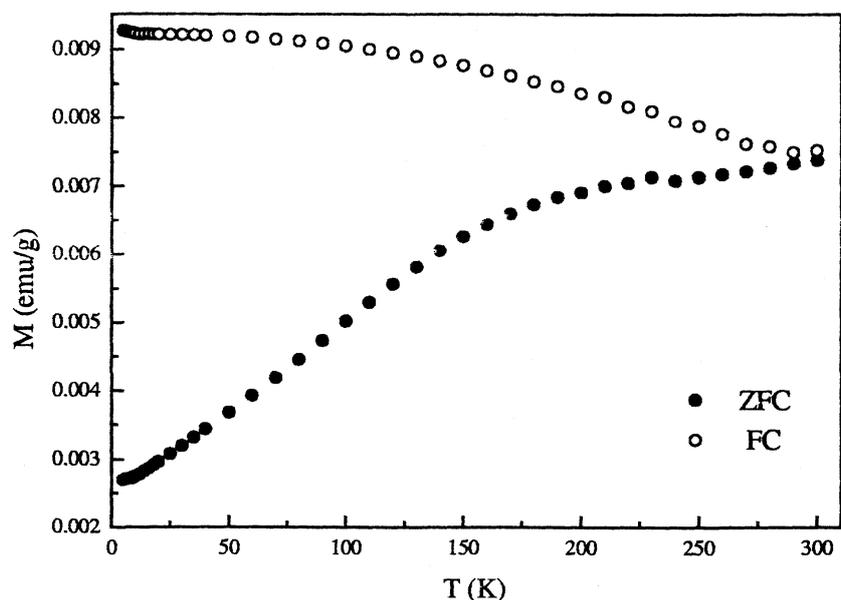


Figura 3.5: Magnetización versus temperatura de la muestra molida, medida en un campo de 50 Oe en condiciones ZFC (símbolos cerrados) y FC (símbolos abiertos).

respectivamente). Los datos muestran una irreversibilidad en la magnetización típica de las partículas monodominio caracterizadas por un régimen superparamagnético a altas temperaturas.

La Figura 3.6 muestra los espectros Mössbauer a temperatura ambiente de la hematita molida dispersada por ultrasonido (D1) y diluida en PVP (D2). En ambos casos podemos observar un doblete ancho característico de  $\text{Fe}^{3+}$ , bien separado de la componente magnética, con un desdoblamiento cuadrupolar  $\Delta \approx 0.64$  mm/s. Este espectro muestra una clara diferencia con el de la muestra no dispersada, en la que no es evidente la existencia de una componente paramagnética. La población del doblete en las muestras de partículas dispersadas alcanza el  $50 \pm 7$  % del área total para la muestra D1, mientras que representa un  $28 \pm 5$  % para la muestra D2. Los parámetros hiperfinos de la señal magnética se corresponden con los de la hematita, con campos hiperfinos muy similares de aproximadamente 508 kOe en ambos casos.

Las curvas obtenidas al enfriar con y sin el campo externo aplicado para las muestras D1 y D2 (Figura 3.7a)) tienen un comportamiento distinto al de la muestra sin dispersar. Sugieren un decrecimiento en la temperatura a la que ocurre el máximo en la curva tomada al enfriar sin campo, mostrando a la vez una cola paramagnética a las temperaturas más bajas, tanto para la curva ZFC como para la FC. En la Figura 3.7b) podemos ver las curvas ZFC y FC luego de descontar una contribución paramagnética con comportamiento de Curie  $C/T$ .

### 3.4 Discusión

La presión parcial de oxígeno tiene una influencia crucial en la transformación  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita) en la molienda de hematita [68, 84, 85]. A pesar de que esta transformación se favorece cuando la molienda se realiza a alta energía en vacío o en atmósfera de Ar [68], también puede ocurrir en aire si el recipiente de la molienda permanece sellado durante un tiempo que depende de las condiciones de la molienda [84, 85]. Adicionalmente, Campbell et al. [86] mostraron que una transformación completa puede conseguirse por medio de molienda húmeda (el polvo molido en un baño de líquido) luego de evacuar el aire del recipiente. En

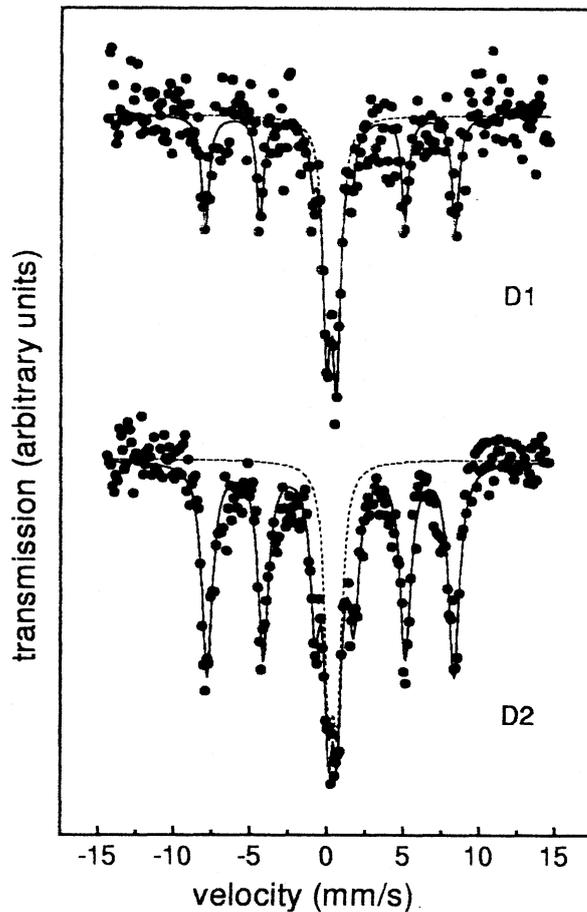


Figura 3.6: Espectros Mössbauer a temperatura ambiente de la hematita molida luego de la dispersión en ultrasonido y secado al aire (D1) y diluída en PVP (D2).

nuestro caso no se tomaron precauciones especiales para sellar el recipiente, de modo que hubo oxígeno disponible durante el molido mecánico. Por este motivo, la transformación de hematita a otras fases no tuvo lugar, obteniendo solamente nanopartículas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Cuando la hematita se enfría por debajo de la temperatura de Morin ( $T_M$ ) se ve decrecer la magnetización de la muestra bruscamente. Por otra parte, desde un punto de vista microscópico, la reorientación de los espines respecto al gradiente de campo eléctrico origina un cambio en el corrimiento cuadrupolar. También se incrementa el campo hiperfino  $B_{\text{hf}}$  por el crecimiento de las contribuciones dipolar y orbital [91]. Se ha demostrado que  $T_M$  disminuye cuando el tamaño de partícula decrece o, en términos generales, cuando aparecen defectos en la estructura cristalina (impurezas, falta de estequiometría, deformaciones, etc.) [87, 26]. Además, para partículas de tamaño menor a  $\approx 20$  nm la transición puede suprimirse [88]. En el caso presente, el hecho de que el valor de  $2\epsilon$  permanezca negativo a temperaturas bajas indica que todas las nanopartículas permanecen en la fase ferromagnética débil, es decir, que no ha habido transición. En forma consistente, tampoco hay evidencias de la transición en las medidas de magnetización (Figura 3.5).

Los momentos magnéticos de las partículas se congelan por debajo de la temperatura de bloqueo asociada al tiempo característico de medida de la magnetización con campo continuo,  $T_B^M(\text{DC})$ . La curva de magnetización ZFC que caracteriza a los sistemas nanoestructurados suele presentar un máximo a una temperatura cercana (dependiendo de la forma y ancho de la distribución de tamaños) a esta temperatura de bloqueo. El máximo en la curva ZFC puede entenderse a partir de la existencia de una distribución de tamaños y la competencia entre

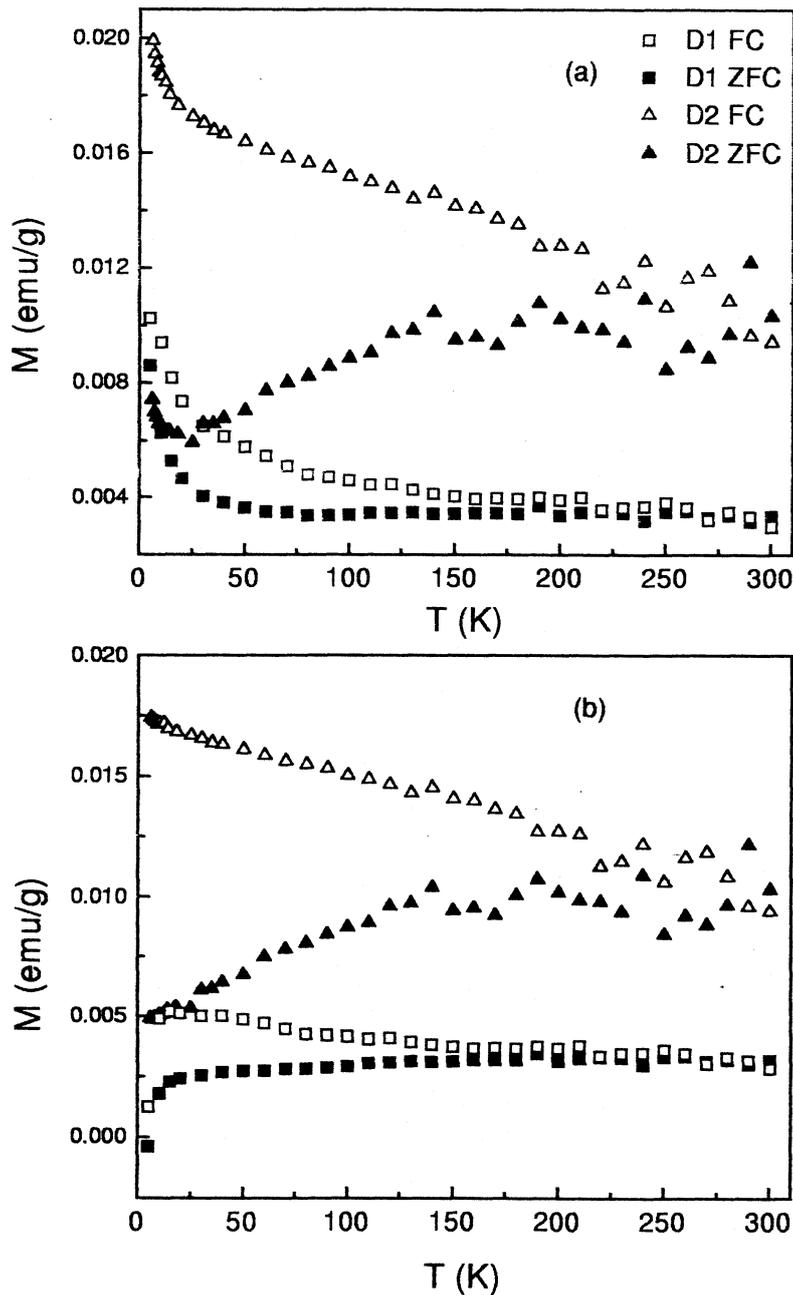


Figura 3.7: a) Magnetización ZFC y FC para las muestras D1 y D2. b) Las mismas curvas de magnetización luego del descuento de una contribución paramagnética a baja temperatura.

dos fenómenos. La susceptibilidad de las partículas en estado superparamagnético (las más pequeñas) tiende a disminuir cuando aumenta el desorden térmico, mientras que el descongelamiento de los momentos magnéticos de las partículas mayores, que se encontraban bloqueados en alguna de las direcciones de fácil magnetización con igual probabilidad de apuntar en uno u otro sentido, ocurre gradualmente cuando crece la temperatura, incrementando ésta su capacidad de respuesta al campo. A los efectos prácticos tomaremos la temperatura característica  $T_B^M(\text{DC})$  como la del máximo en la curva correspondiente al enfriamiento sin campo aplicado.

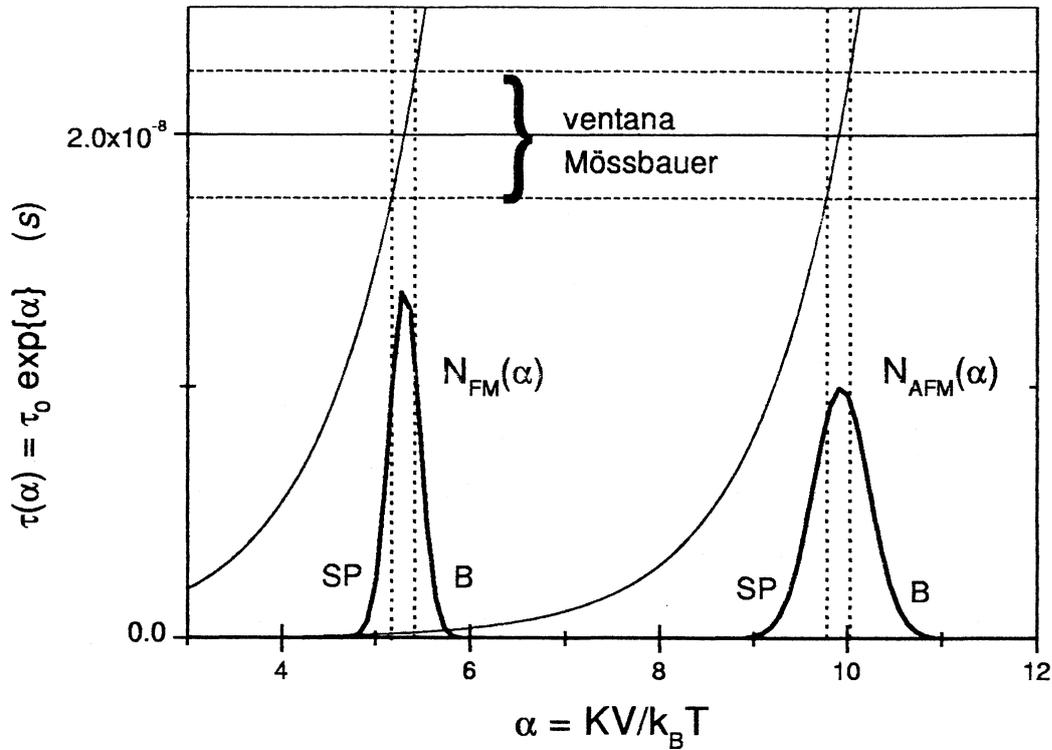


Figura 3.8: Tiempo de relajación  $\tau$  y número de partículas en función de  $KV/k_B T$  para un sistema ferro y uno antiferromagnético, con idéntica distribución de tamaños y constante de anisotropía. La función  $N(\alpha)$  se encuentra evaluada en la temperatura de bloqueo asociada a cada sistema. La ventana temporal Mössbauer y el ancho de las distribuciones se representan en forma esquemática.

De la Figura 3.5 vemos que el comportamiento de la curva ZFC para la muestra molida es monótonamente decreciente en todo el rango de temperaturas, por lo que  $T_B^M(\text{DC}) \geq 300 \text{ K}$ .

La temperatura a la que comienza la histéresis térmica se corresponde a la del congelamiento de los granos de mayor volumen (en realidad de mayor producto  $K_{ef}V$ , es decir, de barrera energética efectiva mayor). Por encima de esa temperatura el sistema se encuentra en equilibrio termodinámico, con todos los momentos relajando superparamagnéticamente. Puesto que las curvas de la Figura 3.5 muestran una dependencia de la magnetización con la historia de la muestra para todo el rango de temperaturas, inferimos que la temperatura a la que todo el material se encuentra en estado superparamagnético no es alcanzada en nuestros experimentos de magnetización DC. Esto está en buen acuerdo con los resultados expuestos en el capítulo anterior, y en particular con los mostrados en la Tabla 2.4, que señalan la presencia de histéresis, con un campo coercitivo finito, en la muestra con  $x = 1$  a temperatura ambiente.

En los sistemas de partículas pequeñas aisladas, la curva de magnetización medida luego de haber enfriado con un campo aplicado suele mostrar un decrecimiento monótono con la temperatura. Este comportamiento responde al descongelamiento progresivo de los momentos magnéticos a causa de la acción desordenadora de la temperatura, que provoca la fluctuación de los momentos fuera de la dirección especial (marcada por la dirección del campo) en que se habían congelado preferentemente durante el enfriamiento. La curva FC en la muestra molida (Fig. 3.5), que permanece horizontal a bajas temperaturas en contraposición a la marcada pendiente de la curva ZFC, da una clara evidencia de la influencia de la interacción entre las partículas. Una explicación razonable de este comportamiento viene dada por la existencia de un acoplamiento entre las partículas cuando se reduce la temperatura, lo que impide la

alineación de sus momentos magnéticos con el campo externo de 50 Oe.

En general, y dependiendo del tipo de material, durante el proceso de molienda las partículas del polvo son sujetas a deformaciones plásticas y/o fractura. El número de defectos estructurales se incrementa hasta que se obtienen nanocristalitos. Además de disminuir el tamaño de partícula, el tratamiento también contribuye a la aglomeración continua de las partículas, quedando así en un contacto íntimo. Consecuentemente, podemos esperar que existan interacciones entre los cristalitos de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  mediado por el contacto estrecho de sus superficies. Por otra parte, la interacción dipolar, que suele ser predominante en sistemas de nanopartículas ferri o ferromagnéticas, sería despreciable frente al tipo de interacción efectiva de superintercambio descrito, debido al pequeño momento magnético de los cristalitos.

Los efectos de la interacción se observan claramente en los espectros Mössbauer (Figura 3.4). En ellos no se aprecia la relajación superparamagnética típica de los sistemas de partículas aisladas de momento magnético pequeño, en la que la distribución de tamaños no fue rigurosamente controlada [89]. En efecto, debido a que el valor del tiempo de intentos  $\tau_0$  es proporcional a la magnetización del momento magnético relajante (Eqs. A.5 y A.6), para una misma temperatura, volumen y constante de anisotropía, tendremos que el tiempo de relajación será cien veces menor para una partícula antiferromagnética aislada que para una ferro o ferrimagnética. Cuando desciende la temperatura esto da lugar a una transición muy aguda, de un doblete superparamagnético a un sextete, para el espectro asociado a esa partícula sola. En los casos reales siempre hay una distribución de tamaños de partícula, con lo que los sistemas antiferromagnéticos de nanopartículas no interactuantes suelen presentar la coexistencia de un doblete y un sextete en un amplio rango de temperaturas [66].

Expliquemos mejor los conceptos anteriores. Lo primero que debe entenderse es que dos sistemas de partículas pequeñas que tengan magnetización volumétrica muy distinta, aún teniendo idénticas distribuciones de tamaño ( $N(V)$ ) y constantes de anisotropía ( $K$ ), tendrán distinta temperatura de bloqueo ( $T_B$ ) a causa del distinto valor de  $\tau_0$  (Eq. A.6). La figura 3.8 muestra el tiempo de relajación  $\tau$  en función de  $\alpha = KV/k_B T$  para dos sistemas idénticos en todo, exceptuando que un material es ferro y otro antiferromagnético. Utilizamos los valores comúnmente aceptados para los tiempos de intentos  $\tau_0$ ,  $10^{-10}$  s para el sistema ferromagnético, y  $10^{-12}$  s para uno antiferromagnético [3] (el valor exacto de  $\tau_0$  en general no es tan importante como su orden de magnitud; recordar que es simplemente el factor multiplicativo a un exponencial, que presenta enormes variaciones frente a cambios en volumen o temperatura). También se ha graficado el número de partículas que presentan un dado valor de  $\alpha$  ( $N(\alpha)$ , supuesta Gaussiana) para una temperatura constante e igual al valor de  $T_B$  en cada sistema. Tomamos esta temperatura de bloqueo como aquella a la que una partícula con tamaño igual al tamaño medio de la distribución (140 Å en este caso, y  $K$  igual a la constante de anisotropía de la hematita másica) relaja en el tiempo característico de medida Mössbauer ( $\tau_m \approx 2 \cdot 10^{-8}$  s). Puede verse que el hecho de tener distintas temperaturas de bloqueo hace que las funciones  $N_F M(\alpha)$  y  $N_{AFM}(\alpha)$  correspondientes al ferro y al antiferromagneto respectivamente, sean distintas pese a tener idénticas distribuciones  $N(V)$ . Por su valor reducido de  $T_B$ , la distribución en el caso antiferromagnético (a la derecha, en la Figura 3.8) muestra un ensanchamiento respecto de la del material ferromagnético.

Puede verse también en la misma figura que sobre cada una de las distribuciones se han delimitado tres regiones de valores de  $\alpha$  (a temperatura constante serían tres rangos de tamaño). Cuando  $T = T_B$ , las partículas con tamaños tan pequeños que  $\tau \gg \tau_m$  exhibirán un doblete superparamagnético (SP, en la figura 3.8), mientras las que tengan asociado un  $\tau \ll \tau_m$  mostrarán el sextete típico de una partícula bloqueada (B, respectivamente). Para tiempos de relajación intermedios (en el caso  $T = T_B$  esto coincide con los tamaños intermedios) los espectros mostrarán ensanchamiento asimétrico de sus líneas y otros signos inequívocos de relajación. La ventana

temporal dentro de la que esto ocurre (en la práctica se da para tiempos de relajación  $\tau_m/1000 \leq \tau \leq \tau_m/10$  [89]) se muestra (solo en forma esquemática) en la figura, por medio de líneas horizontales. Podemos ahora ver que el ensanchamiento de la distribución  $N(\alpha)$ , a causa del distinto valor de  $\tau_0$ , es el que hace que en el sistema antiferromagnético un número comparativamente pequeño de partículas estén experimentando tiempos de relajación dentro de la ventana temporal característica del Mössbauer, mientras la mayoría de ellas dará lugar a dobletes y sextetes. Dentro de este marco de partículas independientes, solamente siendo extremadamente cuidadosos con el método de preparación (de modo de lograr tener una distribución lo suficientemente angosta como para que la mayor parte de las partículas entren en la ventana temporal) se podrán observar espectros con formas de línea características de los fenómenos de relajación en sistemas antiferromagnéticos [89]. En el caso ferro o ferrimagnético, en cambio, la proporción de partículas que se ubican dentro de la ventana temporal Mössbauer para esa misma distribución de volúmenes de partícula (el área de la Gaussiana entre las líneas punteadas verticales) es un número cercano al total, por lo que los espectros relajantes se observarán con relativa facilidad.

Regresemos ahora a nuestro caso particular. En la Figura 3.4 no se ve la coexistencia de un sextete y un doblete originado en las fracciones bloqueada y superparamagnética, respectivamente. A pesar de que una señal superparamagnética podría estar presente en nuestro espectro a temperatura ambiente, su población sería despreciable frente a las poblaciones de campos intermedios, que claramente reflejan que una fracción apreciable de partículas relaja a tiempos del orden del tiempo de medida característico de Mössbauer ( $\approx 10^{-8}$  s). Como lo revelan las fotografías TEM, y como es de esperar por el método de preparación, existe una ancha distribución de tamaño de partículas en esta muestra. Cabe entonces recordar que las observaciones anteriores se cumplen para sistemas que relajan con tiempos dados por  $\tau = \tau_0 \exp(KV/k_B T)$  (ecuación A.6, válida para partículas aisladas). Por otra parte, la existencia de tiempos de relajación dentro de la ventana Mössbauer, evidenciada por la gran proporción relativa de campos intermedios en los ajustes con campos estáticos, se ha observado en sistemas de partículas antiferromagnéticas en las que la interacción influye marcadamente sobre el tiempo en el que relaja su momento magnético [81, 34].

En un estudio Mössbauer reciente en hematita molida los autores no notaron efectos de interacción [84]. En realidad, observaron un ensanchamiento de las líneas de absorción cuando la molienda se llevó a cabo con el recipiente abierto a la atmósfera. Este ensanchamiento fue atribuido a excitaciones magnéticas colectivas, de acuerdo al modelo de S. Mørup [90], o a defectos en las nanopartículas (de 15 nm) obtenidas en el tratamiento mecánico.

La prominente señal superparamagnética (el doblete central) que se ve a temperatura ambiente en las muestras D1 y D2 indica que estos sistemas tienen una temperatura de bloqueo Mössbauer  $T_B^M(\text{MOS})$  menor que la muestra en la que no se dispersaron las partículas. El área relativa del doblete de  $50 \pm 7\%$  para D1 muestra que su  $T_B^M(\text{MOS})$  está cercana a temperatura ambiente. El área menor para D2,  $28 \pm 5\%$ , nos indica que su  $T_B^M(\text{MOS})$  es más alta, lo que podría revelar una distancia distinta entre las partículas. Sin embargo, pequeñas desviaciones en el modo de preparar las muestras D1 y D2 podrían causar la diferencia observada en los espectros Mössbauer, por ejemplo se pueden haber generado iones  $\text{Fe}^{3+}$  sueltos durante la preparación, en proporciones distintas para ambas muestras. El valor reducido de  $B_{\text{hf}}$  para la hematita en estas muestras, comparado con la hematita bien cristalina ( $\approx 51.7$  T) se debe posiblemente a las excitaciones magnéticas colectivas [90].

Las curvas de magnetización ZFC para D1 y D2 sugieren un máximo ancho por debajo de temperatura ambiente (Fig. 3.7); es decir, a temperaturas menores que la muestra original.  $T_B^M(\text{DC})$  decrece de  $\approx 300$  K a  $\approx 230$  K. A diferencia de la Figura 3.5, las curvas de magnetización FC a baja temperatura tienen un comportamiento típico de un sistema de partículas

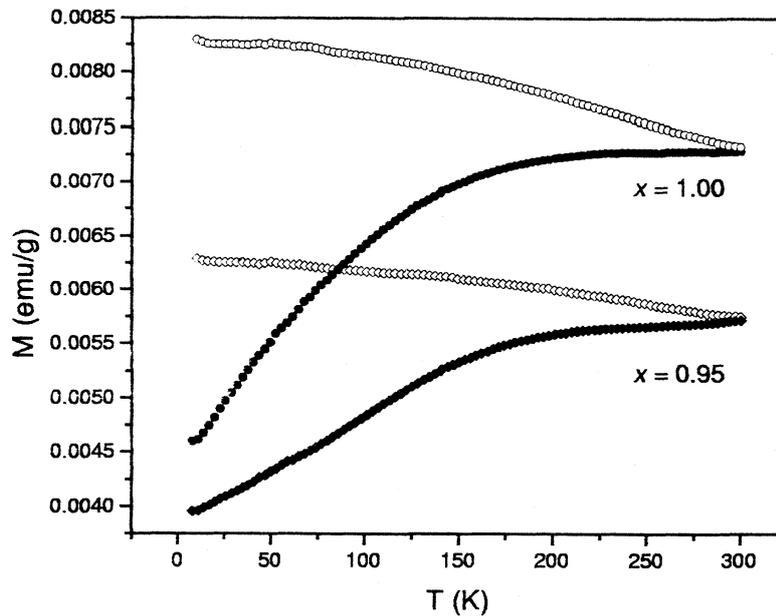


Figura 3.9: Comparación de las  $M(T)$  para las molinadas con  $x = 1$  (sin dispersar) y  $x = 0.95$ .

monodominio no interactuantes, decreciendo en forma sostenida a medida que la temperatura crece. Esto, como habíamos comentado anteriormente, indica que en el proceso de enfriamiento con campo las partículas dispersadas se orientaron preferencialmente en la dirección del campo aplicado. Esto marca un debilitamiento (respecto de la muestra sin dispersar) de los campos efectivos generados por las partículas vecinas, causado por el incremento en la separación de los nanocristales.

La señal paramagnética que se observa a las temperaturas más bajas podría originarse en pequeñísimos cúmulos de hematita que permanecen superparamagnéticos. También, como fue ya mencionado, iones de hierro desacoplados magnéticamente del arreglo de espines, producidos durante la dilución, pueden dar lugar a una señal de ese tipo. Si se supone esta última hipótesis, el porcentaje de iones de Fe que se obtiene de la constante de Curie de la contribución paramagnética a baja temperatura sería de un 1.5 % y 0.5 % para D1 y D2 respectivamente. Estos valores son insuficientes para explicar el valor de las áreas del doblete central visto en Mössbauer en D1 y D2 a temperatura ambiente, indicando que éste pertenece casi enteramente a partículas superparamagnéticas.

El tratamiento mediante vibraciones de ultrasonido consiguió dispersar en alguna medida los cúmulos de partículas densamente aglomeradas que se observaban por microscopía electrónica en la muestra original (Figura 3.2). Esto es coherente con los resultados Mössbauer; las partículas más pequeñas, que no están tan afectadas por la interacción con sus vecinas luego del tratamiento con ultrasonido, relajan superparamagnéticamente y contribuyen a la población del doblete. Las más grandes (y/o las que sienten pese al tratamiento interacciones apreciables), estando bloqueadas, contribuyen al área de la señal desdoblada magnéticamente. En otras palabras, observamos que la temperatura de bloqueo determinada por la técnica hiperfina decrece cuando la distancia entre partículas aumenta, indicando que la interacción entre partículas es menor.

La fuerte influencia que las interacciones magnéticas entre partículas pueden tener en la relajación superparamagnética ha sido mencionada reiteradamente [92, 93]. Un decrecimiento en el tiempo de relajación (es decir, un incremento en la temperatura de bloqueo) ha sido observado solamente para partículas de maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) [80]. Para explicar este resultado dos modelos diferentes, basados en interacciones dipolares, están aún en discusión [92, 93, 80].

Por otra parte, para pequeñas partículas de hematita siempre se ha observado un decrecimiento en  $T_B^M$  a medida que la distancia entre partículas aumenta [94, 34], hecho que está de acuerdo con nuestros resultados. Polikarpov *et al.* mencionan también el desarrollo de superferromagnetismo [95] en partículas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [34]. Como hemos mencionado, es esperable que la energía asociada a una interacción dipolar entre partículas sea despreciable frente a las energías en juego en este sistema, debido a la pequeña magnetización de la hematita. El corto rango de las interacciones de intercambio, que serían las predominantes en este sistema, implica que su fortaleza variará drásticamente cuando se rompen los acoplamientos entre partículas.

En el capítulo anterior nos permitimos suponer que en la muestra con  $x = 0.95$  ocurre un fenómeno similar al descrito en este capítulo. La hipótesis se basaba en la forma de los espectros Mössbauer de esta muestra (Fig. 2.3), cuya relajación a temperatura ambiente sugería un debilitamiento de las interacciones mediadas por las superficies de grano a causa de la perturbación química que supone el tener iones  $\text{Cu}^{2+}$  en la muestra o simplemente por el aumento de la distancia media entre cristalitos. La Figura 3.9 permite comparar la evolución de las magnetizaciones FC y ZFC en las muestras con  $x = 1$  y  $x = 0.95$ , medidas con idéntico protocolo y en un campo de 500 Oe. En primer lugar, no notamos un decrecimiento en la temperatura a la que comienza la irreversibilidad en esta nueva medida de la muestra de hematita pura molida, pese a que el campo aplicado es un orden de magnitud mayor <sup>1</sup>. Esto muestra, de otra manera, la existencia de grandes barreras de anisotropía efectiva, ya sea por la ancha distribución de tamaños o por la fortaleza de las interacciones. En segundo lugar, en la muestra con  $x = 0.95$  no parece haber indicios de una menor temperatura de bloqueo (aún pese a tener la hematita asociado un menor tamaño de cristalito en esta muestra (Fig. 2.2)), ni de un cambio en el comportamiento en la curva FC a bajas temperaturas. Inferimos de ello que el comportamiento distinto de sus espectros Mössbauer a temperatura ambiente no radica en una menor interacción entre partículas, sino posiblemente en el menor tamaño medio de cristalito que caracteriza a la muestra con  $x = 0.95$ .

Por último, de modo de concluir con el estudio de las muestras correspondientes al extremo rico en hematita, completaremos el análisis de las medidas de magnetización en función del campo comenzado en el capítulo anterior. Esto no aporta directamente al entendimiento de los fenómenos de interacción que estudiamos en este capítulo, pero contribuirá al estudio del estado colectivo de momentos magnéticos en el Capítulo 4. La Figura 3.10 muestra en detalle los lazos de histéresis de la muestra con  $x = 1.00$  (sin dispersar) y 0.95 medidos a 10 K, luego del enfriado desde temperatura ambiente sin campo externo aplicado. Podemos ver que los ciclos permanecen abiertos hasta campos mayores a 40 kOe en ambas muestras (para  $x = 1.00$  la curva remagnetizante difiere de la desmagnetizante en  $\approx 0.01$  emu/g para un campo aplicado de 40 kOe). Este rasgo ha sido también encontrado en sistemas nanocristalinos de hematita de menor tamaño (3-3.5 nm) y magnetización mucho mayor ( $M_0 \approx 8$  emu/g) [36, 35], dónde fue asociado a un desorden de espín en la superficie de las partículas [35]. Por otra parte, los ciclos de histéresis obtenidos para partículas de hematita entre 14 y 16 nm (es decir, de tamaño similar al promedio estimado en nuestras muestras) preparadas por recocido a 90 C de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , resultaron cerrados para campos mayores a 40 kOe [29]. Es posible, entonces, que la molienda haya inducido algún desorden de espines en la superficie de nuestras muestras, aún cuando los espectros Mössbauer a baja temperatura –que en la muestra con  $x = 1$  muestra líneas relativamente angostas– no de cuenta evidente de ello. A baja temperatura, las partículas se encuentran bloqueadas, por lo que el crecimiento en la magnetización se da por la rotación de los momentos magnéticos de las partículas monodominio en la dirección del

<sup>1</sup>la barrera que separa los mínimos de energía de anisotropía decrece con el campo aplicado; por ejemplo, para campos pequeños aplicados en la dirección del eje fácil tenemos que la energía de barrera es  $E_B(H) = E_B[1 - HVM/2E_B]^2$

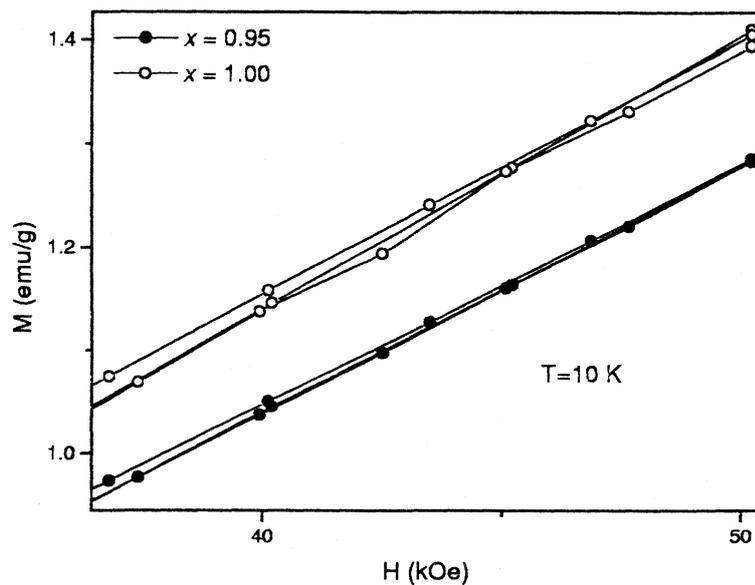


Figura 3.10: Detalle a altos campos de los ciclos de histéresis para las muestras con  $x=1$  (sin dispersar) y  $x=0.95$ .

campo por encima de la barrera de energía de anisotropía. La histéresis a alto campo significa que las barreras energéticas que tienden a fijar la dirección de los momentos magnéticos y/o espines no son despreciables frente a la energía vinculada a la aplicación del campo. Por lo tanto, también un aumento en la anisotropía de las muestras molidas (por una contribución superficial o de deformación), podría explicar los ciclos abiertos a altos campos.

### 3.5 Conclusiones

Por medio de la molienda mecánica de hematita en aire logramos producir un material nanoestructurado basado en  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , cuya transición de Morin está totalmente suprimida.

Cuando las partículas se encuentran sin dispersar, las temperaturas de bloqueo asociadas a los tiempos de medida de la espectroscopia Mössbauer y magnetización (tiempos característicos separados por más de diez órdenes de magnitud) están afectados por la existencia de fuertes correlaciones entre los momentos magnéticos de partículas vecinas. Las mismas son medidas por los bordes de grano de los cristalitos, que se encuentran en estrecho contacto mutuo. Confirmamos esta caracterización del sistema por el drástico cambio en la forma de las curvas de magnetización y los espectros Mössbauer luego de la separación de los nanocristales por ultrasonido. El comportamiento de relajación y la dependencia con la historia magnética son entonces típicos de los sistemas de partículas aisladas. La tendencia del comportamiento al debilitarse las correlaciones permite confirmar que las interacciones de intercambio entre partículas tienden a aumentar el tiempo de relajación a una temperatura dada. Estos resultados ayudan a caracterizar correctamente los sistemas nanocristalinos de partículas interactuantes, a profundizar en el conocimiento de los materiales nanoestructurados antiferromagnéticos, y a comprender el efecto de las interacciones entre partículas a través del intercambio entre los iones que conforman sus superficies.

## Capítulo 4

# Transición hacia estados colectivos de momentos magnéticos

*Pero aquél no era el verdadero secreto de los yskálnari ni explicaba la razón de la peculiar solidaridad que regía todas sus actividades. Como pudo observar Bastián, parecían no conocer la palabra “yo”; en cualquier caso, no la utilizaban nunca, sino que hablaban únicamente de “nosotros”.*

M. Ende  
*La historia interminable.*

*De todos modos se iba a helar, y lo menos que podía hacer era tomarlo con paciencia.(...) Congelarse no era tan malo como pensaba la gente.*

J. London  
*La hoguera.*

### 4.1 Introducción

Las propiedades de los sistemas nanoestructurados están dominadas por efectos de su tamaño finito y por la interacción entre los granos que los componen. La competencia entre las propiedades magnéticas del núcleo y de los bordes de grano de un cristalito determinan la estructura de su sistema de espines, que puede estar alterada respecto del material másico [46]. Los efectos de la superficie aparecen mezclados, inevitablemente, con los másicos, por lo que generalmente pasan desapercibidos para los tamaños de grano macroscópicos. No obstante, cuando el tamaño promedio de los cristalitos decrece la proporción de átomos en la superficie se incrementa y las propiedades magnéticas del material pueden entonces estar dominadas por efectos superficiales.

De modo de simplificar la situación compleja planteada en los sistemas de partículas pequeñas reales, se suele suponer en general que los grados de libertad intraparticulares se encuentran congelados, de manera que el momento magnético de los cristalitos se comporta como un gran espín  $S$ ; las interacciones entre los momentos magnéticos interparticulares se asemejan en este modelo (con una escala muy distinta) a las interacciones entre espines. Aún dentro de este marco simplificado el comportamiento de un arreglo real de nanopartículas (con una distribución de módulos de  $S$  y de anisotropías, desorden estructural, etc.) es un problema no trivial.

Cuando interactúan entre sí los momentos magnéticos, las barreras de energía no son más

independientes. Sin embargo, el régimen será todavía superparamagnético si la relajación del momento magnético de un dado cristalito está gobernado por su propia barrera energética  $U$  modificada por las interacciones. Este sistema interactuante posee los ingredientes básicos de un sistema vidrioso (aleatoriedad y frustración) de modo que las interacciones dan lugar a estados metaestables, con mínimos adicionales en la energía que alteran las barreras de energía de las partículas individuales.

Una de las diferencias fundamentales entre los sistemas vidriosos usuales y los sistemas de partículas pequeñas interactuantes consiste en que el tiempo de rotación para un espín individual es del orden de  $10^{-13}$  s e independiente de la temperatura [96], mientras que en un sistema de partículas –sin mediar interacción alguna– el tiempo característico de rotación de los momentos magnéticos puede ir de picosegundos a tiempos geológicos cuando la temperatura baja. Puesto que todos los sistemas nanoestructurados tienen una cierta dispersión en el tamaño de los granos (y de intensidad en las interacciones, debido al arreglo desordenado de partículas) existe también una distribución en los tiempos de rotación de los S. Sin embargo, las correlaciones entre granos se incrementan al descender la temperatura, de modo que el progresivo congelamiento inhomogéneo de los momentos individuales, gobernado por procesos activados térmicamente, puede llevar a una transición a un estado colectivo a más baja temperatura. En este régimen las barreras energéticas individuales no se pueden ya identificar ni siquiera en valor promedio, y sólo la energía del conjunto tiene sentido. El estado colectivo alcanzado tiene propiedades similares a las de los vidrios de espín [3].

El orden magnético en los vidrios de espín no es único: existe un gran número de estados termodinámicos con las mismas propiedades macroscópicas pero con diferentes configuraciones microscópicas. Éstas están separadas, en el espacio de las fases, por barreras energéticas infinitamente altas. Es decir, la hipersuperficie que describe la energía libre en el espacio de las fases apropiado posee una estructura jerárquica de valles correlacionados unos con otros de manera compleja [97]. En un sistema nanoestructurado que posea además un orden tipo vidrio de espín en sus bordes de grano, la estructura de los valles que describe la hipersuperficie de la energía libre es jerárquica en dos niveles interconectados: a) las propiedades magnéticas de la superficie pueden cambiar por efecto del intercambio con el núcleo ordenado de la misma partícula –lo que puede dar lugar a anisotropía de intercambio si el interior y la superficie se encuentran en estados magnéticos distintos (ver refs. [6, 7]); y b) también puede existir una marcada influencia de las interacciones entre partículas debido a las variaciones locales de la orientación de los espines, que dependen de cómo están arreglados los cristalitos, de la microestructura de las superficies y del tipo de las interacciones. Experimentalmente, los fenómenos inter e intraparticulares no son fácilmente distinguibles entre sí, aún cuando se utilice una gran variedad de técnicas capaces de barrer distintas escalas espaciales y temporales.

En este capítulo investigaremos las propiedades magnéticas de un sistema nanoestructurado complejo fuertemente interactuante. Los estudios se concentran sobre una muestra correspondiente a la concentración  $x = 0.67$ , según la notación del Capítulo 2, que mostraba un comportamiento anómalo en su lazo de histéresis a baja temperatura (ver Figura 2.7). Aunque el capítulo se conduce a través de los resultados obtenidos para esta muestra, el análisis de otras (con otras concentraciones o tratamientos) sirve para dar base a algunos argumentos o reforzar resultados experimentales. Combinando distintas técnicas estudiaremos el bloqueo progresivo de los momentos magnéticos individuales afectado por las correlaciones entre granos. A baja temperatura el régimen dinámico cambia, sobreviniendo un congelamiento brusco en un rango de temperaturas estrecho (evaluado a partir de técnicas con tiempo de medida característicos muy distintos), luego del cual el sistema presenta indicios de procesos colectivos, y propiedades que se asemejan a las encontradas en sistemas magnéticos vidriosos.

## 4.2 Detalles experimentales

Los detalles sobre la preparación de las muestras fueron dados en la sección Detalles Experimentales del Capítulo 2. Lo mismo sucede en cuanto a su caracterización por difracción de rayos x, y la descripción del equipo de magnetometría. Las medidas de magnetización luego del enfriamiento sin (ZFC) y con (FC) campo aplicado se llevaron a cabo en la forma usual (ver por ejemplo la Sección Medidas del Capítulo 3), con un campo externo aplicado de 500 Oe.

La susceptibilidad alterna fue medida en un suceptómetro LakeShore 7130, con campo magnético medio nulo y campos oscilantes con una amplitud de 10 Oe para frecuencias menores que 1 kHz, y campos de 1 Oe para frecuencias mayores. Se supuso que el ángulo de fase entre la señal de entrada y salida no varía con la temperatura de medida. Esto genera un error sistemático –una variación de  $0.5^\circ$  en el ángulo da lugar a una señal compleja ficticia del orden del 1% de la parte real– que afecta especialmente a la parte compleja de la susceptibilidad (generalmente mucho más pequeña que la parte real). El ángulo de fase experimenta cambios bruscos por debajo de  $\approx 50$  K para altas frecuencias. La calibración del ángulo de fase se encuentra en marcha actualmente, por lo que los valores de la parte compleja de la susceptibilidad deben tomarse como un resultado preliminar. Por otra parte, los valores de la parte real de la susceptibilidad son confiables (en valor absoluto) hasta un 3 % en todo el rango de temperaturas. Se midió siempre en temperaturas ascendentes, a intervalos de 5 K.

## 4.3 Congelamiento gradual y colectivo de los momentos magnéticos

### 4.3.1 Medidas de magnetización y susceptibilidad en campos alternos en función de la temperatura

Las curvas de magnetización normalizadas por el campo aplicado en función de la temperatura tomadas a las muestras con  $x = 0.67$  y  $0.80$  molidas 10 hs se muestran en la Figura 4.1. Como es usual en los sistemas nanoestructurados, el aumento de la temperatura lleva al progresivo desbloqueo de los momentos magnéticos, que compitiendo con el incremento en su desorientación debido al superparamagnetismo da lugar a un máximo en las curvas de magnetización ZFC. En estas medidas vemos que el pico es especialmente ancho, centrado en  $\approx 90$  K para la muestra con  $x = 0.67$ , y en 195 K para la muestra con  $x = 0.80$ .

La tendencia de la magnetización en función de la temperatura luego de enfriar con un campo aplicado suele aportar información de cómo el bloqueo de una partícula es afectado por las partículas circundantes. Sabemos que si la energía de interacción entre momentos magnéticos en un sistema nanocristalino es pequeña comparada con la anisotropía individual de los granos, la tendencia orientadora del campo hace que los momentos magnéticos de los nanocristales se bloqueen preferencialmente en una dirección, con lo que la curva de magnetización FC es monótonamente creciente cuando baja la temperatura. Como estudiamos en el Capítulo 3, las interacciones pueden llevar a un *plateau* en la curva FC por debajo de la temperatura en que ocurre el máximo en la curva ZFC. Este comportamiento se induce porque a baja temperatura el campo experimentado por cada grano deja de ser fundamentalmente el campo externo aplicado  $H$  y pasa a ser un campo efectivo, suma del campo externo y el campo (dipolar o de Weiss) generado por las partículas vecinas [98, 30]). De este modo, al congelarse el momento magnético de un cristalito en forma individual de acuerdo a la altura de su barrera de energía de anisotropía efectiva, cada partícula elegirá una u otra dirección de congelamiento de acuerdo a su tamaño,

orientación relativa de su eje de fácil magnetización, y ubicación relativa a sus compañeras en el arreglo nanocristalino, sin dar una contribución neta a  $M$  conforme disminuye la temperatura. La muestra con  $x = 0.80$  posee este rasgo en la curva tomada luego del enfriamiento con campo aplicado, como puede verse en la parte inferior de la Figura 4.1. Ello es un indicio de que en esta muestra operan fuertes interacciones entre momentos magnéticos, como en los sistemas estudiados en el Capítulo 3.

Por otra parte, la magnetización FC de la muestra con  $x = 0.67$  (parte superior de la Figura 4.1) muestra un comportamiento distinto de los dos anteriores, a los que hemos estudiado en alguna medida en el transcurso de esta Tesis. Esta curva presenta un máximo centrado en torno a la misma temperatura que la curva ZFC. A partir de  $\approx 60$  K la magnetización sufre una caída y permanece aproximadamente constante desde esa temperatura hasta las más bajas medidas. Este comportamiento sería difícil de explicar dentro de un marco de partícula independiente, por grande que fuera su energía de anisotropía; en efecto, aún un congelamiento simultáneo de los momentos magnéticos daría en ese caso una magnetización FC constante por debajo de la temperatura de bloqueo. El descenso en la curva FC de la muestra con  $x = 0.67$  implica un congelamiento en el que el sistema busca un arreglo de momentos cuya magnetización resultante sea pequeña a pesar a la dirección especial establecida por el campo magnético aplicado de 500 Oe. Se han observado este tipo de curvas de magnetización FC (con un máximo en la temperatura del pico de la curva ZFC) experimentalmente en otros sistemas nanoestructurados en los que se ha evaluado la presencia de un estado colectivo de momentos magnéticos (es decir, con los procesos de relajación tan correlacionados que no es posible definir la energía de una partícula individual, sino la energía del conjunto) a baja temperatura [103, 31], y también en simulaciones computacionales de tipo Monte Carlo de sistemas de pequeñas partículas interactuantes [99]. Recordemos, además, que esta muestra mostraba un comportamiento singular en sus lazos de histéresis por debajo de la temperatura a la que ocurre el máximo en la curva FC (Figura 2.7, medida a 10 K), a diferencia de la muestra con  $x = 0.80$  que mostraba un lazo normal.

En lo que sigue del capítulo focalizaremos en la concentración  $x = 0.67$ , que es la que parece tener asociado un comportamiento singular a baja temperatura. La temperatura a la que comienzan a separarse las curvas ZFC y FC ( $T_i$ ), correspondiente a los momentos magnéticos que poseen mayor barrera energética separando las orientaciones de fácil magnetización, es bastante mayor ( $T_i \approx 170$  K) que la temperatura a la que ocurren los máximos en ambas curvas; esto es indicio de una gran distribución de barreras energéticas. Puede verse que el comportamiento por encima de esa temperatura, si bien es decreciente y libre de histéresis, no muestra la curvatura esperada para una ley de Curie (que suele cumplirse para partículas superparamagnéticas) hasta temperaturas cercanas a la ambiente.

Los fenómenos observados en esta muestra nos sugieren la presencia de fuertes interacciones magnéticas entre las partículas, que dan lugar a una distribución ancha de tiempos de relajación y al bloqueo progresivo de los momentos de las partículas superparamagnéticas hasta temperaturas cercanas a los máximos en las curvas ZFC y FC, y a temperaturas por debajo del máximo a fenómenos interparticulares y/o interfaciales más complejos [31]. De hecho, podemos esperar que las correlaciones entre momentos magnéticos –mediadas por intercambio o superintercambio entre los espines en los bordes de grano– sean importantes en este sistema, debido al estrecho contacto entre los cristalitos (ver Capítulo 3). Además, según lo expuesto en el Capítulo 2, la muestra con  $x = 0.67$  molida 10 hs tiene una magnetización a baja temperatura del orden de 2.5 emu/g. Si bien esta magnetización es pequeña comparada con la de un sistema puramente ferri o ferromagnético, es un orden de magnitud mayor que la del sistema nanoestructurado antiferromagnético estudiada en el Capítulo 3; este hecho hace posible una interacción de tipo dipolar entre los momentos magnéticos de los granos, o entre un momento magnético y los es-

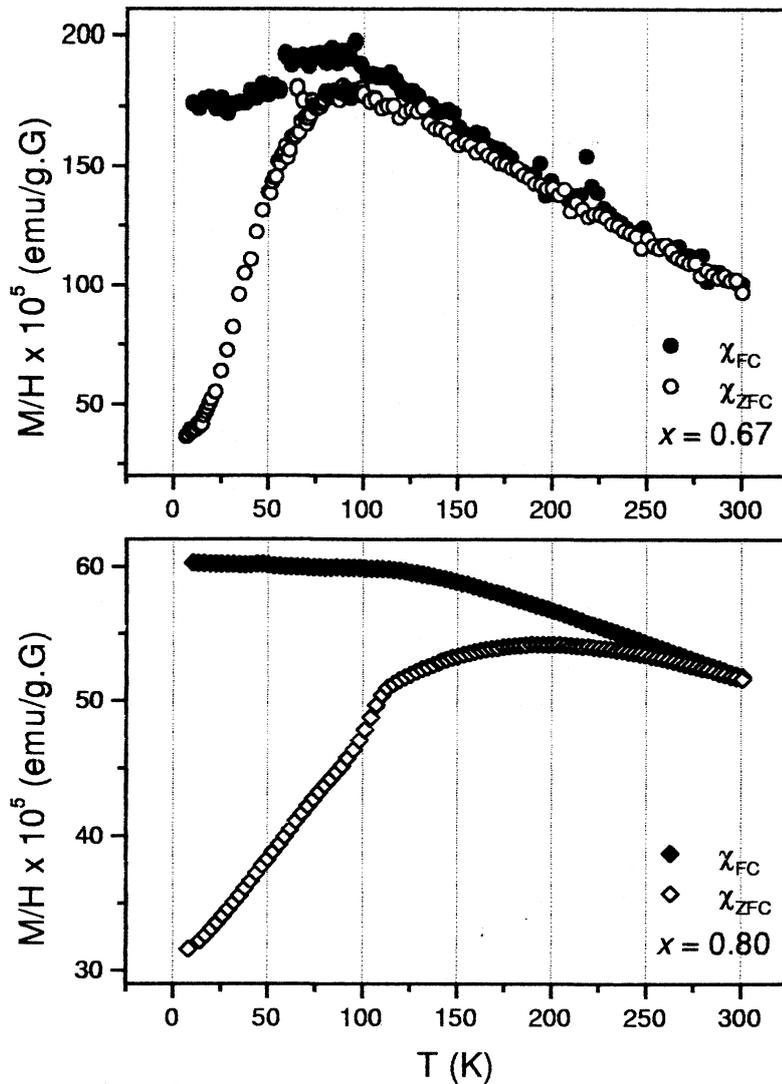


Figura 4.1: Magnetización ZFC y FC normalizada por el campo aplicado para la muestra con  $x = 0.67$  (arriba) y  $0.80$  (abajo) molidas 10 hs; las medidas se hicieron en un campo aplicado de 500 Oe.

pinos interfaciales [100] fortalecida respecto al caso anterior. Por último, debemos recordar que las superficies constituyen en este tipo de sistemas una fracción importante del material total; por ese motivo, las interacciones de esta entidad magnética con el propio núcleo y con núcleos vecinos constituye otro mecanismo capaz de generar comportamientos anómalos [6, 7, 76].

Avancemos, en primer lugar, sobre la caracterización del bloqueo progresivo de los momentos magnéticos en forma individual que da lugar al comienzo de la irreversibilidad en  $T_i$  y al máximo en las curvas ZFC y FC, para la muestras con  $x = 0.67$  molida 10 hs. Como consecuencia de interacciones moderadas entre granos, la temperatura a la que ocurre el pico en la curva ZFC (ver Capítulo 3), así como el ancho de la distribución de barreras energéticas (ver por ejemplo ref. [3] pag. 345, o ref. [98]), no está determinada solamente por la distribución de volúmenes de los granos. La dependencia del tiempo de relajación con la temperatura y el volumen de un cristalito deja de cumplir la relación de tipo Arrhenius dada por la Ecuación A.6. A continuación desarrollaremos esa idea en el caso particular de este material a partir del análisis de las medidas de susceptibilidad alterna, en las que se mide la respuesta magnética del sistema en fase y  $90^\circ$  fuera de fase con el campo oscilante aplicado en función de la frecuencia (Fig. 4.2, símbolos vacíos). A bajas temperaturas los momentos magnéticos se congelan en las direcciones de fácil

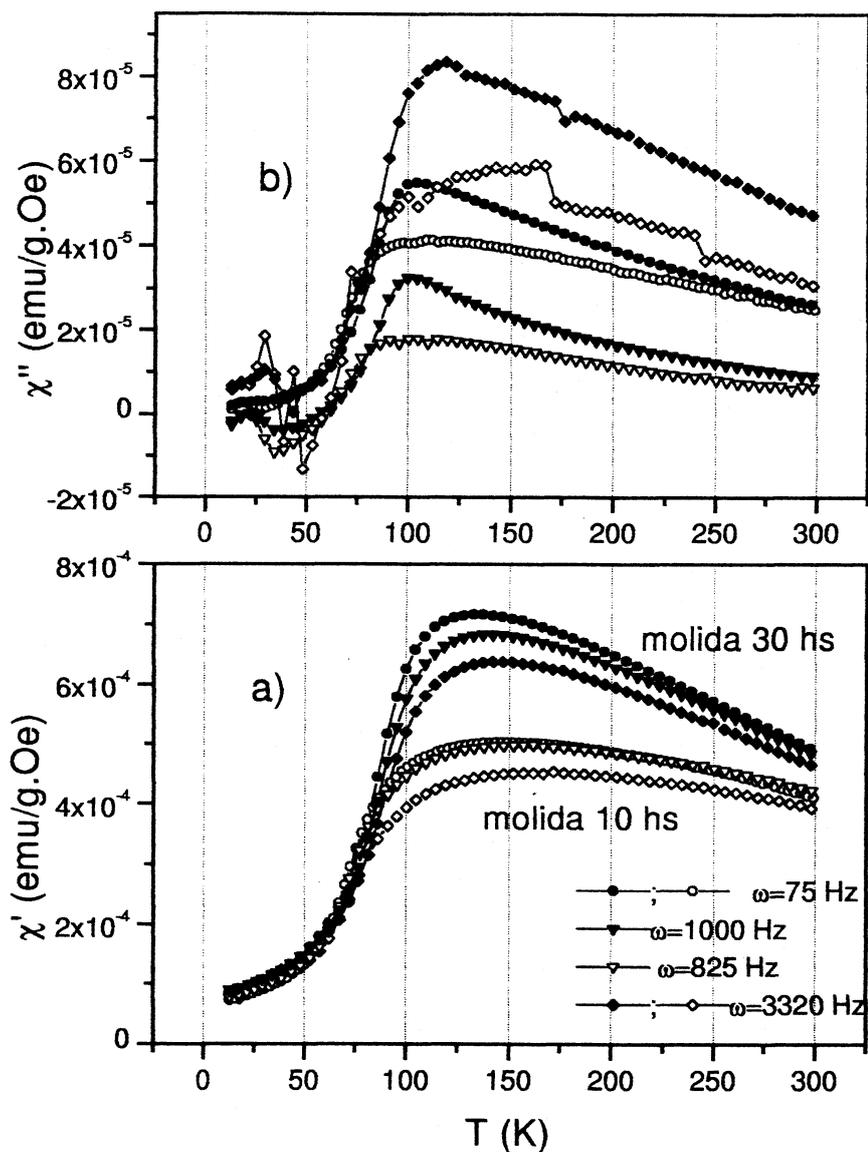


Figura 4.2: Susceptibilidad alterna real (Figura a)) y compleja (b)) en función de la temperatura, para las muestras con  $x = 0.67$  molidas 10 hs y 30 hs.

magnetización, dando lugar a una respuesta magnética  $\chi'$  baja; a temperaturas altas, la parte real de la susceptibilidad debe decrecer como  $1/T$  debido a las fluctuaciones térmicas de los momentos magnéticos. Esto hace que la susceptibilidad magnética presente un pico entre estas dos situaciones extremas, donde la escala temporal de las fluctuaciones superparamagnéticas se hace comparable a la escala temporal de la medida. El máximo de la curva se corre hacia temperaturas mayores cuando la frecuencia de medida crece, en correspondencia con la ventana temporal menor. En ese mismo rango de temperaturas intermedias –como suele ocurrir cuando hay una dependencia de la respuesta con la frecuencia– existe un retraso en la señal de salida respecto a la excitación oscilante externa, por lo que la parte imaginaria de  $\chi$  comienza a tomar

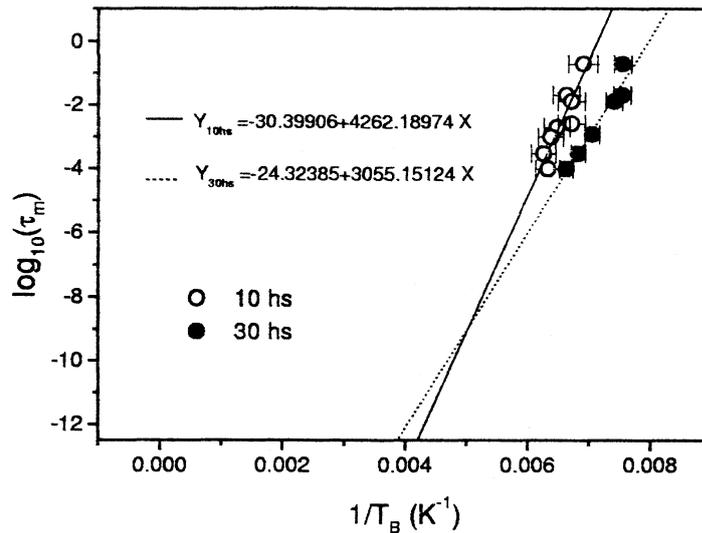


Figura 4.3: Gráfico de Arrhenius para los tiempos de medida  $\tau_m = 1/\omega$  vs. la temperatura de bloqueo correspondiente, definida como el máximo en la susceptibilidad alterna real. Las líneas rectas son ajustes de acuerdo a la ley de Néel-Brown (Eq. A.6)

valores distintos de cero (Figura 4.2b)).

La Figura 4.3 muestra en un gráfico tipo Arrhenius un análisis de esta clase de curvas. En esta figura se puede ver la variación con la frecuencia de los procesos activados térmicamente en forma más sencilla, representando el tiempo de medida  $\tau_m = 1/\omega$  (la inversa de frecuencia de medida en campo alterno) en función de la inversa de la temperatura a la que ocurre el máximo en la curva de la susceptibilidad real  $\chi'$ , a la que tomamos como la temperatura de bloqueo característica de este tipo de medidas,  $T_B^{ac}$ <sup>1</sup>. De acuerdo a la relación de Néel-Brown (Eq. A.6), la pendiente de los datos experimentales representa en esta clase de gráfico la barrera de energía de anisotropía magnética efectiva  $U$ . En la Figura 4.3, la activación térmica por sobre una barrera fija  $U$  correspondería a una línea recta (línea llena en la figura). Para saber si los datos son compatibles con una ley de Arrhenius (es decir, un valor constante de  $U$ ) podríamos intentar abarcar un rango mayor de frecuencias que los explorados en esta figura recurriendo, por ejemplo, a técnicas como la espectroscopía Mössbauer o la difracción de neutrones, que poseen tiempos de medida característicos más cortos ( $\approx 10^{-8}$ - $10^{-10}$  s). Pese a que contamos con medidas Mössbauer, la comparación directa entre las temperaturas de bloqueo extraída de medidas de naturaleza diferente no son siempre compatibles. Aún si no existiera la dificultad de tener un sistema heterogéneo –en el que cada fase o entorno puede responder con distinta intensidad a las distintas técnicas– el tamaño promedio al que se asocia  $T_B$  está necesariamente definido de manera distinta en cada una de las técnicas (ver nota al pie de la página anterior). Sólo hay coincidencia aproximada entre los volúmenes medios característicos si la distribución de tamaños es angosta. Este hecho le da una importancia especial a la susceptibilidad en campos alternos, que permite dentro de la misma técnica explorar la respuesta del sistema para distintos tiempos característicos de medida. Dadas estas limitaciones, la relación entre las temperaturas de bloqueo deducidas de las distintas técnicas será analizada luego.

Es importante apreciar que, de todos modos, la extrapolación lineal de los datos no puede

<sup>1</sup>La temperatura a la que ocurre el máximo en la parte real de  $\chi$  medida a la frecuencia  $\omega$  se corresponde con la  $T_B^{ac}$  de un grano con volumen  $V_c = R \langle V^2 \rangle / V$ ;  $R$  es un parámetro cercano a 1, función del ancho y forma de la distribución de tamaños [5].

ser sostenida aún con las restricciones del caso presente, ya que el ajuste lineal de los datos lleva a un resultado alejado de toda realidad: en este tipo de gráficos la ordenada al origen corresponde al  $\log(\tau_0)$ ; el valor que obtenemos, para  $1/T_B \rightarrow 0$  es  $\tau_0 \approx 10^{-30 \pm 5}$  s. Dicho en otras palabras, si imponemos que la curva experimental cruce  $1/T_B = 0$  en el entorno de  $\log(\tau_m) = -9 - -12$ , hay que permitir un gran incremento de la barrera efectiva de partícula individual  $U$  para temperaturas decrecientes. Esto es, justamente, lo que esperaríamos que suceda si comenzaran a desarrollarse entre las partículas fuertes correlaciones magnéticas cuando baja la temperatura [79]. El resultado de este análisis permite entonces caracterizar a la muestra con  $x = 0.67$  molida 10 hs como un sistema nanoestructurado en el que el bloqueo paulatino e individual de los momentos, que gobierna el comportamiento de las curvas de magnetización y susceptibilidad en la región de temperaturas cercanas y mayores al máximo, está afectado por las interacciones. Las correlaciones entre momentos magnéticos, generadas a través de su campo efectivo (dipolar o de Weiss), se refuerzan a medida que baja la acción desordenadora de la temperatura.

En forma independiente de todo modelo, se pueden extraer aún más conclusiones de la Figura 4.3. El fracaso de una ley de Arrhenius para explicar el comportamiento de los datos se debe, esencialmente, a la pequeña variación de la temperatura a la que ocurre el máximo de  $\chi'$  con la frecuencia [5]. Si evaluamos el parámetro  $\Delta T_B / (T_B \Delta \log(\omega))$  (donde  $\Delta$  denota *diferencia*) lo más cerca de  $\omega = 50$  Hz que permiten nuestras medidas, obtenemos valores entre 0.05 y 0.07. Este rango está un orden de magnitud por encima de los encontrados en los vidrios de espín en que se reconoce la existencia de una transición termodinámica real (0.005-0.0015), pero está por debajo del esperado para un sistema de partículas aisladas (0.10-0.13). Nuestros valores caen dentro del rango de aquéllos como los de *sistemas mictomagnéticos o spin clusters* (ver Tabla II en la referencia [3], pag: 326), caracterizados por un congelamiento inhomogéneo afectado por fuertes interacciones entre cúmulos de espines acoplados, que relajan superparamagnéticamente a alta temperatura.

Podemos ver que estas consideraciones se repiten en el caso de la muestra molida 30 hs (cuyos datos están graficados juntos con los de la muestra molida 10 hs) en la que los máximos son más angostos y la determinación de las  $T_B$  puede hacerse con mayor precisión. El corrimiento del máximo de la susceptibilidad real con la frecuencia lleva a un valor de  $\tau_0$  que –aunque mayor que para la muestra tratada 10 hs– no tiene sentido físico, lo que indica un bloqueo gradual en presencia de fuertes interacciones (Figuras 4.2 y 4.3).

Hasta aquí hemos caracterizado el bloqueo gradual que sufren los momentos magnéticos de las partículas con mayor barrera de anisotropía  $U$  por encima y hasta un entorno de la temperatura en que ocurre el máximo en la magnetización ZFC y FC. No obstante, la magnetización medida luego de enfriar la muestra con campo aplicado muestra que ocurre otro fenómeno por debajo de los  $\approx 60$  K, a temperaturas menores que la de este bloqueo inhomogéneo (Fig. 4.1). Es interesante notar que un rasgo similar al de esta curva, en la que un máximo en la magnetización FC es seguido de un *plateau* a temperaturas menores, es típico de los sistemas tipo *vidrio de espín* [59]. Estos sistemas se distinguen por un congelamiento al azar de los espines a una temperatura bien definida, conformando un estado cooperativo. Las medidas de susceptibilidad en campo alterno tienden a imitar el comportamiento de la magnetización ZFC, y no muestran un rasgo tan evidente como la magnetización FC. No obstante, notamos que las curvas  $\chi'(T)$  a distinta frecuencia confluyen para temperaturas menores a  $\approx 60$  K, como un claro indicador del congelamiento de los momentos magnéticos o/y espines. En el mismo sentido, las curvas  $\chi''(T)$  muestran una fuerte asimetría, y tienden rápidamente a un valor nulo para temperaturas menores a  $\approx 60$  K. En este tipo de sistemas, la parte compleja de la susceptibilidad alterna suele ser mucho mayor que la parte real, por lo que un pequeño corrimiento en el ángulo de fase de la salida del equipo respecto del campo alterno aplicado con la temperatura

puede llevar a cambios drásticos en  $\chi''$ . Como se advirtió en la sección anterior, este desfase es el responsable de las oscilaciones y valores negativos en  $\chi''$  que pueden verse en la Figura 4.2, de origen puramente instrumental. Se ha detectado en sistemas similares al estudiado en este capítulo, un pequeño máximo en la parte compleja de la susceptibilidad a la temperatura a la que comienza el orden colectivo de los momentos magnéticos de los granos (Ref. [77, 31]). Las imprecisiones en nuestros datos no permiten confiar en los valores obtenidos para  $\chi''$  en el rango correspondiente, como para detectar la presencia de alguna irregularidad en estas curvas a baja temperatura que pueda considerarse intrínseca a la muestra investigada.

Resumiendo el marco de ideas construido de acuerdo a las medidas de magnetización y susceptibilidad en función de la temperatura, podemos pensar que tenemos un material nanoestructurado en el que se combinan los bloqueos individuales de los momentos magnéticos y un congelamiento colectivo a baja temperatura. El bloqueo progresivo comienza en la bifurcación de las curvas ZFC y FC para las medidas en campo continuo, y por encima de la temperatura ambiente (de acuerdo con el tiempo característico de medida menor asociado a las frecuencias utilizadas) para las curvas en campo alterno. Este bloqueo gradual sucede por la naturaleza inhomogénea del sistema, compuesto por una pluralidad de fases y tamaños de grano, un arreglo desordenado de partículas (que implica distancia y orientación relativa entre las partículas variable, hecho que condiciona la altura de la barrera de energía  $U$  por las interacciones), y por la esencial heterogeneidad de los sistemas nanoestructurados, que se componen de núcleos cristalinos y bordes de grano sin la simetría del cristal. A medida que la temperatura descende, el efecto de las interacciones se hace cada vez más importante, correlacionando la dinámica de las entidades magnéticas (momentos magnéticos de los núcleos cristalinos, arreglos de espines en la corteza de los cristalitos, espines en estado paramagnético o débilmente acoplados) en el sistema. Esto favorece el congelamiento de los momentos y/o espines que aún fluctuaban térmicamente, en un estado colectivo de baja magnetización (como lo indica el descenso en la curva FC en la Figura 4.1) y baja respuesta al campo (Fig. 4.2). El hecho de que la curva FC se haga independiente de la temperatura por debajo de  $\approx 60$  K indica que todos los momentos de las partículas deben estar congelados en ese rango de temperaturas [31]. El estado magnético podría ser un estado magnético desordenado, donde los momentos de las partículas yacen en direcciones al azar pero correlacionados en un alto grado, como en el caso de los sistemas mictomagnéticos.

Hemos dado un marco plausible en el cual encuadrar estos resultados parciales, pero quizá algo apresurado para el escaso volumen de datos mostrados. Existen otras posibilidades también compatibles con las medidas de magnetización realizadas que es preciso considerar de modo de no errar en la caracterización del sistema. Sabemos, por ejemplo, que puede darse un máximo en la magnetización FC si el ritmo en que se enfría la muestra es mucho más veloz que el de medida [3, 36]. En ese caso puede suceder que la magnetización no haya alcanzado su valor de equilibrio con el campo aplicado cuando se bloquearon los momentos a baja temperatura. De este modo, cuando se realiza la medida en temperaturas crecientes éstos pueden rotar y orientarse en la dirección del campo al descongelarse, llevando de esta manera a un aumento en la magnetización FC cuando la temperatura aumenta. Este mecanismo, no obstante, no parece plausible dada la ausencia de efecto en la medida realizada en la muestra con  $x = 0.80$  con un protocolo de medida similar. En forma más concluyente, veremos que el primer esquema esbozado es coherente con los resultados de espectroscopía Mössbauer y magnetización en función del campo que siguen a continuación.

### 4.3.2 Bloqueo desde el punto de vista local

La espectroscopía Mössbauer nos da la posibilidad de identificar los distintos entornos cristalinos y seguir su evolución en función de la temperatura, por lo que constituye una herramienta de gran utilidad para caracterizar los bloqueos en este sistema complejo. Hasta ahora hemos utilizado la espectroscopía Mössbauer como una herramienta de caracterización de fases y microestructura, a partir de los parámetros hiperfinos, y evaluación de porcentajes presentes a través de la relación entre las áreas de las señales. Ya que en este capítulo (y el siguiente) evaluaremos la evolución del campo hiperfino en función de la temperatura, comparándolos con los cambios en las medidas de magnetización, establezcamos primero el nexo que existe entre el campo hiperfino medido en espectroscopía Mössbauer y el comportamiento magnético del sistema.

Las interacciones entre un átomo y el entorno cristalino definen al espín atómico  $s$ , que puede intercambiar energía con el cristal (mediante la interacción espín órbita) y con el sistema de espines. Los niveles nucleares son sensibles al valor de este espín, a través de la interacción hiperfina magnética con el espín nuclear  $I$ . Las fluctuaciones de  $s$  dentro del tiempo de interacción característico entre el núcleo y el átomo (del orden de la inversa de la frecuencia de precesión de Larmor de  $I$  en el campo efectivo generado por el entorno) hacen que el núcleo Mössbauer sienta un valor distinto del espín atómico, que aparece reducido a un valor efectivo  $\langle s \rangle$ . En general se intenta tratar en forma similar las interacciones del núcleo tanto con un campo externo aplicado como con el átomo, por lo que se suele expresar la interacción magnética núcleo-átomo en términos de un campo magnético interno llamado el *campo hiperfino*  $B_{hf}$ . Cuando los tiempos de relajación de  $s$  son más cortos que la ventana temporal del núcleo, el espín atómico puede ser reemplazado por el promedio experimentado por el núcleo. El campo hiperfino se define entonces por una relación

$$g_N \beta_N B_{hf} = -\mathbf{A} \cdot \langle s \rangle \quad (4.1)$$

en la que  $g_N$  y  $\beta_N$  son el factor giromagnético y el magnetón nuclear, respectivamente, y  $\mathbf{A}$  es el tensor hiperfino de acoplamiento que interviene en el hamiltoniano a través del término de interacción núcleo-átomo  $\mathbf{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{s}$  [101]. La contribución más importante al campo hiperfino resultará a causa de la interacción de contacto en los casos que nos ocupan (la distribución de carga esférica en los iones  $\text{Fe}^{3+}$  hace que las contribuciones dipolares y orbitales al campo hiperfino se anulen) [101]. El mecanismo responsable de esta interacción –que es isotrópica– consiste en que la que la capa  $3d$  incompleta del Fe polariza a los electrones  $s$ , que son los que tienen una probabilidad finita de visitar al núcleo del átomo de Fe. Dentro del marco establecido, entonces, el campo hiperfino  $B_{hf}$  será proporcional a la magnetización en un ferromagneto, y proporcional a la magnetización de subred en un ferri o antiferromagneto.

La Figura 4.4 (izquierda) muestra los espectros Mössbauer a distintas temperaturas obtenidos para la muestra con  $x = 0.67$  molida 10 hs. En la medida a temperatura ambiente se observa una pequeña proporción de hematita desdoblada magnéticamente con líneas muy anchas. Puede verse cómo el bloqueo gradual de las partículas de hematita lleva a aumentar el área de este sextete conforme la temperatura desciende, en detrimento del área del doblete central. Cerca de los 100 K el doblete central se ensancha hasta casi desdibujar sus líneas individuales, signo evidente de que otra señal comienza a desdoblarse magnéticamente; por debajo de 75 K, las líneas de hematita se hacen agudas, y el subespectro central se resuelve en seis líneas y tiende a la señal que en el Capítulo 2 habíamos identificado como proveniente de un material sin orden estructural de largo alcance, correspondiente a espinela en estadios iniciales de formación, en la región de los bordes de grano de las partículas de  $\text{CuO}$  y  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en estrecho contacto.

Exceptuando el espectro a temperatura ambiente, en el que se realizó un ajuste proponiendo un doblete y un sextete discreto, el resto de los espectros fue ajustado con un sitio magnético discreto (que tiene en cuenta la componente de campo hiperfino mayor y líneas más angostas) y una distribución de sitios magnéticos estáticos sin forma prefijada, a la que se han mantenido fijos sus parámetros de control (intervalo de campos, suavidad de la distribución, amortiguamiento en los extremos). La situación física es en realidad más compleja que la que en rigor describe el modelo propuesto, que no toma en cuenta factores dinámicos. No obstante, y ante la ausencia de un método adecuado aceptado en forma general para el tratamiento de estas situaciones, adoptamos este procedimiento por su simplicidad y para obtener resultados cuantitativos. En el espectro tomado a 100 K, debido a la rápida relajación para y/o superparamagnética, fue también necesario añadir un doblete.

Podemos ver los resultados de los ajustes en las Figuras 4.4 y 4.5. La temperatura de bloqueo Mössbauer para la hematita, tomada como aquella a la que el área del sextete es la mitad de su valor medido a 20 K, es aproximadamente 100 K (ver Figura 4.5, eje derecho). Observando la evolución hacia temperaturas crecientes podemos ver que el área del sextete de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  permanece aproximadamente constante hasta  $\approx 75$  K, sufriendo una brusca disminución (asociada a un súbito desbloqueo de las partículas de hematita) para temperaturas mayores. En otras palabras: según decrece la temperatura, la hematita se bloquea gradualmente, aumentando el área de su sextete desde un 8 % a temperatura ambiente hasta un 20 % a 100 K. Debajo de 100 K se bloquea casi totalmente en un intervalo pequeño de temperaturas (entre 75 y 100 K), duplicando su porcentaje (que llega a su valor máximo ( $\approx 40$  %)) en ese intervalo de 25 K. El campo hiperfino del  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  aumenta en forma brusca en el intervalo 50-75 K, hasta llegar casi a su valor másico (Figura 4.5). Esto indica una disminución en las fluctuaciones térmicas (excitaciones magnéticas colectivas u ondas de espín) del momento magnético local de los cristalitas de hematita que ya estaban bloqueados dentro de la ventana temporal Mössbauer, o en forma más general, del sistema de espines correlacionados que conforman la señal de hematita.

Es conveniente notar que, significativamente, el congelamiento de aquella componente que asociamos a la espinela en estado desordenado comienza a mostrarse en una temperatura cercana al rango de temperaturas en que la hematita se bloquea en forma brusca (Fig. 4.4). En la Figura 4.5 graficamos el comportamiento del campo hiperfino promedio de la distribución de campos hiperfinos. Para temperaturas mayores a 100 K el área del sextete correspondiente a  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  que describimos anteriormente se reduce para temperaturas mayores a 75 K, lo que nos indica que una fracción del ancho doblete central que se observa a 100 K posiblemente corresponda a hematita en régimen de relajación superparamagnética. El campo hiperfino medio que corresponde a la espinela en formación fue entonces obtenido considerando que la fracción restante de ese doblete (a la que se asignó un valor de campo nulo) corresponde a esta fase. Prolongando el comportamiento aproximadamente lineal del campo medio  $\langle B_{hf} \rangle$  que se observa hasta  $\approx 75$  K (intervalo en el cual los valores son más confiables) obtenemos una temperatura cercana a los 120 K como cota a la temperatura en que comienzan a bloquearse los granos mayores del  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  dentro del tiempo de medida de la técnica hiperfina. El valor de campo hiperfino promedio obtenido a baja temperatura es  $\approx 400 \pm 0.5$  kOe; no obstante, el comportamiento sostenidamente creciente de  $\langle B_{hf} \rangle$  hasta las temperaturas más bajas implica que ese valor debe ser sustancialmente menor al esperado a 0 K.

El tiempo de medida característico de la espectroscopía Mössbauer (pequeñísimo comparado con los de las técnicas anteriores) permite estudiar por comparación la dinámica del sistema desde una perspectiva muy amplia. Analicemos primero el bloqueo inhomogéneo de los momentos magnéticos. Los espectros de la Figura 4.4 muestran el congelamiento paulatino del  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  conforme descende la temperatura, mientras la señal asignada a la espinela permanece

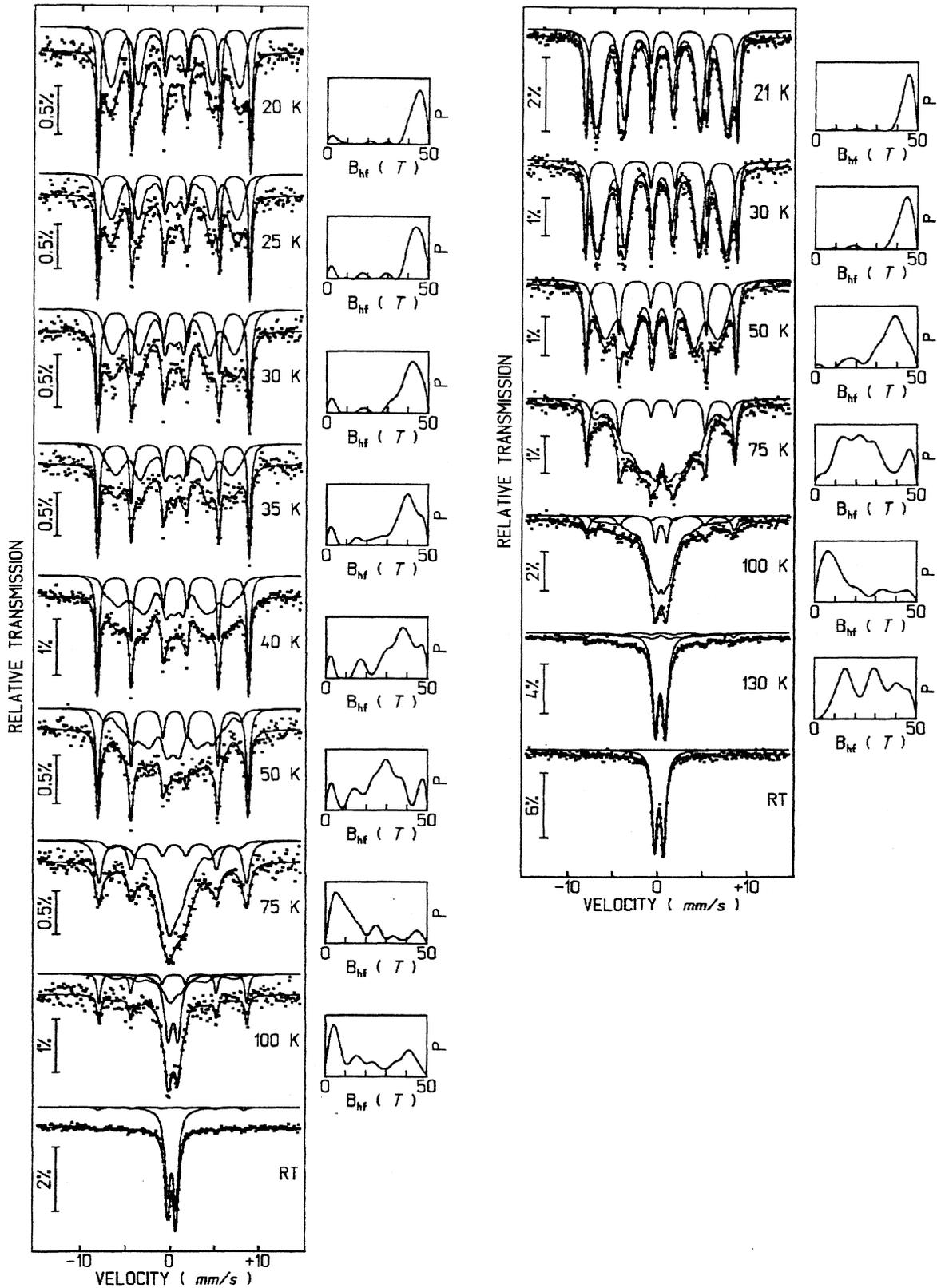


Figura 4.4: Espectros Mössbauer de la muestra con  $x = 0.67$  molida 10 hs (izquierda) y molida 30 hs (derecha). Las distribuciones de campo hiperfino obtenidas se ven a la derecha de cada espectro (1 T = 10 kOe).

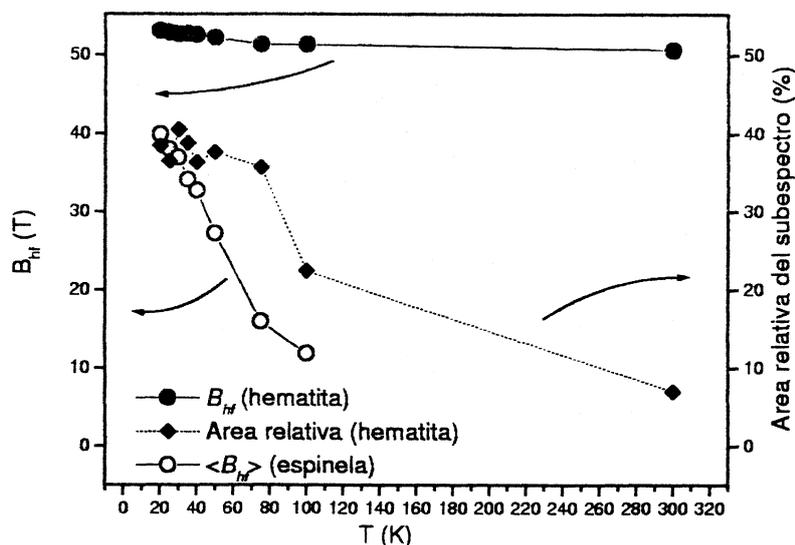


Figura 4.5: Muestra con  $x = 0.67$  molida 10 hs. Evolución del campo hiperfino del  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  resuelto magnéticamente y del campo hiperfino medio asociado a la componente de borde de grano con la temperatura (1 T = 10 kOe); los errores de  $B_{hf}$  son muy inferiores al tamaño del círculo lleno. En el eje izquierdo se grafica la dependencia del área relativa del sextete de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  con la temperatura.

en estado superparamagnético. El aumento progresivo del área del sextete de la hematita guarda directa relación con la bifurcación de las curvas de magnetización ZFC y FC cerca de los 170 K (Fig. 4.1), y con la falta de coincidencia de la susceptibilidad para distintas frecuencias a alta temperatura. El máximo en las medidas de susceptibilidad y magnetización, asociado a la temperatura de bloqueo inhomogéneo o gradual que observamos en la sección anterior, podría relacionarse a una combinación de los fenómenos de bloqueo de las partículas de hematita (con temperatura de bloqueo Mössbauer ( $T_B^{MOS}$ ) cercana a 100 K) y de los granos de espinela (cuya temperatura de bloqueo es difícil de cuantificar por la forma de línea relajante de este espectro, pero se estima sin dificultad que inferior a 100 K). Como habíamos anticipado en la sección anterior, ninguno de los valores de las temperaturas de bloqueo Mössbauer guarda buen acuerdo con la temperatura del bloqueo inhomogéneo estimada con medidas de magnetización en campo continuo o susceptibilidad en campo alterno: el tiempo de medida característico de la espectroscopía Mössbauer es muy inferior al de estas técnicas, con lo que esperaríamos tener una  $T_B^{MOS}$  mayor a las de aquellas otras técnicas, en lugar de una inferior. Como habíamos mencionado, la falta de correlación entre estas temperaturas en los sistemas nanoestructurados obtenidos por molienda estriba (aún en los casos en los que la ley de Néel-Brown para el tiempo de relajación se cumple) en una distribución de tamaños excesivamente ancha. No obstante, es interesante notar que de acuerdo a la relación de tipo Arrhenius  $T_B^{MOS}$  debería ser tres veces mayor que la temperatura de bloqueo estimada por magnetización en campo continuo ( $T_B^{dc}$ ) para un sistema antiferromagnético ( $\tau_0 \approx 10^{-12}$  s), y ocho veces mayor para uno de magnetización elevada ( $\tau_0 \approx 10^{-9}$  s); según ello, la temperatura de bloqueo Mössbauer debería ser (como mínimo)  $3T_B^{dc} \approx 300$  K. Consideramos que el enorme contraste entre la temperatura  $T_B^{MOS}$  predicha por este modelo y la observada (Figuras 4.4,4.5) se debe a las fuertes correlaciones magnéticas entre los granos.

En este punto de este trabajo de Tesis parece innecesario destacar que para sistemas nanoestructurados, el comportamiento magnético depende del valor del tiempo de medida de la técnica experimental específica con respecto al tiempo de relajación del sistema; lo hacemos, de todos modos, para resaltar mejor la implicancia del hecho siguiente. Dado que las medidas

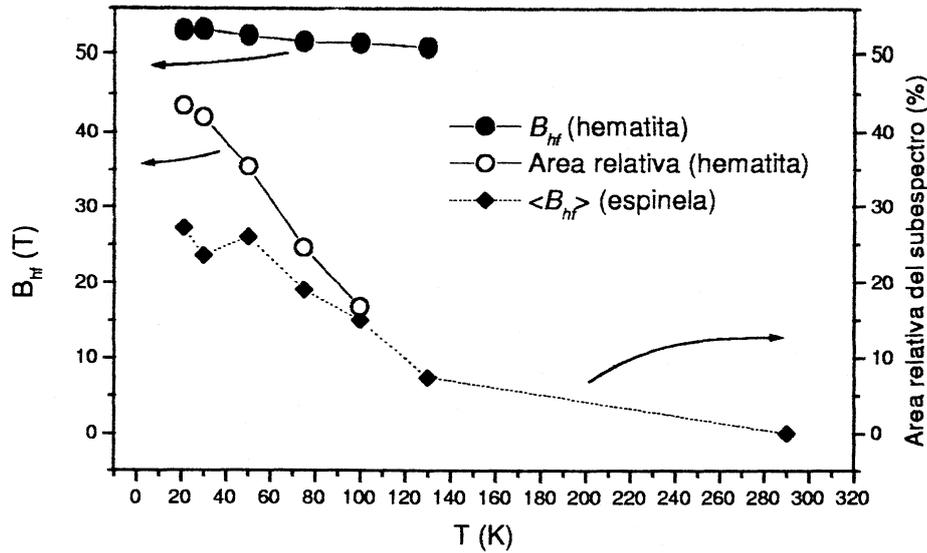


Figura 4.6: Muestra con  $x = 0.67$  molida 30 hs. Evolución del campo hiperfino del  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  resuelto magnéticamente y del campo hiperfino medio asociado a la componente de borde de grano con la temperatura (1 T = 10 kOe). En el eje izquierdo se grafica la dependencia del área relativa del sextete de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  con la temperatura.

de magnetización con campo continuo son típicamente  $\approx 10^{10}$  veces más lentas que las de la espectroscopía Mössbauer, consideramos que es un hecho notable que el brusco desbloqueo que se asocia a la reducción del área del sextete que corresponde a la hematita bloqueada y el descenso de su campo hiperfino se produzcan en la misma región de temperaturas ( $\approx 60$  K, Figuras 4.4 y 4.5) en que se produce el ascenso en la curva de magnetización FC (Figura 4.1). Pese a que la curva de evolución del campo hiperfino asociado a la espinela  $\langle B_{hf} \rangle(T)$  muestra un comportamiento sin discontinuidades evidentes en esa región, consideramos que es muy significativo que el desdoblamiento magnético de esa señal se desarrolle en ese mismo intervalo de temperaturas. Este conjunto de observaciones nos acerca a la idea de que a baja temperatura puede estar ocurriendo una transición real en este sistema, con una temperatura mucho mejor definida que la de bloqueo en los sistemas interactuantes usuales, y en forma relativamente homogénea pese a la evidente heterogeneidad del material. Exploraremos en la sección siguiente algunas de las propiedades magnéticas de este estado colectivo a baja temperatura.

Las Figuras 4.4 (espectros de la derecha) y 4.6 muestran los resultados Mössbauer para la muestra con  $x = 0.67$  molida durante 30 hs. Los espectros muestran algunas variantes respecto de la muestra tratada 10 hs: a) el descongelamiento de la hematita es algo menos brusco, y se da a una temperatura inferior (conjuntamente con un decrecimiento en el campo hiperfino promedio); b) existe una mayor proporción de espinela, que se resuelve mejor a una temperatura dada que en el tratamiento menos prolongado, y presenta  $\langle B_{hf} \rangle$  mayor a baja temperatura; este último punto está en buen acuerdo con los resultados de rayos x, que mostraban una espinela mayor conformada (ver Capítulo 2). Un hecho que queda por comprender es que esta muestra exhibe una menor  $T_B^{ac}$  que la muestra molida 10 hs (Figura 4.2).

### 4.3.3 Propiedades magnéticas del estado colectivo

En esta sección estudiaremos cómo se manifiestan el bloqueo paulatino y el congelamiento colectivo a partir de medidas de magnetización en función del campo aplicado ( $M$  vs.  $H$ ), concentrándonos en la muestra con  $x = 0.67$  molida 10 hs. Tomamos curvas  $M$  vs.  $H$  luego de enfriar la muestra sin campo aplicado desde temperatura ambiente hasta la temperatura

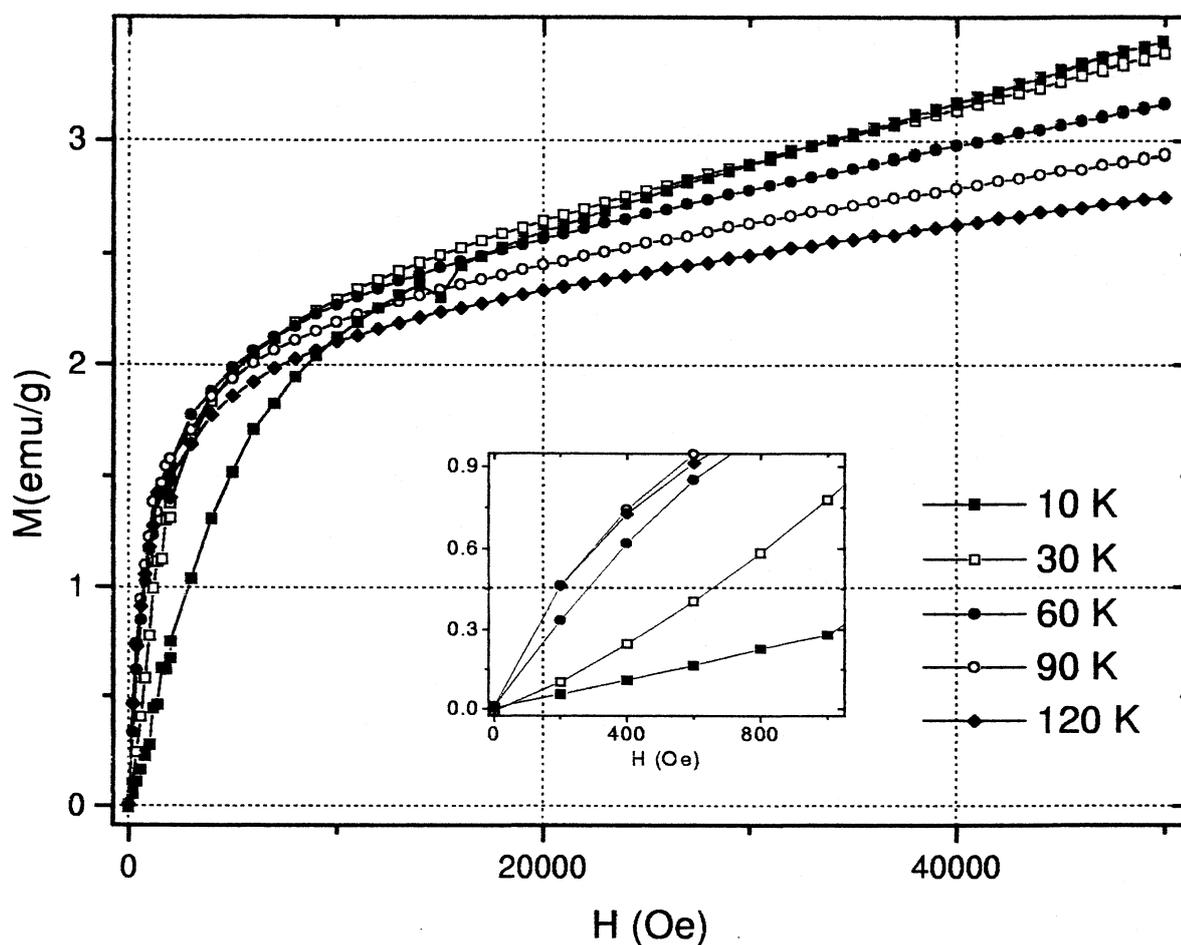


Figura 4.7: Magnetización en función del campo luego de enfriar sin campo aplicado desde temperatura ambiente, para la muestra con  $x = 0.67$  molida 10 hs. El recuadro muestra en detalle la región de campos bajos.

deseada. En cada medida fue repetido el mismo protocolo, de modo de obtener resultados directamente comparables. Las medidas de magnetización a temperatura ambiente (Capítulo 2) mostraban un lazo cerrado, en buena concordancia con la temperatura  $T_i$  estimada al comienzo de este capítulo, por lo que puede considerarse que en el punto de partida el sistema magnético se encuentra en equilibrio termodinámico a esa temperatura inicial.

La Figura 4.7 muestra que existe un cambio en el comportamiento de las curvas de magnetización por debajo de 60 K. En efecto, el crecimiento rápido de la magnetización a bajos campos (ver recuadro), que caracteriza la rotación gradual de los momentos de las partículas en la dirección del campo aplicado, es paulatinamente reemplazado por una pendiente mucho menor cuando desciende la temperatura, hasta llegar a un comportamiento aproximadamente lineal a 10 K para campos menores que  $\approx 1000$  Oe, con una susceptibilidad inicial de  $(2.76 \pm 0.04) \cdot 10^{-4}$  emu/g.Oe, muy reducida respecto de la respuesta a temperaturas superiores a 60 K. Pese a tener una magnetización mayor a altos campos, la curva tomada a 10 K permanece por debajo de las curvas restantes hasta campos cercanos a 10 kOe. Haciendo cortes a igual campo de estas curvas podemos seguir la evolución de la magnetización inicial con la temperatura. Podemos ver que, de acuerdo con la curva de magnetización ZFC, a campos bajos ( $< 2$  kOe) el máximo ocurre para temperaturas en torno a los 90 K (círculos abiertos); baja luego hacia 60 K, y en el rango 7-30 kOe el máximo tiene lugar a  $\approx 30$  K. Para campos mayores a 40 kOe el máximo en la magnetización se ubica en temperaturas de 10 K o menores.

La aplicación de un campo magnético lleva a disminuir la barrera de energía efectiva que

separa los ejes de fácil magnetización. Esto hace que conforme aumenta el campo externo, el máximo en la magnetización se corra hacia temperaturas menores, indicando que es necesario menor energía térmica para obtener una respuesta al campo magnético. Aún en ausencia de fluctuaciones térmicas, el campo magnético por sí solo es capaz de provocar un torque suficiente como para inducir la rotación de los momentos magnéticos, en contra del torque ejercido por la anisotropía de la partícula. La persistencia de un máximo similar al que aparece en la curva ZFC en campos tan elevados es un indicio de que existen momentos magnéticos bloqueados a baja temperatura, e impedidos de rotar en la dirección del campo por altas barreras de anisotropía (ver por ejemplo la Ref. [7], donde se estudia un material con magnetización parecida al nuestro).

La Figura 4.8 muestra los ciclos de histéresis en el rango de temperaturas cercanas a las zonas de bloqueo inhomogéneo y congelamiento colectivo determinadas en las medidas ZFC y FC. El descenso hasta la temperatura de medida se hizo desde temperatura ambiente, sin aplicar campo externo. Los lazos mostrados en la figura (todos para temperaturas por debajo  $T_i$ ) muestran evidentes señales de histéresis. Como fue ya mencionado en el Capítulo 2, la respuesta inicial al campo externo a 10 K es muy pequeña (Fig. 4.7); de hecho, lo es aún comparada con la pendiente de la curva remagnetizante, de modo que la curva virgen queda por fuera del ciclo de histéresis para campos mayores que 1000 Oe. Esto indica que la aplicación de campos elevados logra afectar parcialmente el mecanismo responsable de la fuerte anisotropía que gobierna al sistema al inicio del lazo, de modo que en la parte remagnetizante del ciclo la anisotropía sea menor y la respuesta al campo mayor. Este es un hecho que merece atención, ya que los mecanismos usuales de anisotropía de una partícula individual (la interacción entre el espín y la red, la minimización de la energía magnetostática, etc..) no tendrían que exhibir una dependencia con la historia magnética de la muestra.

La susceptibilidad inicial a 30 K sigue también la misma tendencia, por lo que la curva inicial llega a coincidir para campos pequeños con la curva remagnetizante, a la que acompaña por el resto del cuarto de ciclo sin salirse del lazo de histéresis en forma significativa. A 60 K, y por encima de esta temperatura, los ciclos son normales y más angostos, con la curva virgen dentro del lazo de histéresis.

La magnetización remanente y los campos coercitivos ( $H_c$ ) obtenidos a partir de los lazos de histéresis se muestran en la tabla 4.1; por simple inspección de la Figura 4.8 puede verse el rápido crecimiento de ambas magnitudes para las medidas a 60 K y por debajo de esta temperatura; esto es coherente con un estado congelado de los momentos magnéticos en ese intervalo de temperaturas. No obstante el aumento de la irreversibilidad al pasar de 30 K a 10 K (Figura 4.8), no hay un aumento evidente del campo coercitivo entre estas dos temperaturas. En efecto, el lazo se ensancha para magnetizaciones intermedias ( $\approx 1$  emu/g), y se angosta en torno a  $M \approx 0$ . El origen de este ensanchamiento estriba en la tendencia del sistema a retener un estado de baja magnetización cuando el campo aumenta, mientras al desmagnetizarse mantiene una magnetización considerable para luego sufrir una caída muy abrupta al aplicar campos inversos pequeños. La fuerte asimetría respecto de  $M = 0$  que presentan las curvas cuando el campo cambia de signo se desarrolla por debajo de los 60 K, como se ilustra en la Figura 4.9 a). Se muestra allí la porción de la curva desmagnetizante a campos bajos correspondiente a la medida  $M$  vs.  $H$  a temperaturas por debajo de 60 K. La caída en la curva desmagnetizante a 10 K al pasar del punto C al D sugiere la existencia de cúmulos de momentos ferromagnéticamente correlacionados, capaces de rotar en forma coherente al invertir la dirección del campo, como se ha observado en algunos vidrios de espín [102, 97]. Una diferencia notable con el vidrios de espín estudiado por Monod et al. en el sistema CuMn consiste en que la inversión del campo por debajo de  $H_c$  lleva en esos sistemas a un cambio de signo en la magnetización, que retiene casi el mismo módulo [102]. En el caso presente, en cambio, el descenso abrupto es hacia un

Tabla 4.1: Campos coercitivos  $H_c$  y magnetización remanente  $M_r$  para  $x = 0.67$  en función de la temperatura. Los subíndices indican los errores.

$T$ (K)	10	30	60	90	120
$H_c$ (Oe)	325 <sub>95</sub>	359 <sub>2</sub>	86 <sub>3</sub>	34 <sub>7</sub>	23 <sub>1</sub>
$M_r$ (emu/g)	1.56	0.55	0.23	0.069	0.056

estado de magnetización pequeña, con una reducida respuesta al campo. El gráfico de la Figura 4.9a) hace evidente el quiebre en la pendiente que sufre la curva al seguir aumentando el campo a partir del punto D. Se puede ver también en este gráfico que tanto la brusca disminución de la magnetización como la discontinuidad en la pendiente que se dan a 10 K a un lado y a otro de  $M = 0$  aparecen suavizados en la curva tomada a 30 K, y desaparecen por completo a 60 K.

La ausencia de un decrecimiento sostenido en  $H_c$  a baja temperatura contradice el modelo de Stoner y Wolfarth para partículas no interactuantes, que predice un crecimiento  $H_c \propto (1 - T/T_B)^{1/2}$ , que lleva a una pendiente negativa abrupta a bajas temperaturas (Ref. [58] pág. 417). También se ha observado un comportamiento no monótono en  $H_c$  en un sistema de nanopartículas de hematita interactuantes con una anomalía en los ciclos de histéresis similar a la que presenta el sistema que estudiamos en este capítulo, con un máximo centrado en la temperatura a la que se inicia el ordenamiento colectivo [31].

La Figura 4.9b) muestra en detalle los lazos de histéresis para la región de campos mayores a 40 kOe en el rango de temperaturas cercanas al llamado bloqueo colectivo. Para campos mayores a 40 kOe el ciclo se halla cerrado a 60 K y a temperaturas superiores. En cambio, por debajo de 60 K el lazo permanece abierto hasta los campos más altos medidos (50 kOe). La curva virgen en el lazo de histéresis a 10 K está marcada con símbolos distintos al resto del ciclo en esta figura (estrellas y cuadrados llenos, respectivamente), de modo de resaltar que la tendencia de ésta a permanecer fuera del ciclo se verifica aún para los mayores campos aplicados. La diferencia entre esta curva y la curva desmagnetizante para  $H = 40$  kOe es de  $\approx 0.05$  emu/g. Esta separación, cinco veces superior a la que existía en la hematita pura entre las curvas desmagnetizante y remagnetizante (ver final del Capítulo 3 y Figura 3.10), se observa para este sistema en que sólo el  $\approx 67$  % en peso del material inicial es  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y en el que, de acuerdo a los resultados Mössbauer,  $\approx 26$  % en peso se encuentra en esa fase. Bødker y otros [29] han notado, al igual que nosotros en el capítulo anterior, que para partículas de tamaño en torno a los 15 nm no hay un cambio significativo en la magnetización o en la susceptibilidad de la hematita respecto de su valor másico. Suponiendo que lo mismo vale para los tamaños bastante menores encontrados en nuestra muestra ( $\approx 7$  nm, Capítulo 2), no hay razones para suponer que la separación pudiera tener origen en el momento magnético asociado a los núcleos cristalinos de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o CuO (este último de magnetización mucho menor). Los campos de anisotropía usuales ( $H_A \equiv 2K/M_s$ , donde  $K$  es la anisotropía del material y  $M_s$  la magnetización espontánea) para materiales ferro o ferrimagnéticos suelen ser menores a 10 kOe [42]. Siguiendo el razonamiento de Kodama y otros [6], que realizaron medidas en campos de hasta 200 kOe en un compuesto de magnetización elevada (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, con  $M(40$  kOe)  $\approx 20$  emu/g), Martínez *et al.* infieren de un lazo de histéresis abierto en campos de 55 kOe la existencia de una estructura de espines desordenados en la superficie de nanopartículas de maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de tamaño aproximado de 10 nm [7]. El estado superficial estudiado en los trabajos de Kodama y Martínez muestra propiedades vidriosas, y el sistema de espines acoplados en conjunto (núcleo y corteza) exhibe anisotropía de intercambio por debajo de 40 K [6, 7], con campos de intercambio mayores a 1 kOe a baja temperatura [7]. La magnetización

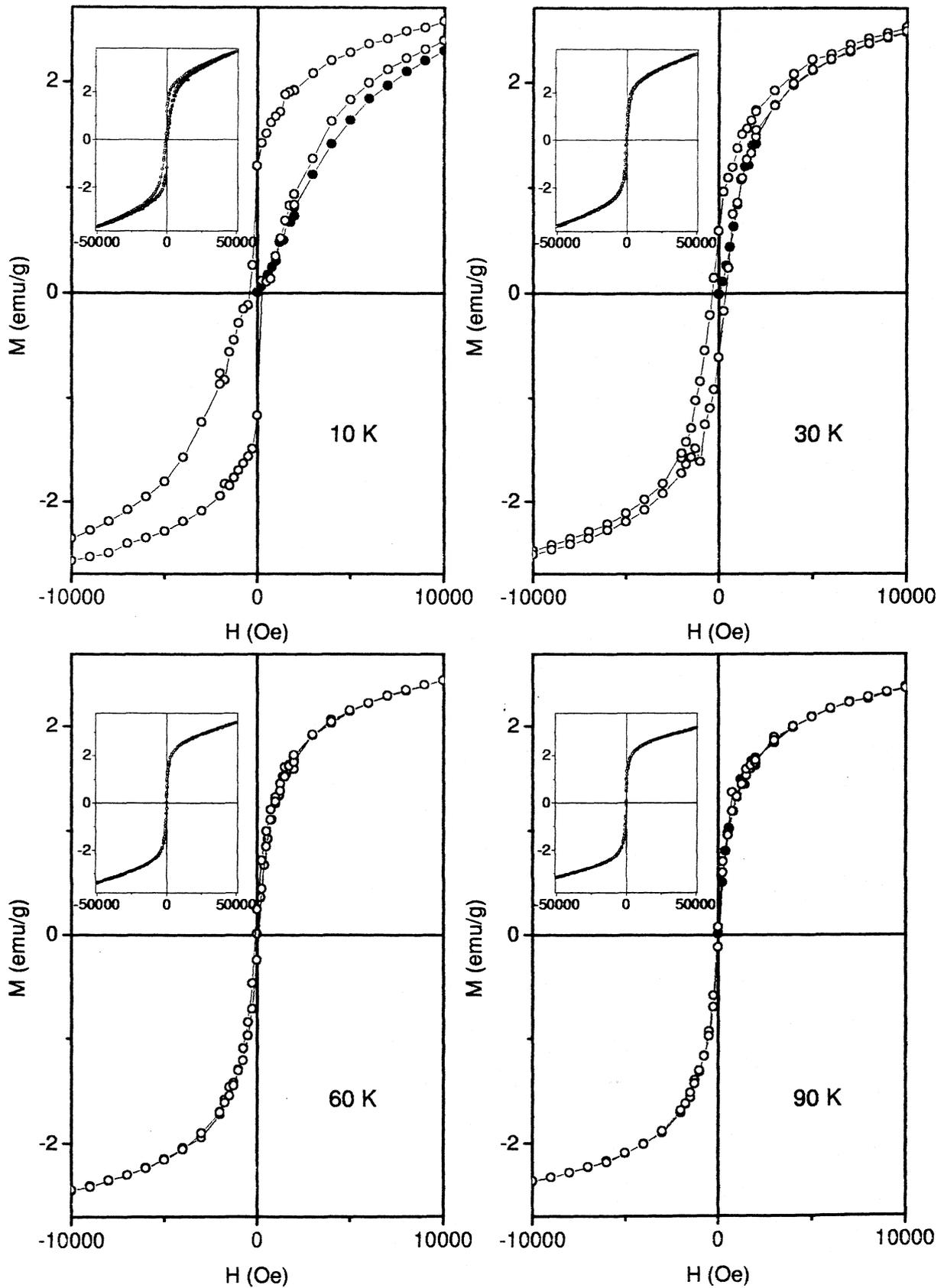


Figura 4.8: Detalle de los ciclos de histéresis a campos bajos luego de enfriar sin campo aplicado desde temperatura ambiente, para la muestra con  $x = 0.67$  molida 10 hs. Los círculos llenos corresponden la curva inicial. Los recuadros muestran el ciclo completo.

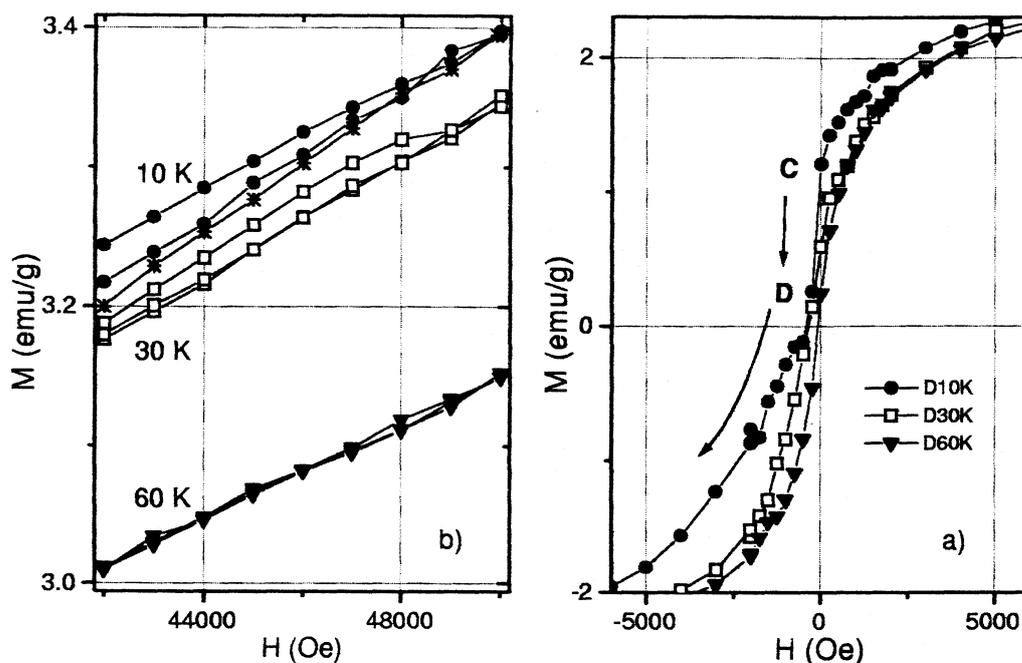


Figura 4.9: a) Detalle de la curva demagnetizante en torno a campos bajos medida a distintas temperaturas; b) detalle a campos altos de los ciclos de histéresis luego de enfriar sin campo aplicado desde temperatura ambiente. Las estrellas en el lazo a 10 K corresponden a la curva virgen.

de saturación de la maghemita alcanza generalmente los 80 emu/g; sin embargo, Martínez *et al.* la encuentran reducida en alto grado ( $M(50 \text{ kOe}) \approx 5 \text{ emu/g}$ ), factor que también relacionan al estado desordenado de los espines en la superficie de los nanocristales. Es interesante notar que nuestros resultados podrían interpretarse en el mismo sentido, dado el reducido valor de la magnetización de la espinela de Cu que extraemos de nuestras medidas <sup>2</sup> y la persistencia de lazos abiertos a 50 kOe cuando la temperatura desciende por debajo de 60 K. Los trabajos de Kodama y Martínez [6, 7] no muestran ciclos de histéresis realizados luego de un enfriamiento con campo aplicado nulo.

El conjunto de estos resultados tienden a dar validez a las ideas vertidas inicialmente al analizar las medidas de magnetización y susceptibilidad en función de la temperatura. Luego de un bloqueo gradual, sobreviene en el sistema un congelamiento más homogéneo y correlacionado de los momentos magnéticos de los nanocristales (en forma más general, del conjunto de espines acoplados que conforman los nanocristales y los bordes de grano) por debajo de 60 K, que afecta profundamente las propiedades magnéticas del sistema. El uso de técnicas diversas en esta evaluación permite caracterizar al congelamiento como similar a una transición real (los tiempos de medida característicos barren diez órdenes de magnitud, y el rango de temperaturas en los que hay indicios de cambio son estrechos) y relativamente homogénea (las técnicas hiperfinas permiten seguir la evolución magnética de las fases independientemente de su baja magnetización; las medidas de magnetización y susceptibilidad son volumétricas, y por lo tanto más sensibles al comportamiento de las fases de mayor magnetización. Sin embargo

<sup>2</sup>de acuerdo a la Figura 2.5 y a las áreas obtenidas en las medidas Mössbauer, y suponiendo similar fracción libre de retroceso para todas las fases obtendríamos un valor de  $M(50 \text{ kOe}) \approx 6 \text{ emu/g}$ , contra un valor de 25 emu/g en el caso másico [58]

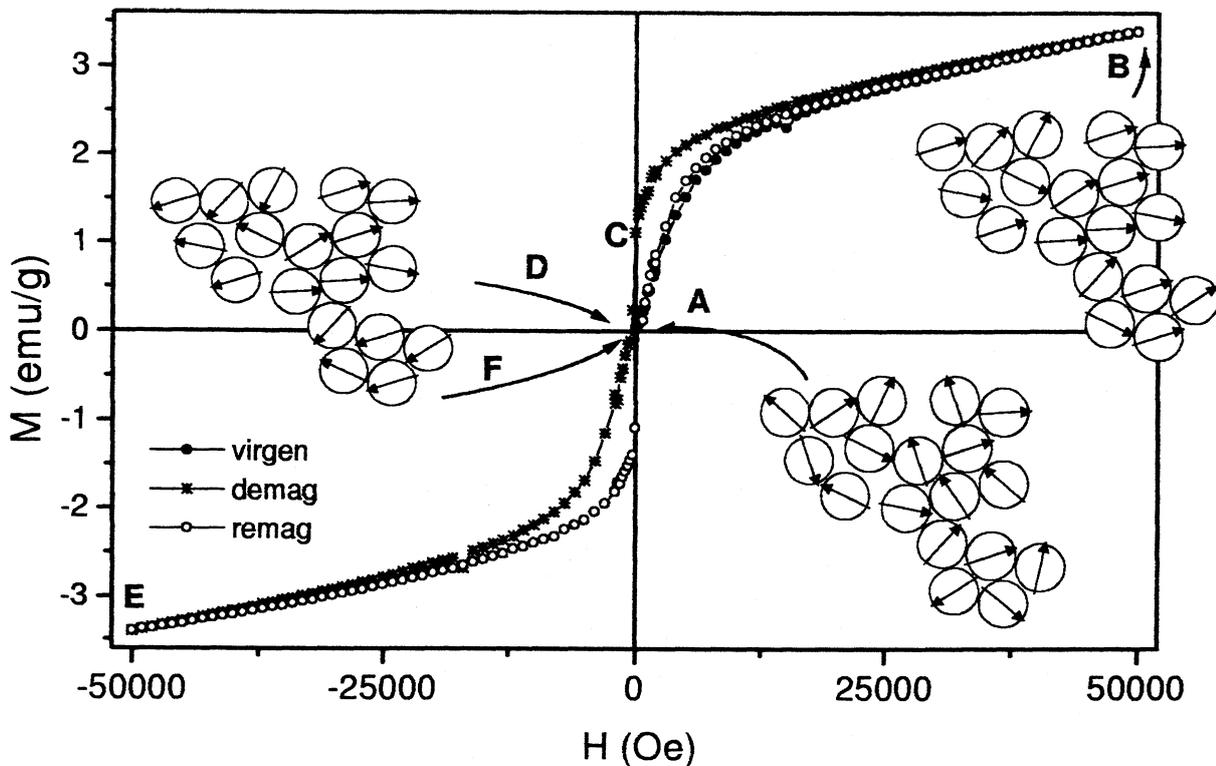


Figura 4.10: Lazo de histéresis a 10 K para la muestra con  $x = 0.67$  molida 10hs, y esquema ilustrativo de la configuración de momentos magnéticos en función del campo aplicado y de la historia.

las anomalías que sugieren la presencia de un cambio por debajo de  $\approx 60$  K se presentan en ambas técnicas).

Aún cuando no contamos con datos de magnetización en campo continuo, los resultados de susceptibilidad en campo alterno y espectroscopía Mössbauer para la muestra con  $x = 0.67$  molida 30 hs, en la que la espinela se encuentra mejor conformada que en la muestra con menor tiempo de tratamiento, revelan características similares al material con menor tiempo de tratamiento. Esto refuerza la incógnita de por qué esa concentración (y no por ejemplo la muestra con  $x = 0.80$ ) es la que muestra este tipo de comportamiento.

Intentaremos ahora profundizar en ese tipo de preguntas, que incumben a la naturaleza y a las propiedades del estado desordenado con momentos y/o espines fuertemente correlacionados que se alcanza por debajo de 60 K en la muestra con  $x = 0.67$  molida 10 hs.

#### 4.4 Discusión: estado cooperativo de momentos magnéticos

En forma general, los sistemas magnéticos nanoestructurados poseen muchas propiedades similares a los sistemas vídriosos. El pico en la susceptibilidad de campo alterno a una temperatura que depende de la frecuencia, la bifurcación de la magnetización ZFC y FC, o la relajación de la magnetización remanente, son características que se encuentran aún en sistemas de partículas no interactuantes, como resultado de mecanismos individuales (de cada grano) activados térmicamente. De hecho, en este mismo sistema hemos identificado un bloqueo gradual de tipo inhomogéneo –afectado por la presencia de interacciones– que es el que ocasiona el máximo en la curva de magnetización ZFC y susceptibilidad magnética.

No obstante, según fue señalado oportunamente, hemos encontrado un congelamiento brusco por debajo de la temperatura característica del bloqueo individual de momentos. El estado

alcanzado no sólo tiene una respuesta débil al campo magnético (que es característica común de todos los estados bloqueados para campos pequeños, dado que el momento magnético se encuentra –dentro del tiempo de medida– fijo en la dirección de fácil magnetización), sino que se congela espontáneamente en un estado de baja magnetización. Dan evidencia de ello la baja magnetización inicial –que persiste hasta campos muy altos– (Figura 4.7) y pequeña susceptibilidad de campo alterno (Fig. 4.2), y la caída de la curva FC (Fig. 4.1). También encontramos indicios de fenómenos cooperativos, que (vistos en conjunto) son difíciles de explicar dentro de un marco en el que los momentos magnéticos, pensados como grandes espines, tienen una dinámica independiente unos de los otros. Valgan como ejemplo la magnetización menor encontrada en la curva inicial respecto de la curva remagnetizante (Fig. 4.8), y la forma peculiar de las curvas  $M$  vs.  $H$  en el régimen colectivo (la rápida demagnetización y la lenta remagnetización en campos bajos) que muestra la marcada tendencia del sistema a buscar y conservar una magnetización pequeña (Figura 4.9). Todos estos son indicios de que por debajo de la temperatura de transición se ha alcanzado un estado magnético en el que existen fuertes interacciones entre momentos magnéticos que tienden a mantener al sistema espontáneamente en un estado de baja magnetización.

Existe en la bibliografía un consenso general [3] y varias investigaciones que muestran que un estado colectivo de momentos magnéticos tendría propiedades muy similares a los vidrios de espín [4, 5, 96, 103, 104, 105]. Los argumentos en favor de un posible comportamiento cooperativo de tipo vidrioso a baja temperatura se basan en que los ingredientes fundamentales del orden vítreo (aleatoriedad y frustración) se encuentran presentes en los sistemas de nanocristales interactuantes. En los párrafos siguientes intentaremos entender algunos de los fenómenos observados en este capítulo dentro del lenguaje y en términos de lo que es aceptado para estos sistemas.

En forma amplia y no demasiado rigurosa, los vidrios de espín podrían definirse como sistemas en los que una distribución al azar de interacciones magnéticas positivas y negativas llevan a la formación de estados particulares a baja temperatura, en los que la orientación de los momentos magnéticos está congelada en configuraciones que no poseen magnetización espontánea [59]. Generalmente se observan intensas dependencias con el tiempo en la magnetización, ya que el valor de ésta en un campo dado no suele corresponder al estado de menor energía. Se ha establecido que, para cada campo a una temperatura dada, se puede alcanzar con buena aproximación el estado de equilibrio enfriando a la muestra desde una temperatura superior a la del congelamiento colectivo de los momentos magnéticos con el campo deseado aplicado (ver referencias en [59]). En ese caso, los efectos temporales son menores o nulos.

Desde esa perspectiva, el estado colectivo de momentos magnéticos alcanzado tras enfriar desde temperatura ambiente en un campo aplicado nulo podría entenderse como un estado igual o similar al de mínima energía para  $H = 0$  a la temperatura alcanzada. La curva de magnetización inicial correspondería a la transición desde el estado inicial demagnetizado de *mínima energía* a un estado que posee intrínsecamente energía mayor, con una magnetización neta. Llegar a ese estado magnetizado no implica solamente arrastrar al sistema a un estado de energía final mayor, sino el trepar y descender irreversiblemente las barreras y valles que propone la geografía compleja de la energía del sistema colectivo (ya que las barreras de energía en esta situación han dejado de ser de partícula individual) en el espacio de las fases correspondiente. Volvemos a resaltar que el estado con magnetización neta alcanzado tras aplicar un campo intenso  $H$  no sería el de mínima energía para ese campo aplicado, al que sí se prodría acceder si hiciéramos un enfriamiento desde temperaturas altas con un campo externo  $H$  aplicado. En un ciclo de histéresis, cuando llegamos al estado de campo aplicado máximo –que no es único, sino el asociado a la historia previa del material– e invertimos el campo hasta llegar al campo inverso mínimo, la inversión de la magnetización tomaría lugar entre estados de exactamente la misma

energía. En un sistema vidrioso este cambio se produce con mayor facilidad que en la curva inicial, y puede darse a través de procesos colectivos que comprenden un número determinado de momentos magnéticos que cambian su orientación en forma coordinada, como ha sido observado anteriormente [59]. Aún cuando se alcance un estado completamente desmagnetizado luego de la aplicación de campos intensos, este estado sería muy distinto del estado inicial de energía mínima (del que se encuentra separado por un paisaje complejo de pozos y barreras), ya que el nuevo estado conservaría alguna memoria del estado alcanzado por la aplicación de campos grandes. Este estado de magnetización nula podría entonces responder de otra manera (con una respuesta mayor, dado que no se encuentra en el mínimo de energía) que el estado inicial desmagnetizado.

En la Figura 4.10 intentamos ilustrar de un modo simple y esquemático cómo se aplicarían estos conceptos para el caso puntual que nos ocupa. El uso de este modelo en este sistema complejo (en el que posiblemente se combinan interacciones de intercambio entre la fase magnética con los antiferromagnetos nanoestructurados  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{CuO}$ , interacciones de tipo dipolar, y posiblemente efectos de desorden en los bordes de grano [76]) constituye sin duda una sobresimplificación mayúscula. Lo desarrollamos simplemente como esquema ilustrativo sobre el que edificar algunas ideas. En la Figura 4.10 los grupos de círculos representan los nanocristales densamente aglomerados en forma desordenada y correlacionada, con flechas en la dirección de su momento magnético  $\mu$ . No se intenta graficar la dirección relativa de todos los momentos magnéticos de este sistema de muchas fases, sino solamente la de los de mayor momento magnético (seguramente los nanocristales de espinela) que serían los que dominan el valor de la magnetización de la muestra. El estado desmagnetizado inicial o virgen, luego del enfriado sin campo, está marcado por la letra **A**, y esquematizado a un costado. Se ha supuesto un arreglo completamente al azar de los momentos, congelados en la dirección de fácil magnetización que le propone su propia anisotropía individual y las interacciones con todo el arreglo.

Al aplicar un campo magnético positivo (dirigido hacia la derecha, en el esquema) creamos un torque importante sobre cada  $\mu$  (de cientos de magnetones de Bohr), que intenta forzarlos a alinearse en su dirección superando altas barreras energéticas. Es decir, el campo debe forzar al sistema a experimentar transiciones entre las distintas configuraciones del sistema vidrioso, sacándolo del estado de equilibrio y llevándolo a un estado de mayor energía. Este estado no será en general el de equilibrio para ese campo aplicado, del que se encuentra separado por un gran número de pozos y barreras de altura y profundidad diversa. Para campos muy intensos, la configuración de equilibrio sería con todos los momentos  $\mu$  apuntando hacia la derecha. Dada la histéresis magnética que se muestra en la Fig. 4.9, podemos inferir que este estado no se ha alcanzado en nuestro sistema, que se encontraría en una configuración similar a la que en la Figura 4.10 marcado con la letra **B**, con una componente neta grande en la dirección del campo. Al retirar el campo cambia nuevamente la configuración del sistema. Para  $H = 0$  éste difícilmente llegue al mismo mínimo –cercano al absoluto– dado por el punto de partida, quedando en un estado metaestable (marcado con la letra **C**) que guarda alguna memoria de la configuración de los momentos a altos campos. En efecto, al cambiar la configuración del sistema, cambia la dirección de la anisotropía local que experimenta cada  $\mu$  (porque ha cambiado la dirección de los  $\mu$  vecinos, y con ello las interacciones), de modo que las interacciones sostienen a los momentos en un estado muy distinto del inicial, altamente inestable, con una magnetización  $M_r$ . El estado de magnetización nula seguirá siendo un estado de muy baja energía, pero la marcha hacia la desmagnetización puede ahora darse por mecanismos como la rotación coherente de grupos de momentos magnéticos  $\mu$  dentro de los cuales los momentos conservan un orden ferromagnético –los momentos magnéticos en el sistema altamente frustrado fueron alineados por efecto de la aplicación de campos altos, y se sostienen en esa configuración por fuertes interacciones entre ellos mismos. La rotación coherente de estos grupos explicaría

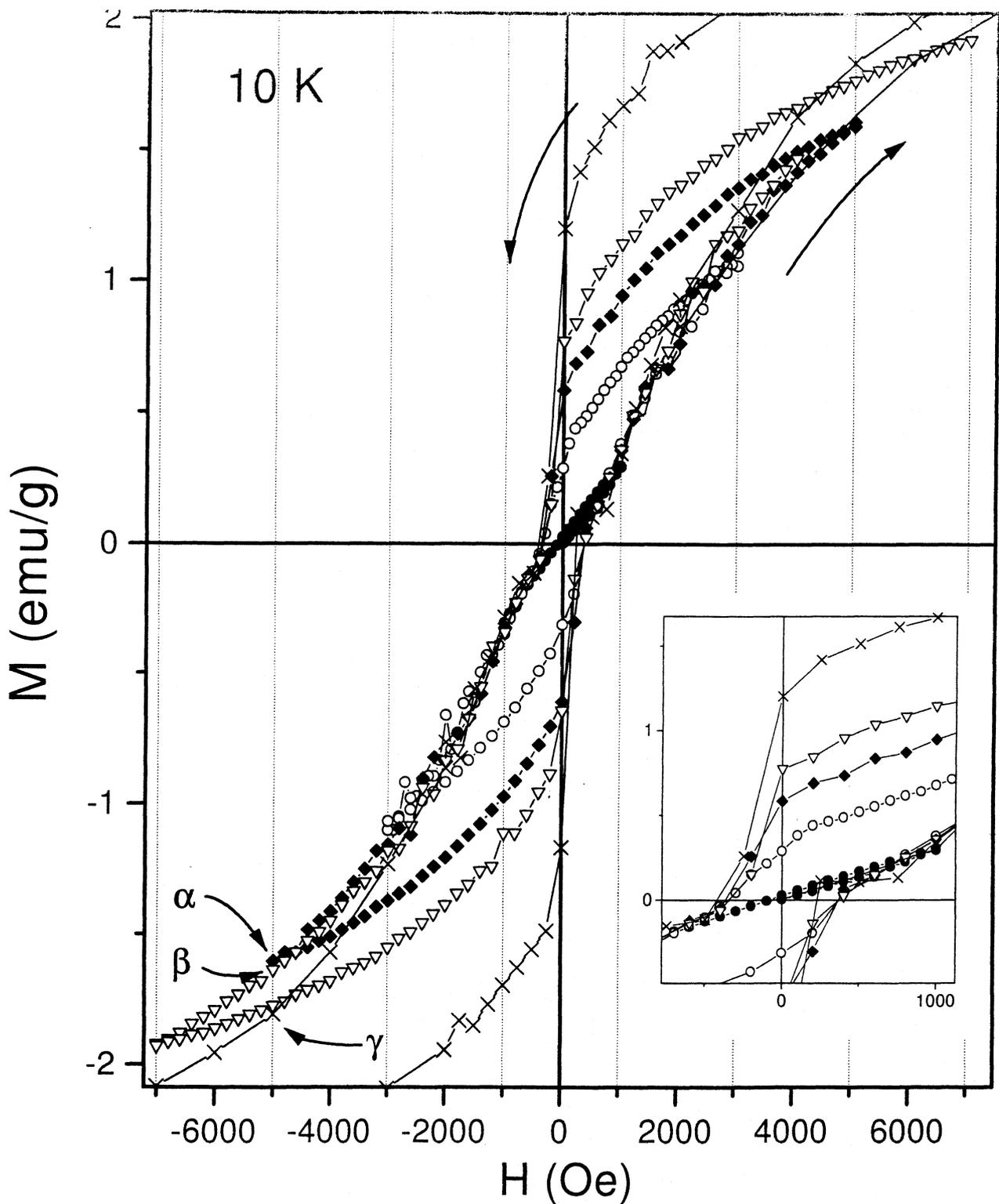


Figura 4.11: Lazos de histéresis con campos máximos crecientes a 10 K para la muestra con  $x = 0.67$  molida 10hs. Graficamos la curva virgen por medio de una línea continúa. El recuadro muestra en detalle la región de campos bajos.

el brusco descenso de la magnetización al aplicar campos pequeños (ver la caída del estado C al D en la Figura 4.9), y los valores chicos de coercitividad. En los sistemas vídriosos se han observado estos modos de desmagnetización (similares al movimiento de paredes de dominio) en medidas del tiempo de decaimiento de la magnetización remanente; se encuentra que la

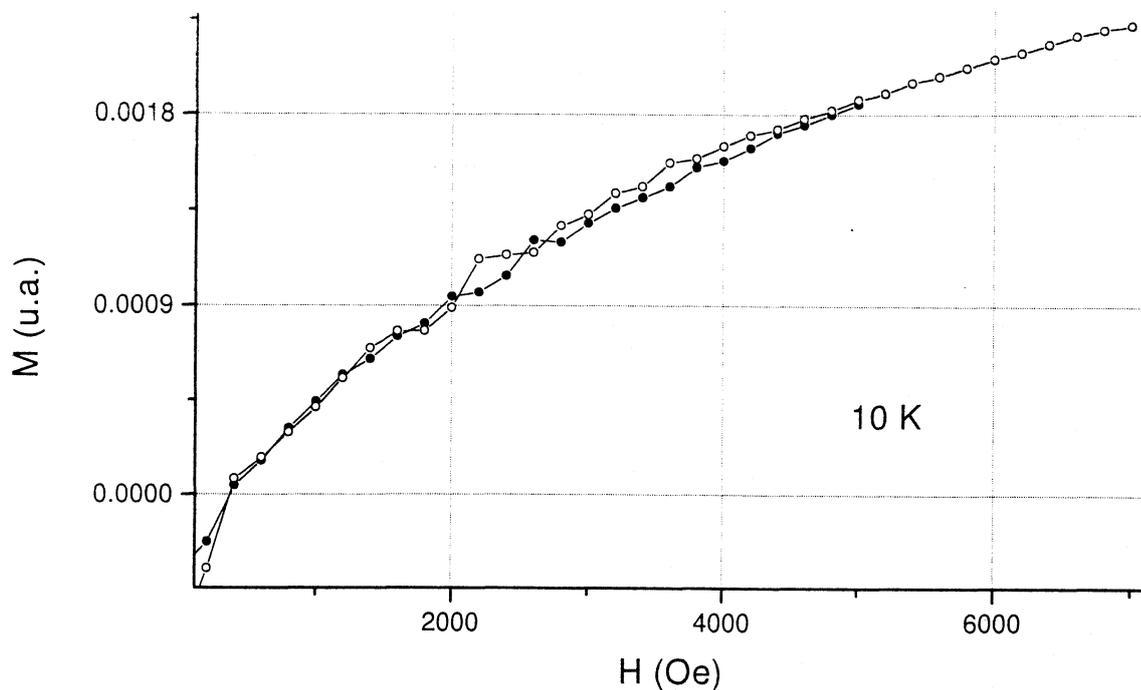


Figura 4.12: Curvas remagnetizantes en el primer cuadrante para los lazos con  $H_m = 5000$  Oe (círculos oscuros) y  $H_m = 7000$  Oe.

magnetización es más inestable cuanto más grande es el campo necesario para producirla, es decir, cuanto más lejos del estado de equilibrio ha sido llevado el sistema [59].

El estado de magnetización nula alcanzado tras la aplicación de campos magnéticos altos se esquematiza en el punto **D** de la Figura 4.10, que muestra dominios de momentos magnéticos arreglados en forma casi ferromagnética. Es importante notar que este estado de baja magnetización alcanzado tras la aplicación de campos altos se obtiene porque la contribución del momento magnético de estos conjuntos de partículas se cancela entre sí. El sistema se parece al que teníamos al inicio, pero ahora las entidades con gran momento magnético orientado al azar son más voluminosas y con mayor momento magnético, y conformadas por las pequeñas unidades que localmente se ordenan ahora con una componente neta. Al aumentar la magnitud de los campos inversos el sistema nuevamente intenta retener una configuración de baja magnetización –debido a las interacciones entre estas entidades mayores y a los momentos que sí pudieron llegar a una configuración similar a la inicial– lo que se refleja en el brusco cambio de pendiente que se ve a partir del punto **D** de las Figuras 4.9 y 4.10. Sin embargo, la respuesta al campo será ahora mayor que la del estado inicial o virgen (punto **A**). Desde un punto de vista energético, esto sucede porque un gran número de barreras ya han sido atravesadas, de modo que la transición se hace entre estados de energía más cercanos y entre configuraciones más parecidas. Desde un punto de vista magnético, se entiende que estos grupos de momentos que ya están arreglados ferromagnéticamente responderán mejor al campo que el arreglo en el estado virgen, en el que los  $\mu$  se hallaban completamente desordenados y sujetos por fuerzas de anisotropía en esa configuración. Podemos comprobar este razonamiento observando el primer cuadrante de las Figuras 4.8 o 4.10, en el que la curva remagnetizante –que es análoga a la curva desmagnetizante, teniendo en cuenta la simetría entre los puntos **B** y **E**, por lo que esperaríamos que los estados correspondientes a los puntos **D** y **F** tuvieran características similares– aparece por encima de la curva virgen.

De acuerdo a este esquema trazado sería posible tener ciclos normales (esto es, con la curva virgen dentro del lazo y sin caídas abruptas en la magnetización al desmagnetizar) si se hiciera

recorrer al sistema en ciclos con campos lo suficientemente pequeños como para que no hubiera cambios sustanciales en la configuración original. Estos fenómenos podrían aparecer más o menos gradualmente a medida que se fueran formando los cúmulos de momentos arreglados ferromagnéticamente por efecto de la aplicación de campos altos.

La Figura 4.11 muestra los ciclos de histéresis a 10 K medidos en la muestra con  $x = 0.67$  molida 10 hs para campos máximos crecientes  $H_m = 1, 2, 5, 7$  y 50 kOe. En el recuadro puede verse en detalle la zona de campos pequeños, de modo de seguir la evolución de la desmagnetización conforme  $H_m$  crece, y graficamos en línea llena la curva virgen obtenida en condiciones ZFC, medida entre 0 y 50 kOe. Podemos ver que el primer lazo (círculos llenos,  $H_m = 1000$  Oe) está prácticamente cerrado, y muestra un comportamiento casi lineal con el campo; este comportamiento prosigue sin irregularidades cuando cambia el signo de  $H$ . La región barrida corresponde a la zona del lazo mayor en que observábamos un comportamiento lineal en la curva virgen (ver recuadro en la Figura 4.7); la susceptibilidad inicial es muy superior a la que se esperaría como contribución de los antiferromagnetos presentes, lo que indica que está habiendo rotación de momentos magnéticos. Este rango de campos corresponde posiblemente a estados muy próximos en energía y a la vez comunicados entre sí, sin barreras de energía que los separen, como podría esperarse si no hubiera habido aún cambios significativos en la configuración del sistema. Al ir aumentando  $H_m$  en cada ciclo el lazo se abre considerablemente y crece la asimetría de las curvas en torno a  $H = 0$ , que presentan discontinuidades en la pendiente –en  $H = 0$  (al descender bruscamente la magnetización) y en  $M = 0$  (cuando el sistema cambia nuevamente su comportamiento al intentar ser remagnetizado)– cada vez mayores. Sin embargo, el valor de fuerza coercitiva permanece casi invariable para distintos  $H_m$ . Estos detalles se muestran mejor en el recuadro de la Figura 4.11: puede verse que la pendiente en la curva desmagnetizante con que se llega a  $H = 0$  es similar en todos los lazos. Para mayores  $H_m$  aplicados,  $M_r$  aumenta indicando un número más grande de momentos orientados paralelamente; pero la estabilidad de estas configuraciones decrece en ese mismo sentido, lo que tiene por consecuencia saltos mayores en cada ciclo (con un número mayor de momentos invirtiendo su magnetización en forma coherente) cuando se aplican campos inversos pequeños. Este comportamiento sugiere que el crecimiento combinado de la remanencia y de la inestabilidad de la configuración con momentos magnéticos paralelos en condiciones de campo nulo es el mecanismo que da lugar a una fuerza coercitiva casi constante.

Hay otros rasgos dignos de mención en la Figura 4.11. Analicemos el tercer cuadrante del gráfico, que a diferencia del primer cuadrante no cuenta con una curva virgen que pueda llevar a confusiones. Notamos que, contrariamente a los ciclos obtenidos usualmente –en los que los lazos menores siempre están contenidos dentro de los lazos mayores (ver [58], pag. 19)– en esta medida todo lazo menor queda fuera de los lazos mayores en alguna región de campos. Esta característica inusual sucede porque la magnetización a un campo dado  $H$  siempre es mayor o igual si el sistema ya ha experimentado la aplicación de campos  $|H'| > |H|$ . Es decir, no solamente la curva que tiende a reducir el módulo de la magnetización es mayor para el ciclo más amplio (como sucede generalmente en las curvas de histéresis, en las que el sistema queda atrapado en un estado metaestable de magnetización más alta entre barreras de energía) sino que también la curva que tiende a aumentar el módulo de  $\mathbf{M}$  responde más fuertemente al campo que el lazo menor para el mismo valor de  $H$  (por ejemplo, en la Figura 4.11 el punto  $\gamma$  en  $H = -5$  kOe se encuentra por debajo del  $\beta$  y del  $\alpha$ ). Esto es algo novedoso respecto a los lazos de histéresis obtenidos usualmente, en los que además de incrementarse el campo coercitivo a medida que se incrementa  $H_m$  en cada ciclo menor, la medida a un  $H$  dado al magnetizar es más pequeña o igual que en la del ciclo menor (ver por ejemplo la Figura 1.16 de la Referencia [58]). En los sistemas comunes esto sucede porque si el material ha sido expuesto a campos grandes y positivos, la magnetización ha atravesado barreras energéticas altas (que ejercen torques más

grandes sobre los momentos cuanto mayor haya sido el campo aplicado), de modo que para tener la misma magnetización en campos negativos que en un ciclo donde el campo positivo aplicado fue menor deben aplicarse campos inversos lo suficientemente intensos como para desandar el camino andado. En nuestro sistema el aumento de la magnetización remanente con  $H_m$  indica que efectivamente el número y altura de las barreras atravesadas aumenta para campos positivos aplicados mayores. Sin embargo, el haber cruzado barreras en campos positivos favorece (en lugar de desfavorecer) el tener una magnetización mayor a un mismo campo magnetizante *negativo*. Esta característica, que parece desconcertante desde la óptica de los sistemas (ferromagnéticos o de partículas pequeñas aisladas) está en completo acuerdo con el párrafo escrito al comienzo de esta sección respecto del comportamiento magnético de los sistemas vítreos. La aplicación de campos intensos cambia la configuración del sistema de momentos magnéticos respecto del estado inicial, y con ello la estructura de pozos y barreras de energía de anisotropía. Esto modifica la anisotropía local que define cuál será la respuesta de un cierto  $\mu$  frente a un campo aplicado.

Nos concentraremos ahora en el primer cuadrante de la Figura 4.11. En forma análoga a lo que dijimos anteriormente para el cuarto cuadrante, vemos que cada curva remagnetizante en el primer cuadrante yace en los ciclos con  $H_m$  mayor por encima de los ciclos menores. No obstante ello, la curva virgen del ciclo mayor une (aproximadamente) las puntas de todos los ciclos menores. Sucede que esos puntos de campo máximo son puntos *vírgenes*, en el sentido que el sistema fue expuesto a ese valor de campo por primera vez en esa oportunidad. Este rasgo es común a lo que sucede en los sistemas magnéticos usuales.

La Figura 4.12 resume alguno de los rasgos mencionados. Los puntos negros corresponden a la curva remagnetizante del ciclo con  $H_m = 5000$  Oe, mientras los círculos abiertos al ciclo tomado después de éste, con  $H_m = 7000$  Oe. Podemos ver que ambos coinciden para campos menores a 2 kOe. Esto sucede porque el ciclo tomado anteriormente tenía  $H_m = 2$  kOe, por lo que la respuesta de ambas curvas será mayor a la de este ciclo anterior, y aproximadamente igual para ambos. Por el contrario, por encima de 2 kOe los círculos abiertos tienden a permanecer sobre los puntos negros: la curva de puntos oscuros por encima de 2 kOe es una curva virgen (el sistema experimenta por primera vez campos mayores a 2 kOe), por lo que su magnetización será menor que la correspondientes a los círculos abiertos en el mismo rango, que fue tomada *a posteriori*. Ambas curvas vuelven a coincidir cuando  $H = 5000$  Oe, ya que ese valor de campo magnético marca el punto en que la curva remagnetizante de círculos abiertos pasa a ser una curva virgen. Es posible notar que el comportamiento de esta curva cambia (se curva hacia abajo, de la misma manera que lo hacían los círculos abiertos a partir de 2 kOe) a partir de este punto, debido a la baja respuesta al campo, que obliga al sistema a adoptar *nuevas* configuraciones.

Como ya hemos dicho anteriormente, existen en la bibliografía otros trabajos en los que se han medido ciclos de histéresis con la curva inicial por debajo de la curva remagnetizante en aleaciones metálicas [77] y en óxidos de Fe [76, 31]. En todos los casos se trató de sistemas de partículas fuertemente interactuantes. No obstante, el rol de las interacciones en este fenómeno en los trabajos basados en  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  no es considerado como el único protagonista en este fenómeno [76, 31]. En efecto, Tronc *et al.* [76] han señalado que si bien el fenómeno está ausente en dispersiones diluídas de partículas cuando las interacciones dipolares son despreciables, el corrimiento de la curva virgen es más importante para sistemas de partículas en los que (a igualdad de interacciones) la energía de anisotropía superficial aumenta. Por ello, asocian el efecto a una relación compleja entre fenómenos interparticulares e intraparticulares (interacciones entre el núcleo de una partícula y su superficie).

En una partícula, tanto los espines del *carozo* (el interior) y su *cáscara* o *corteza* (la superficie) se encuentran acoplados por fuerzas de intercambio. La superficie de una partícula

magnética aislada tiene propiedades especiales que son básicamente el resultado de dos factores: la ruptura de la simetría cristalina, lo que lleva a una anisotropía local generalmente unidireccional; y la ruptura de las ligaduras de intercambio, que conduce a un desorden de espín superficial y a la frustración de las ligaduras magnéticas, especialmente en los antiferromagnetos y ferrimagnetos. Estos fenómenos dependen de la microestructura de la superficie y pueden variar de acuerdo al entorno. Entonces, debido a la anisotropía de superficie y al desorden de los espines superficiales el sistema de espines que en conjunto conforman la partícula es un sistema con un estado fundamental múltiplemente degenerado y una distribución de mínimos de potencial y barreras de energía en el espacio de configuración. Sus propiedades son parecidas a las de los sistemas magnéticos vidriosos, como se ha observado experimentalmente [6, 7, 3] y a través de modelados computacionales [6, 49].

Pensemos ahora en un arreglo de cristalitos, comunicados entre sí a través de sus bordes de grano. La interacción de intercambio en la interface entre los núcleos magnéticamente ordenados y las superficies no solamente juega un rol importante en la configuración magnética de un grano [46], sino que puede ser además el mediador de las correlaciones entre partículas, y la clave de una realimentación importante entre los mecanismos del interior de la partícula y los interparticulares. Los fenómenos inter e intraparticulares no son fáciles de identificar en forma experimental. En forma general (como bien lo saben los físicos experimentales) la relación entre los fenómenos y un dado conjunto de medidas no es unívoca. Este hecho desfavorable se fortalece en sistemas complejos como el que estudiamos ahora, en la siempre incompleta caracterización de las superficies de las partículas y la gran proporción de material en bordes de grano propia de los sistemas obtenidos por molienda mecánica.

Puede entonces resultar de provecho observar a nuestro sistema desde esta nueva óptica, en que se enfatiza el protagonismo de las interfases. Además de los casos en que se ha mencionado la posibilidad de estados magnéticos superficiales en  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [44], también se han observado estructuras magnéticas desordenadas en la superficie de nanocristales de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  [6] y  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  [41, 40], obtenidos por molienda. Al igual que en las referencias que impulsaron este tipo de estudios [6, 7], se midió en la ferrita de cobre histéresis en campos altos (90 kOe) a baja temperatura, y lazos desplazados en el eje de campo magnético aplicado que indica efectos de anisotropía de intercambio.

En un material con anisotropía de intercambio el sistema de mayor magnetización se encuentra anclado por fuerzas de intercambio a uno de muy baja respuesta al campo. Por lo tanto, al enfriarse sin un campo aplicado este sistema mostraría baja magnetización y una cierta inercia a cambiarla al aplicar un campo magnético a partir de la temperatura en que ambos materiales se encuentran bloqueados. Aún una partícula aislada con un estado desordenado de espines en su superficie puede mostrar anisotropía de intercambio, al haber una correlación magnética fuerte entre el carozo de la partícula (que puede ser ferro o ferrimagnética) y la fase de baja magnetización (la superficie) [6, 7]. Este ejemplo es análogo al de las partículas de Co oxidadas en sus superficies, sistema en el que se encontró por primera vez anisotropía de intercambio [9].

Investigaremos ahora la posibilidad de un protagonismo de los bordes de grano en nuestro sistema, de acuerdo a la propuesta de Tronc *et al.* [76] y Zysler *et al.* [31]. Hemos destacado ya en el Capítulo 2, y también en la sección anterior a ésta a raíz de los lazos de histéresis que permanecen abiertos en los campos máximos aplicados (50 kOe) y bajos valores de magnetización, la posibilidad de que existieran efectos de desorden de espín en los bordes de grano en la muestra con  $x = 0.67$ . Debemos también resaltar que nuestros lazos fueron obtenidos luego de enfriamientos con campo aplicado *nulo*. La forma del ciclo a 10 K (Figura 4.8), abstrayéndonos de la curva virgen, recuerda fuertemente algunos ciclos medidos en condiciones ZFC en sistemas con anisotropía de intercambio, que resultan más angostos en la región de magnetización pequeña que en la de magnetizaciones intermedias, y presentan bruscas caídas en torno a  $M$

$= 0$  (ver Figura 1c en la Referencia [106])<sup>3</sup>. De acuerdo a esta idea, el desmoronamiento en la magnetización que se observa en nuestras medidas no se asociaría a la rotación coherente de momentos magnéticos correlacionados por la inestabilidad de la configuración frente a la aplicación de campos inversos, sino simplemente a la rotación de los momentos ferrimagnéticos cuando la energía Zeeman correspondiente al campo externo aplicado no basta para compensar los gastos en energía de intercambio en la interface que forman el núcleo ferimagnético con su superficie desordenada. Existe entonces la posibilidad de que encontremos un corrimiento en los ciclos de histéresis a baja temperatura luego de enfriar con campo aplicado desde temperaturas por encima del bloqueo homogéneo. Este congelamiento colectivo comprendería también (dentro de este marco) el congelamiento de los espines en bordes de grano.

Existen otras razones para estudiar éstos fenómenos si recordamos que en el sistema particular que estudiamos existe, de hecho, un material antiferromagnético en estrecho contacto con uno de mayor magnetización. Esta idea, aún cuando difícilmente pueda explicar alguno de los fenómenos encontrados (por ejemplo, que los lazos de histéresis menores queden por fuera del lazo mayor, como en la Figura 4.11) tiene el atractivo de dar una explicación natural al hecho de que la muestra con  $x = 0.67$  y no aquélla con  $x = 0.80$  sea la que muestra este tipo de curvas. De acuerdo a los porcentajes estimados a partir de las medidas Mössbauer (ver Tabla 2.3) –tomando una fracción libre de retroceso idéntica para todos los entornos– y a la estequiometría del  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  podemos calcular que todo el  $\text{CuO}$  ha sufrido una reacción mecanoquímica en la muestra con  $x = 0.80$ , pero que subsiste una fracción ( $\approx 20\%$  en peso) en la muestra con  $x = 0.67$ . De este modo, la silueta de los lazos de histéresis a baja temperatura se podría entender como el resultado de la interacción de intercambio en las interfaces entre el  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  y el  $\text{CuO}$  antiferromagnético. La fase magnética se encuentra ordenada (aunque en estado superparamagnético) a temperatura ambiente, y se orienta en la dirección del campo para campos aplicados moderados, como lo muestran las curvas de magnetización (Fig. 2.5) en el Capítulo 2. También los óxidos antiferromagnéticos se encuentran, dentro de los  $\approx 100$  s de la magnetometría, en estado superparamagnético (la hematita) o en general dominados por fluctuaciones (el  $\text{CuO}$ , con  $T_N \approx 230$  K) a temperatura ambiente, como lo evidencia la falta de histéresis a esta temperatura. Por lo tanto, podríamos intentar detectar la presencia de anisotropía de intercambio (esta vez entre el material ferrimagnético y uno antiferromagnético) realizando la medida de un lazo de histéresis a partir de un enfriamiento en condiciones FC con un campo aplicado intenso desde temperatura ambiente para orientar los momentos magnéticos de la espinela.

La Figura 4.13 muestra el ciclo de histéresis obtenido tras un enfriamiento desde temperatura ambiente hasta 10 K en un campo aplicado de 50 kOe. La exponemos conjuntamente con la medida anterior a 10 K tomada en condiciones ZFC para facilitar la evaluación del efecto del distinto protocolo seguido en la medida. El primer rasgo que notamos es que un corrimiento del lazo de histéresis no es evidente por simple inspección (ver el recuadro del rincón inferior izquierdo de la Figura 4.13 para un mejor detalle de la región de bajos campos). No obstante la diferencia entre los campos (interpolados) en que la magnetización cruza el eje de campos no es despreciable ( $H_E \approx 260$  Oe), es casi el doble de la encontrada en una molienda de 29 hs de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  [40]. No obstante, esta diferencia está en el mismo orden de magnitud que la diferencia que encontramos en el lazo ZFC a la misma temperatura (que es lo que dio lugar a la evaluación de un error tan grande en el campo coercitivo a 10 K en la Tabla 4.1), para el que no es lógico esperar diferencia alguna. Es importante notar que el error tan grande que encontramos en la determinación del campo coercitivo a 10 K se da solamente a las más bajas

<sup>3</sup>Estos lazos obtenidos tras un ZFC pueden pensarse simplícidamente como un lazo tradicional diseccionado según el eje  $H$  y separadas su mitad inferior de la superior una magnitud  $H_E$  hacia izquierda y derecha.

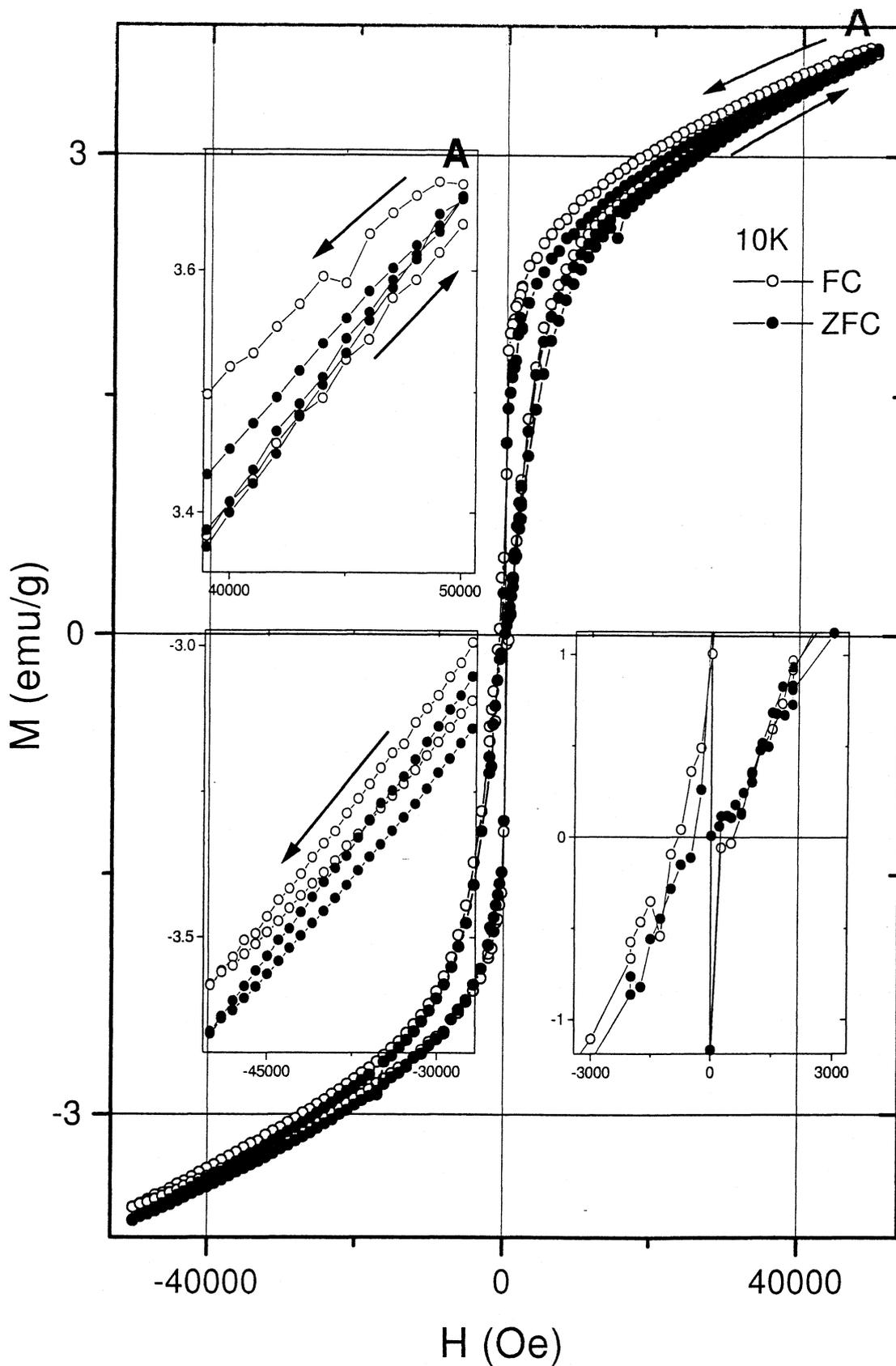


Figura 4.13: Lazos de histéresis a 10 K para la muestra con  $x = 0.67$  luego de un protocolo ZFC y FC en un campo aplicado de 50 kOe.

temperaturas (ver Tabla 4.1). Es posible que esto se relacione con la marcada inestabilidad

del sistema en este rango de bajos campos aplicados, en el que pequeñas variaciones de campo llevan a saltos importantes en la magnetización. La posible existencia de un corrimiento en el lazo de histéresis es un resultado muy estimulante, cuya verificación requiere un estudio de mayor profundidad en la evolución de lazos obtenidos en condiciones FC con la temperatura y curvas de magnetización tomadas con gran detalle en la región de campos pequeños. Estimamos que para poder determinar el origen de esta anisotropía (es decir, si el intercambio se realiza entre partículas de distinta estructura magnética o dentro de la misma partícula) sería suficiente realizar dispersiones de los granos como las efectuadas en el Capítulo 3.

En forma adicional al resultado anterior, algunos detalles de la Figura 4.13 tienden a reforzar la idea de un sistema vítreo. En la línea que veníamos discutiendo al comienzo, el estado de equilibrio del sistema luego de enfriar desde temperatura ambiente con un campo aplicado de 50 kOe sería similar al alcanzado en el punto **A** de la Figura 4.13. Este estado, aunque de magnetización muy cercana al alcanzado en ese mismo campo luego del enfriamiento sin campo, sería de menor energía y distinta configuración que aquél. La naturaleza distinta del sistema en el punto **A** es confirmada por la evolución de la magnetización al disminuir el campo, en la que obtenemos la respuesta análoga a la obtenida en el punto **A** de la Figura 4.10, y la curva análoga a la curva virgen obtenida entonces: el sistema muestra una inercia mayor que en la medida ZFC a desmagnetizarse (ver recuadro superior izquierdo en la Fig. 4.13). Esta circunstancia se interpreta con naturalidad dentro del marco de los sistemas vítreos, ya que el cambio implica subir la energía del sistema y cambiar su configuración (que era de mínima energía) hacia una de mayor energía, y separada de la primera por pozos y barreras energéticas. Por el contrario, luego del enfriamiento sin campo aplicado (círculos oscuros), la transición del estado asociado a campos de 50 kOe a un estado con campos menores se realiza con mayor facilidad, ya que se trata de estados con energía similar.

La curva desmagnetizante sigue por encima de la obtenida tras el enfriamiento con campos en todo el rango explorado (Figura 4.13). La caída de la magnetización es abrupta en torno a  $M > 0$ , y prosigue con pendiente reducida (ver recuadro inferior derecho), aunque estos rasgos no son tan importantes como los observados en la medida hecha tras el enfriamiento sin campo aplicado (ver recuadro inferior derecho de la Figura 4.13). Este hecho hace que el campo coercitivo observado resulte bastante mayor al obtenido en la medida anterior ( $\approx 700$  Oe). La diferencia entre las magnetizaciones obtenidas por ambos procedimientos en campos inversos de 50 kOe es significativa, de 0.08 emu/g (recuadro inferior izquierdo). Al igual que en otros sistemas vítreos, la magnetización obtenida al final del ciclo completo es menor que la obtenida al comienzo [102]. No hemos completado otro medio ciclo para comprobar que la analogía con la curva ZFC sea completa, en cuyo caso podríamos pensar que una segunda curva desmagnetizante se deslizaría por debajo de la primera, siguiendo aproximadamente la curva desmagnetizante de puntos negros y dejando fuera del lazo a la desmagnetización inicial.

## 4.5 Conclusiones

En este capítulo hemos estudiado un sistema nanoestructurado complejo en el coexisten dos fases antiferromagnéticas y una fase ferrimagnética con un alto grado de desorden, además de la importante fracción de material en bordes de grano que suele formar parte de las nanoestructuras. El sistema posee propiedades magnéticas singulares a baja temperatura. Los resultados muestran un bloqueo gradual de los momentos magnéticos con una dinámica afectada por las interacciones entre granos, y un aumento de las correlaciones magnéticas entre momentos cuando el desorden térmico disminuye. Como muestran las irregularidades encontradas en técnicas con ventanas temporales muy distintas, este bloqueo progresivo es seguido de un congelamiento

con características más homogéneas a una temperatura cercana a 60 K, hacia un estado de baja magnetización. Por debajo de esa temperatura, el estado alcanzado adquiere propiedades similares a los sistemas vidriosos, entre las que mencionaremos la tendencia del sistema a mantener una magnetización pequeña y las peculiaridades en los lazos de histéresis (la magnetización del sistema en un dado campo  $H$  es *siempre* mayor si el sistema ya ha experimentado un campo  $|H'| > |H|$ , lo que trae por consecuencia que la curva virgen quede fuera del lazo). Los ciclos de histéresis abiertos hasta los campos más altos aplicados sugieren la posibilidad de que haya un desorden de espines en la superficie de los granos, en un estado vidrioso estimulado por las interacciones con el propio núcleo de una partícula y de los granos vecinos. Este desorden, o las interacciones del ferrimagneto con los cristales antiferromagnéticos, podrían conducir a que el sistema muestre anisotropía de intercambio, como lo sugiere el campo de intercambio medido en el lazo de histéresis en condiciones FC.

Numerosas cuestiones han quedado abiertas o sin respuesta unívoca en este capítulo, lo que constituye un importante estímulo a profundizar las investigaciones. Mencionaremos solamente algunas. El hecho que la concentración  $x = 0.67$  sea la que muestra las propiedades particulares mencionadas podría apoyarse en la mayor proporción de CuO en esta muestra que en otras investigadas; el mecanismo se originaría en la posible influencia de este material antiferromagnético de muy baja susceptibilidad y alta anisotropía en los fenómenos de interface, a través del intercambio con las otras fases de mayor respuesta magnética. Realizar medidas complementarias en muestras con concentraciones cercanas a la estudiada en este capítulo podría aportar luz al respecto. También podrían tener un efecto importante en el estado cooperativo el mayor valor de magnetización encontrado para este valor de  $x$ , lo que reforzaría las interacciones de tipo dipolar entre momentos magnéticos y con ello el carácter colectivo vidrioso del estado de baja temperatura. El rol del estado magnético de la superficie en las propiedades globales, conjuntamente con la relevancia de la interacción entre partículas, puede investigarse mediante el estudio de sistemas en que los granos se encuentran en distinto grado de dilución; la metodología podría seguir los lineamientos del capítulo anterior. Por último, se deben realizar medidas más detalladas de los ciclos de histéresis en este mismo material, de modo de estudiar la anisotropía de intercambio y su vinculación con las propiedades magnéticas medidas en condiciones ZFC en este sistema.

Si bien la espectroscopía Mössbauer sin campo aplicado nos ha resultado valiosísima para caracterizar los congelamientos (el plural se refiere a la pluralidad de fases y a ambos tipos de bloqueo), no es la técnica adecuada para profundizar en las propiedades del estado cooperativo vidrioso alcanzado a baja temperatura. Por otra parte, creemos que sería posible obtener valiosos resultados con esta técnica haciendo de medidas con campo aplicado por encima y por debajo de 60 K. Podríamos así estudiar desde otra perspectiva el congelamiento de los espines, su orientación relativa y su respuesta al campo. Puesto que se trata de una técnica microscópica en la que la sonda aporta información local de cada entorno, sería una herramienta adecuada para obtener información sobre la existencia de estados desordenados de espín en los bordes de grano.

# Capítulo 5

## Influencia de los defectos estructurales en el magnetismo del CuO

*Como los defectos humanos, los defectos en cristales se dan en una variedad aparentemente infinita.*

N. W. Ashcroft y N. D. Mermin  
*Solid State Physics.*

*Tiene muchos defectos,  
dice mi madre (...).*

J. M. Serrat  
*La mujer que yo quiero.*

### 5.1 Introducción

Comenzando por los estudios fundacionales, como el trabajo de O'Keffe y Stone de la susceptibilidad magnética en un amplio rango de temperaturas [10], la gran influencia de los defectos estructurales en las propiedades magnéticas del óxido cúprico es un hecho aceptado. A pesar del abundante número de trabajos sobre la estequiometría imperfecta del CuO, no hay aún consenso entre los autores sobre la naturaleza de los defectos puntuales o complejos dominante [24]. Los resultados diversos obtenidos por diferentes autores se han asignado a defectos intrínsecos como vacancias catiónicas [107] o aniónicas [108, 109, 25, 14, 21], cationes en estado trivalente [107, 10] o efectos de tamaño de partícula [10]. Mientras que la existencia de Cu<sup>3+</sup> estudiada mediante dopajes con Li<sup>1+</sup> fue descartada por los resultados de las medidas magnéticas [110] y confirmada por los de espectroscopía de emisión de rayos x [111], la presencia de otros tipos de defectos estaría condicionada por la historia previa de las muestras. No obstante, los resultados experimentales encontrados en cada rango de temperatura y campos, explicados invocando la presencia de un mismo tipo de defectos puntuales en la matriz de CuO, no son coherentes. Sirva de ejemplo la diversidad de resultados que se han asociado de una u otra manera a vacancias en la subred de oxígeno [108, 109, 112, 25, 14, 21].

En este capítulo nos concentraremos en las propiedades magnéticas del CuO cuando su estructura cristalina aloja una población de defectos marcadamente alejada del equilibrio termodinámico. En las primeras secciones proseguimos el estudio planteado en el Capítulo 2, investigando por primera vez el magnetismo de un sistema nanoestructurado basado en tenorita pura. En forma adicional a ese estudio, y como continuación de lo elaborado en la Sección 2.4.2, estudiamos moliendas de mezclas con muy pequeñas proporciones de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (pequeñas

$x$ ). Determinamos la existencia de una solución sólida  $\text{Cu}_{0.995}\text{Fe}_{0.005}\text{O}$  y su rango de estabilidad frente a recocidos térmicos prolongados. Estudiamos también la evolución de la estructura y la microestructura (conforme progresan el tiempo total y la temperatura de los recocidos) del material nanoestructurado obtenido por la molienda y en particular de la solución sólida. Según crece el tamaño de grano y la estructura se recupera, las propiedades magnéticas de esta última tienden a las del  $\text{CuO}$  másico dopado con pequeñas proporciones de  $\text{Fe}^{3+}$ . Aprovechamos las posibilidades de la sonda  $^{57}\text{Fe}$  para investigar este sistema mediante espectroscopía Mössbauer a baja temperatura y con campos aplicados.

Estos estudios, que parten de sistemas altamente defectuosos básicamente compuestos por pequeños cristales de  $\text{CuO}$  ligados entre sí, son complementados con investigaciones en óxido cúprico en las que el defecto primordial es una impureza introducida dentro de cristales de tenorita bien conformados. Por medio de la precipitación simultánea en solución líquida de iones  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , o  $\text{Zn}^{2+}$ , se llevaron a cabo dopajes de la red de óxido cúprico con iones de distinta valencia, magnéticos y diamagnéticos.

## 5.2 Magnetismo en $\text{CuO}$ nanoestructurado

En esta sección estudiamos el efecto de la introducción de defectos y particularmente de la reducción del tamaño de partícula en las propiedades magnéticas del óxido cúprico.

A causa del orden de corto alcance asociado a su baja dimensionalidad magnética, el  $\text{CuO}$  muestra un crecimiento en su susceptibilidad por encima de su temperatura de Néel. Observamos este comportamiento en muestras de  $\text{CuO}$  con buena cristalinidad. Por el contrario, como respuesta a la producción de defectos por molienda mecánica obtenemos un comportamiento decreciente del tipo Curie-Weiss, con un máximo ancho a una temperatura cercana a los 230 K. Los nanocristales con un cociente de deformación promedio de  $\bar{\epsilon} = 0.035$  y un tamaño medio de cristalito de  $\langle D \rangle = 90 \text{ \AA}$  muestran una susceptibilidad un orden de magnitud por encima del material no tratado.

### 5.2.1 Preparación y Caracterización de muestras

El óxido cúprico (CERAC, de pureza nominal 99.999%) fue molido por tiempos de hasta 10 hs en un cilindro metálico con una bola de acero. Utilizamos un molino vertical operando a  $\approx 50 \text{ Hz}$  y una amplitud de 1 cm. El análisis de rayos x dispersados (EDAX) por las muestras así tratadas no mostró contaminación del cilindro o de la bola dentro de la resolución experimental (del orden del 1 por ciento atómico). Los patrones de rayos x fueron obtenidos con un difractómetro Philips PW-1710, trabajando con radiación  $\text{Cu-K}\alpha$ . Tomamos las medidas de susceptibilidad en un magnetómetro SQUID marca Quantum Design luego de enfriar con y sin campo aplicado, llamando a las curvas susceptibilidad ZFC (*zero field cooling*) y FC (*field cooling*) respectivamente. La magnitud del campo aplicado fue de 50 Oe para las muestras S0 y SA, mientras que para la muestra SB se aplicó un campo de 500 Oe.

El modelo de Young y Desai [50] (que tiene en cuenta la posibilidad de que las contribuciones al tamaño y a las microdeformaciones sean tanto Gaussianas como Lorentzianas) fue utilizado luego del análisis Rietveld de los patrones de rayos x de líneas ensanchadas para obtener el tamaño de cristalito y la deformación promedio. Pudimos observar un decrecimiento del tamaño de partícula con el tiempo de molienda. Seleccionamos luego tres muestras para el estudio magnético: el material inicial –de buena cristalinidad– y dos muestras con tamaños y deformación media bien diferenciada. Los valores fueron 2030  $\text{Å}$ , 210  $\text{Å}$  y 90  $\text{Å}$ , para el tamaño medio de cristalito de S0 (sin moler), SA y SB, respectivamente, mientras que la deformación

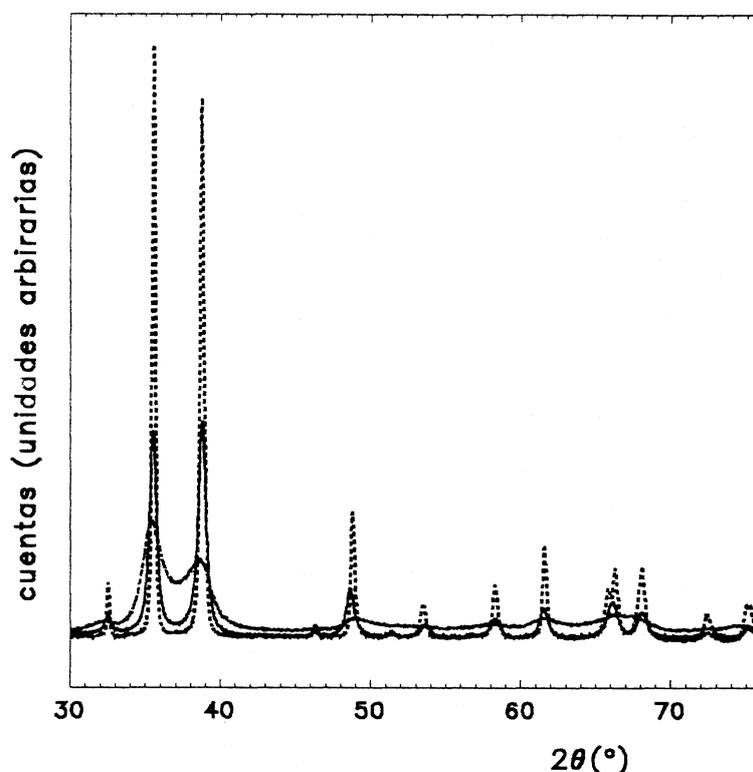


Figura 5.1: Patrones de rayos x para la muestra original S0 (línea rayada), muestra SA (línea sólida) y muestra SB (línea punteada)

media obtenida fue 0.004, 0.005 y 0.035, respectivamente. Los patrones de rayos x se muestran en la Figura 5.1.

## 5.2.2 Resultados y Discusión

La Fig. 5.2 muestra en detalle las curvas ZFC y FC entre 77 y 300 K. Podemos ver un incremento en la susceptibilidad  $\chi = M/H$  (donde  $M$  es la magnetización y  $H$  el campo aplicado) para las muestras molidas.  $\chi(T)$  para SB es tres veces mayor que para la muestra SA, y un orden de magnitud mayor que S0.

La magnetización del CuO, Fig. 5.2a), muestra un comportamiento monótono en el rango de temperaturas estudiado; una anomalía en la pendiente a 230 K muestra el cambio de orden de corto alcance al orden antiferromagnético de largo alcance. Por el contrario,  $\chi(T)$  decrece para las muestras SA y SB al aumentar la temperatura. En lugar del cambio de pendiente que caracteriza el pasaje de orden de baja a alta dimensionalidad en  $T_N$ , observamos en las curvas tomadas a la muestra SB un máximo local ancho en  $\chi(T)$  para temperaturas cercanas a la de Néel.

Tomamos luego curvas de magnetización en función del campo aplicado a 10 y 300 K, y en campos externos de hasta 50 kOe de modo de caracterizar magnéticamente las muestras. La Figura 5.3 muestra las curvas obtenidas para la muestra SB. El ajuste de la región de alto campo con la recta  $M(H,T) = M_0(T) + \chi(T) \cdot H$  llevó a los siguientes valores: a 300 K  $M_0 = 0.016, 0.025,$  y  $0.050$  emu/g; a 10 K  $M_0 = 0.013, 0.033,$  y  $0.056$  emu/g para S0, SA, y SB, respectivamente. Hay una histéresis muy pequeña para SB a 10 K, con una remanencia de 0.007 emu/g y un campo coercitivo de 200 Oe.

A continuación intentaremos entender estos efectos en términos de las modificaciones microestructurales inducidas en el material por la molienda.

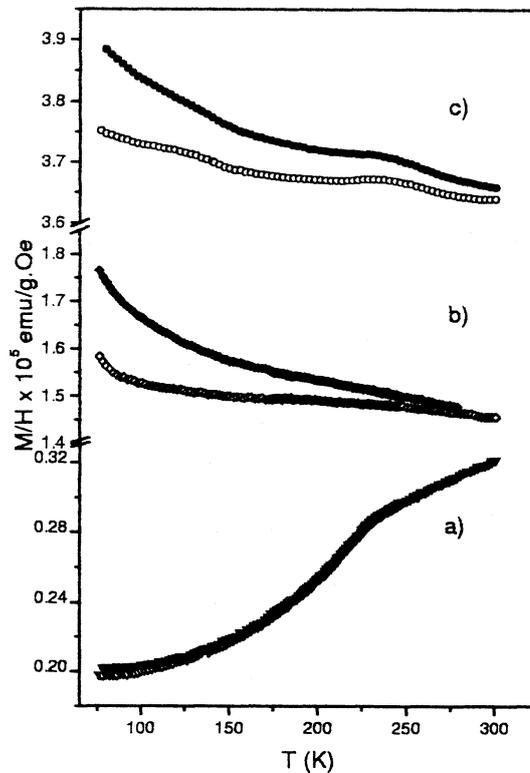


Figura 5.2: Susceptibilidad vs. temperatura para las muestras S0 (a), SA (b), y SB (c), medidas en condiciones ZFC (símbolos abiertos) y FC (símbolos cerrados).

El aumento en la magnetización al ir de la muestra S0 a SB podría asociarse al incremento de la descompensación de espines en el antiferromagneto, como consecuencia del refinamiento de tamaño de grano producido por la molienda. Néel ha sugerido que para partículas muy pequeñas la probabilidad de que un espín pertenezca a una u otra subred es aleatorio, por lo que el momento no compensado de una partícula  $\mu$  iría como  $\mu = \mu_s N^{1/2}$ , donde  $\mu_s$  es el momento magnético del espín y  $N$  el número de espines en la partícula (ver referencias en Ref. [3]). Para partículas más grandes la posibilidad del desorden se da solamente en la superficie, por lo que  $\mu = \mu_s N^{1/3}$ . En general, puede esperarse una ley  $\mu_s N^\alpha$ , con  $1/3 \leq \alpha \leq 2/3$ , y se observa experimentalmente el valor  $\alpha \approx 1/2$ . En este caso particular, utilizando los valores de  $M_0$  para SA y SB y los tamaños promedio de grano en cada caso obtenemos un valor de  $\alpha \approx 2.4$ , sugiriendo otro origen para el incremento en la magnetización.

Existen, efectivamente, otras posibilidades que trascienden las nanoestructuras y son particulares de este monóxido particular. Se han observado incrementos en la susceptibilidad en CuO másico luego de tratamientos térmicos [109], inducción de vacancias de oxígeno [108], y dopaje trivalente con iones magnéticos [57] y no magnéticos [13]. Como dijimos anteriormente, la inducción de defectos puntuales durante la molienda podría también llevar a la descompensación de las subredes de momentos magnéticos de espín opuesto. El desorden estructural causado por la presencia de defectos podría afectar el magnetismo del CuO de una manera más indirecta, contribuyendo a la disrupción de caminos de superintercambio. Esto puede llevar a una ruptura local del delicado balance entre interacciones magnéticas que compiten en el CuO, un compuesto con un alto grado de frustración magnética (ver Apéndice B y referencias incluidas allí). Estos procesos pueden llevar a un cambio en la configuración magnética en los entornos del desorden, produciendo la inclinación de espines respecto de un orden colineal previo. Constituye otro mecanismo que contribuiría al incremento de la magnetización residual  $M_0$  observada en el CuO, un compuesto en el que podría existir una inclinación de momentos

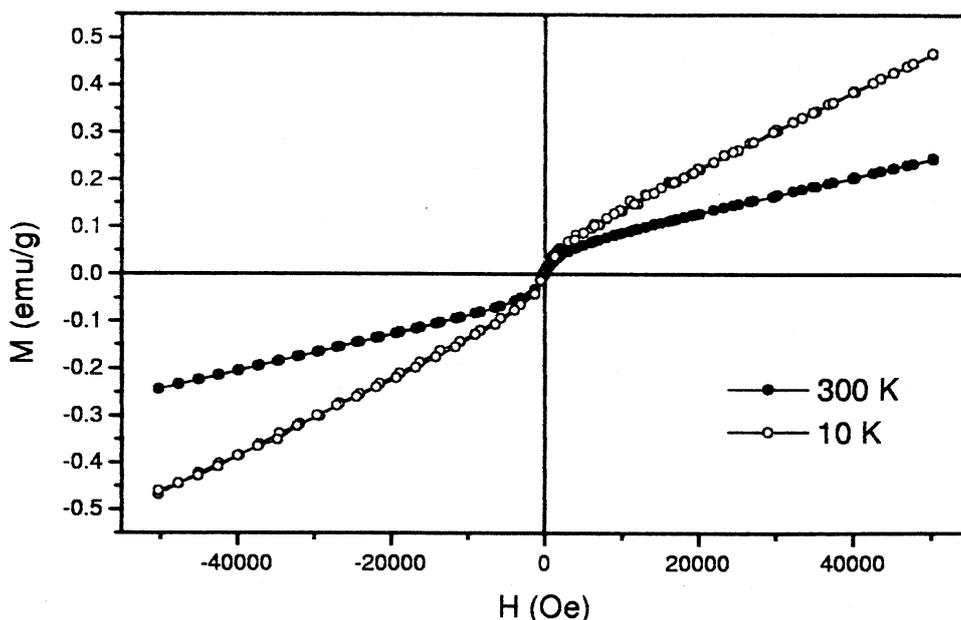


Figura 5.3: Magnetización vs. campo para la muestra SB a las temperaturas indicadas.

aun en muestras puras y monocristalinas [21, 14]. El valor no nulo de  $M_0$  en la muestra S0 (en la que pueden descartarse contribuciones espurias como las que podrían aportar pequeñas concentraciones de contaminantes provenientes de las herramientas de la molienda, y efectos de tamaño finito) sería una indicación en favor de ello. Pese a que no detectamos señales de Cr mediante el análisis EDAX, no puede descartarse que exista una contribución a la magnetización de una pequeña proporción de contaminantes provenientes de las herramientas de molienda en las muestras SA y SB.

Queda por analizar el comportamiento tipo Curie-Weiss en la susceptibilidad de la muestra SB para  $T > T_N$ . Se han encontrado máximos anchos en torno a la temperatura de transición  $T_N$ , similares al que observamos en la Figura 5.2 b), en muestras de CuO dopadas con  $\text{Ga}^{3+}$  [13] y  $\text{Fe}^{3+}$  [57], y también en muestras de óxido cúprico dejadas en atmósfera de He para reducir su contenido de oxígeno [108].

En forma general, el máximo en la susceptibilidad que suele mostrar un material antiferromagnético en su temperatura de orden refleja la competencia entre dos tendencias, que se hace evidente cuando la acción desordenadora de la temperatura disminuye. Una, creciente conforme la entropía decrece, debida a la acción del campo que tiende a alinear paralelamente los momentos magnéticos. La otra, de tendencia opuesta, originada en la interacción de superintercambio que intenta dar orientación relativa antiparalela a los espines. La tenorita muestra un comportamiento decreciente en su susceptibilidad a medida que la temperatura desciende desde  $\approx 540$  K, muy por encima de su temperatura de Néel. Este hecho evidencia que la tendencia al orden antiferromagnético se da en este compuesto a temperaturas mucho mayores que  $T_N$ . Como ya fue mencionado, las correlaciones de corto alcance para  $T > T_N$  responden al fuerte acoplamiento magnético de tipo de baja dimensionalidad en el CuO, con una constante de intercambio  $J \approx k \times 540$  K. Cerca de los 230 K las interacciones de intercambio en las direcciones restantes comienzan a ser apreciables, y el cristal adquiere un orden magnético tridimensional de largo alcance. En este escenario, la presencia de defectos en la estructura (vacancias <sup>1</sup>, iones intersticiales, impurezas) podría perturbar los acoplamientos de baja di-

<sup>1</sup>Como los acoplamientos magnéticos son mediados por  $\text{O}^{2-}$ , aún las vacancias de oxígeno serían capaces de interrumpir caminos de superintercambio. Incluso en forma indirecta (cambiando ligeramente las distancias entre iones magnéticos o los ángulos que conforman con el ion mediador de  $\text{O}^{2-}$ ) la presencia de defectos puede

mensionalidad. Habiendo defectos en número suficiente sería posible acotar marcadamente la longitud de correlación en el arreglo de dimensionalidad menor, y ver un comportamiento de tipo Curie-Weiss por encima de  $T_N$ . Esta explicación fue elaborada [108] para explicar los cambios en las curvas de magnetización luego de que el óxido cúprico fuera expuesto durante tiempos controlados a una atmósfera de He. Prosiguiendo aquella idea, podríamos esperar que el orden tridimensional fuera más estable frente a esta perturbación por la posibilidad que tienen los espines fuertemente acoplados (y acotados en alguna de las direcciones por la presencia de defectos) de comunicarse entre sí en las direcciones restantes.

Parece entonces razonable asociar el máximo en la susceptibilidad que vemos cerca de  $T_N$  (Fig. 5.2b) con la restitución de una componente paramagnética a alta temperatura. El ancho del pico puede asociarse a una distribución de temperaturas  $T_N$ , debido a lógicas inhomogeneidades en las muestras dañadas, que perturban el orden de largo alcance y provocan una disminución de la temperatura a la que éste se manifiesta.

Existe otra manera de interpretar el máximo en torno a  $T_N$ . Si tomamos una de las curvas de magnetización en función de la temperatura medidas a la muestra SB y le restamos la curva respectiva tomada a S0, el ancho máximo en las primeras deja lugar a una curva monótonamente decreciente con la temperaturas y con un comportamiento suave en torno a 230 K. Este hecho apoya una idea contrapuesta a la anterior: las curvas tomadas a SB podrían constituir simplemente la superposición de un comportamiento similar al másico (corrido hacia magnetizaciones mayores por alguno de los mecanismos enunciados y con un aumento en la irreversibilidad a una dada temperatura) y uno paramagnético o superparamagnético. El origen de cada comportamiento podría asociarse a los núcleos cristalinos algo dañados de los nanocristales y a las superficies (en la que los espines se hallarían mucho más descorrelacionados por la pérdida de la simetría traslacional), respectivamente. Esta explicación tiene la virtud de ser muy sencilla, y parece estar sostenida por el hecho de que solamente una pequeña proporción de material sería la responsable del comportamiento decreciente con la temperatura.

Ninguna de estas explicaciones arroja luz sobre el fenómeno responsable de la forma encontrada para  $\chi(T)$  en la muestra SB, en la que parece haber solamente un comportamiento paramagnético o superparamagnético superpuesto a una contribución prácticamente independiente de la temperatura. Esta última podría también relacionarse a la disrupción –debido a los defectos generados en la molienda– de los acoplamientos magnéticos.

### 5.3 Dopaje de tenorita con Fe por medios mecánicos

En esta sección se utilizan las posibilidades de la molienda mecánica en producir fases fuera del equilibrio termodinámico para la búsqueda del dopaje del óxido cúprico con pequeñas cantidades de  $^{57}\text{Fe}$ . Constituye, de alguna manera, la continuación de las investigaciones realizadas en el Capítulo 2, en el rango de concentraciones ricas en óxido cúprico. Estudiamos al sistema nanoestructurado obtenido tras la molienda de una mezcla de los óxidos  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y CuO en proporción 0.0025 molar, correspondiente en una solución sólida nominal  $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$  a  $x = 0.005$ . Analizamos las fases presentes, los cambios en la microestructura y la estabilidad de las mismas frente a sucesivos tratamientos térmicos. La información provista por este estudio sistemático a través de espectroscopía Mössbauer y difracción de rayos x sugiere que se ha formado una solución sólida Cu(Fe)O como resultado del tratamiento mecánico. El conocimiento microscópico desde el punto de vista de la sonda de  $^{57}\text{Fe}$  es profundizado mediante un análisis Mössbauer a baja temperatura y con campos aplicados sobre la muestra.

---

romper el delicado balance de interacciones que compiten sobre cada espín.

### 5.3.1 Preparación de muestras y caracterización estructural y microestructural

Molimos mecánicamente 0.25 mol.% de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (pureza 99.99 %, enriquecido con <sup>57</sup>Fe al 95 %) y CuO (pureza 99.999 %) durante 48 horas. Se utilizó para el tratamiento mecánico un molino (Retsch) con una bola de acero al cromo que vibra horizontalmente, operando a una frecuencia de  $\approx 24$  Hz. La relación entre la masa de bola y la masa del polvo molido fue de 14:3. Luego de la molienda, calcinamos la muestra en aire en tratamientos acumulativos a 650, 750, 800, 850 y 1000 K. Los tratamientos térmicos fueron realizados siguiendo un ciclo programado consistente en un calentamiento a 8 K/min, el calcinado durante 40 hs a las temperaturas ya señaladas y el enfriamiento a 1 K/min.

La difracción de rayos x fue realizada empleando un difractómetro Philips PW-1710. Se trabajó con radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5406$  Å) para la obtención de datos en el rango  $20 \leq 2\theta \leq 110^\circ$ , en pasos de  $0.02^\circ$  y tiempo de contaje de 40 s por paso. Los espectros Mössbauer fueron tomados en geometría de transmisión, utilizando una fuente de <sup>57</sup>Co en una matriz de Rh, de 50 mCi nominales. Utilizamos un multiescalímetro de 512 canales en modo de aceleración constante. Los absorbentes fueron preparados con  $\approx 18$  mg/cm<sup>2</sup> en cada uno de los casos, de manera tal de asegurar un espesor ideal [113]. Los corrimientos isoméricos ( $\delta$ ) están referidos al  $\alpha$ -Fe metálico a temperatura ambiente. Los espectros fueron ajustados mediante un programa de distribuciones de sitios magnéticos y/o cuadrupolares, según el caso, manteniendo las relaciones entre las áreas en 3:2:1 para el caso magnético. En algunos casos se empleó también 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 utilizamos un sistema de refrigeración de He en ciclo cerrado (Displex), operando en el rango  $\approx 30\text{K} \leq T \leq 300\text{K}$ . Un pequeño porcentaje de área en los espectros Mössbauer tomados a baja temperatura en este sistema criogénico se asocia a impurezas de Fe en las ventanas de Be del mismo, que dan lugar a un doblete con parámetros  $\delta = 0.04$  mm/s y  $\Delta = 0.5$  mm/s. Las medidas a temperaturas inferiores a 30 K se realizaron en un crióstato de He líquido, en un espectrómetro de 576 canales. En este espectrómetro realizamos también medidas a 4.2 K en campos aplicados de hasta 60 kOe en una dirección paralela a la del haz de rayos  $\gamma$ . Las medidas de magnetización ZFC y FC fueron hechas en la forma usual en un campo aplicado de 50 Oe, y con el mismo equipo que fue descrito en la parte experimental del Capítulo 3.

Las figuras de difracción que obtuvimos luego de los distintos tratamientos se muestran en la Figura 5.4. Por debajo del tratamiento a 850 K solamente pueden verse las líneas pertenecientes al CuO, con los parámetros de celda unidad modificados (Fig. 5.5). El ensanchamiento de las líneas debido a tamaños de grano pequeños y efectos de microtensiones fue analizado suponiendo contribuciones Lorentzianas y Gaussianas, respectivamente. Siguiendo la aproximación de Delhez *et al.* [53] estimamos el tamaño promedio de los cristalitas ( $\langle D \rangle_V$ ) y la tensión pesada promedio  $\bar{\epsilon}$ , respectivamente, en  $\approx 70$  Å y 0.014 para la muestra molida. Estos valores se asemejan a los obtenidos en el Capítulo 2, pese a ser realizados en un molino distinto y en distintas condiciones de molienda. Como observamos en la Fig. 5.5, el tamaño de los granos crece y las tensiones disminuyen a medida que progresan los tratamientos térmicos. La evolución del volumen de la celda unidad se muestra también en la misma figura. Solamente luego del recocido a 1000 K son visibles líneas de CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tetragonal con una celda modificada, esto es, con volumen menor y relación  $c/a$  mayor a las encontradas en este compuesto en forma másica [114]. Debido a pequeña proporción de Fe en la muestra las líneas de la espinela resultan de una muy baja intensidad relativa. En la posición correspondiente a la línea más intensa del Cu metálico o de las fases fcc que constituyen los aceros aparece un pico ancho y casi indistinguible. A pesar que los espectros tomados a baja velocidad y con alta estadística no muestran señales

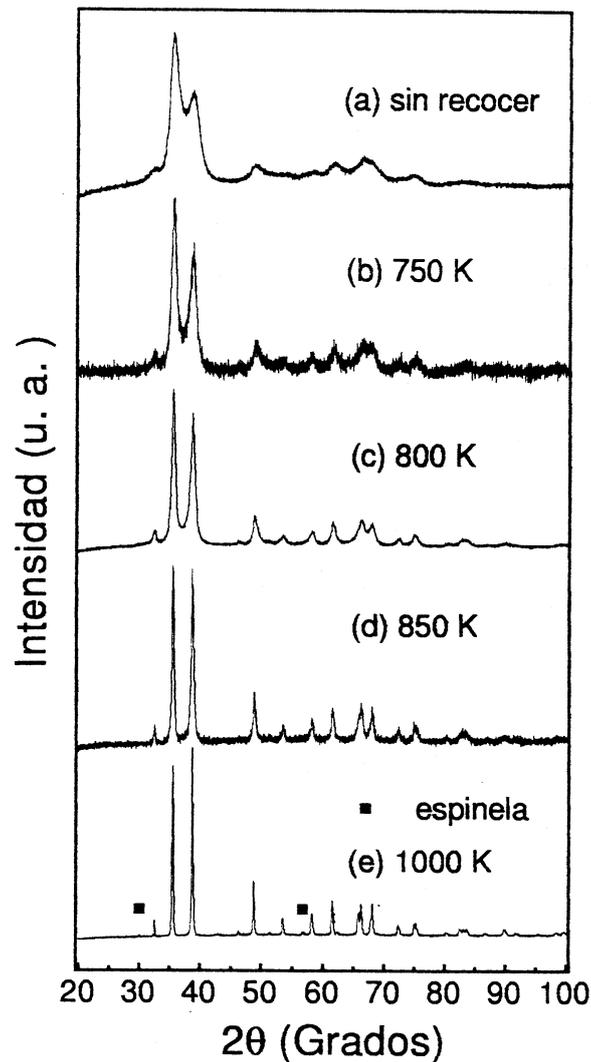


Figura 5.4: Patrones de difracción para la muestra molida (a)) y luego de los recocidos acumulativos a las temperaturas indicadas en los gráficos restantes.

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. No obstante, el análisis EDAX no detectó, dentro de los límites de resolución, ningún tipo de contaminación de Cr.

El espectro Mössbauer tomado a temperatura ambiente para la muestra sin tratamientos térmicos exhibe un doblete típico de  $\text{Fe}^{3+}$ , además de un porcentaje bajo de una señal magnética con parámetros hiperfinos correspondientes a  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en su fase ferromagnética débil. El corrimiento cuadrupolar de la señal magnética cambia a baja temperatura, luego que la hematita sufre la transición de Morin. El doblete central a temperatura ambiente fue ajustado suponiendo una distribución de sitios no magnéticos; obtuvimos una probabilidad máxima a  $\Delta = 1.43$  mm/s y un  $\langle \Delta \rangle$  promedio de 1.16 mm/s. Luego de los tratamientos a 650, 750 y 800 K, este máximo se corre hasta  $\approx 1.1$  mm/s y las líneas se vuelven más angostas, mientras que el ancho de la distribución disminuye. Esto está de acuerdo con entornos de Fe que se hacen progresivamente más regulares, a medida que la temperatura y el tiempo total de calcinado crece. Es importante destacar que, dentro del error, el porcentaje de hematita que surge de los ajustes permanece en un valor constante de  $\approx 5\%$  hasta el recocido a 800 K. Los espectros a baja temperatura, luego de los recocidos 750 y 800 K, muestran formas de líneas no

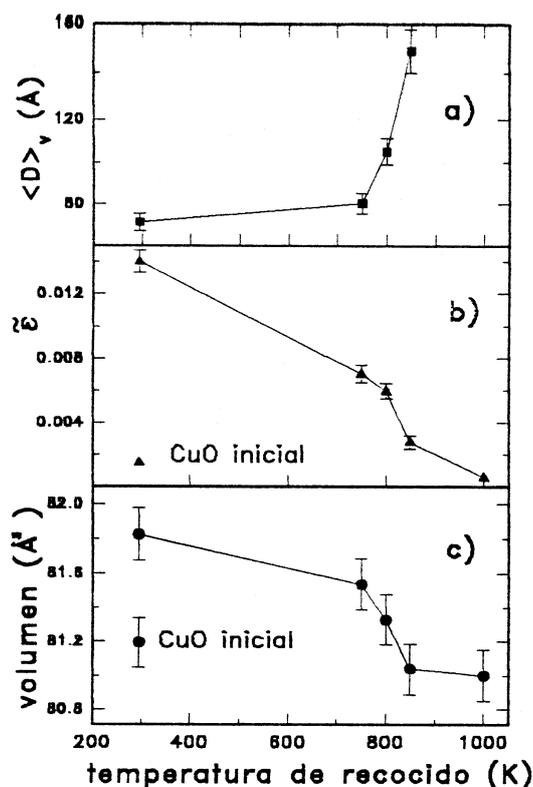


Figura 5.5: a) Tamaño de grano, b) tensión unitaria y c) volumen de la celda unidad, obtenidos luego del análisis de los datos de DRX. Las líneas sólidas son solamente para ayuda visual.

Lorentzianas. Nuevamente, por simplicidad ajustamos estos espectros –con evidentes signos de relajación– suponiendo una distribución de campos hiperfinos estáticos. Los ajustes para las muestras recocidas a 750 K y 800 K dan un máximo de probabilidad para  $B_{\text{hf}}$  *approx* 330 kOe y un campo promedio de  $\approx$  290 kOe en los espectros medidos a 30 K. Sólo 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 temperatura ambiente una señal magnética con líneas anchas y  $B_{\text{hf}} = 440$  kOe (Fig. 5.6)

Cuando se alcanza la temperatura de recocido más alta (1000 K) el  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  desaparece de los espectros Mössbauer, mientras que la nueva señal magnética se transforma en la señal mayoritaria. Puede notarse también un doblete central ancho que puede ajustarse suponiendo dos sitios con desdoblamiento cuadrupolar  $\Delta = 0.57$  y 1.27 mm/s. Este doblete desaparece totalmente a expensas del sitio magnético, cuando se mide a 30 K. A esta temperatura la señal magnética puede ser ajustada por sitios, dando por resultado los parámetros del  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  tetragonal, en buena concordancia con las figuras de difracción de rayos x que se ven en la Figura 5.4.

### 5.3.2 Discusión

El doblete ancho que muestra el espectro Mössbauer a temperatura ambiente luego de la molienda tiene parámetros comunes a muchos sistemas de óxidos y compuestos de Fe finamente divididos, donde los  $\delta$  corresponden a  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\Delta$  varía en el rango  $\approx 0.5 - 1.5$  mm/s [115, 82, 116]. Si el ajuste se realiza suponiendo un sitio con líneas de tipo Lorentziana, se obtiene un valor de  $\Delta = 1.2$  mm/s, valor similar a lo publicado por Kündig *et al.*[66] para hematita superparamagnética. De acuerdo a estos autores existe una correlación entre  $\Delta$  y el tamaño de la hematita, lo que permitiría estimar en este caso un tamaño de (grano) partícula de 35 Å. No obstante,

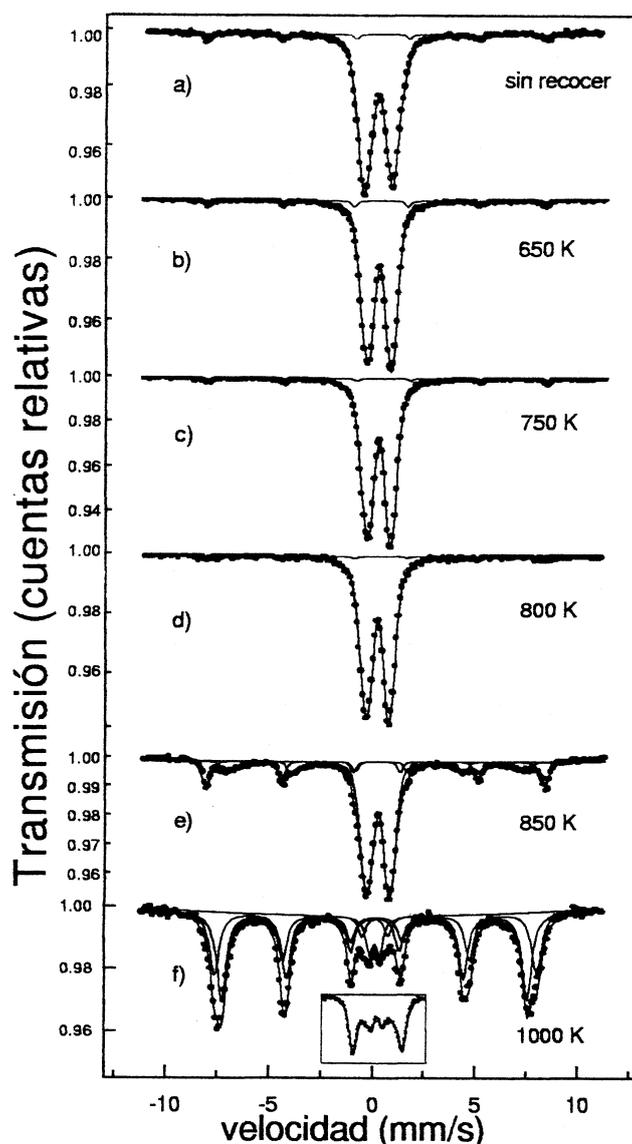


Figura 5.6: Espectros Mössbauer a temperatura ambiente para la muestra molida luego tratamientos térmicos a distintas temperaturas.

no observamos al bajar la temperatura un incremento en el área del sextete correspondiente a hematita, como el que esperaríamos que ocurriera a medida que las partículas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se fueran bloqueando. El sextuplete correspondiente a  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  másica, que representa un  $\approx 5\%$  de la población total, se encuentra a baja temperatura en su estado antiferromagnético, habiendo ya sufrido la transición de Morin. Esto implica que las partículas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  presentan un tamaño mayor a  $200 \text{ \AA}$  [88]. Debe notarse además que sus parámetros no cambian con los recocidos, lo que descarta que átomos de Cu se hayan introducido en la estructura de la hematita. Todos estos hechos son análogos a los que encontramos en el Capítulo 2 para pequeñas  $x$ , donde se mostró que en las moliendas en ese rango de concentraciones queda un remanente de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  con su estructura cristalina relativamente poco dañada.

Cuando la temperatura desciende se observa un ensanchamiento de las líneas que podrían dar cuenta de un fenómeno dinámico de relajación y/o una distribución de sitios(5.7). Es posible entonces, que un ajuste por sitios no represente el problema físico completamente, aunque puede dar cuenta de la forma del espectro bastante bien. A  $30 \text{ K}$ , los valores obtenidos de campo promedio y más probable, de  $\approx 290 \text{ kOe}$  y  $330 \text{ kOe}$  respectivamente, no corresponden

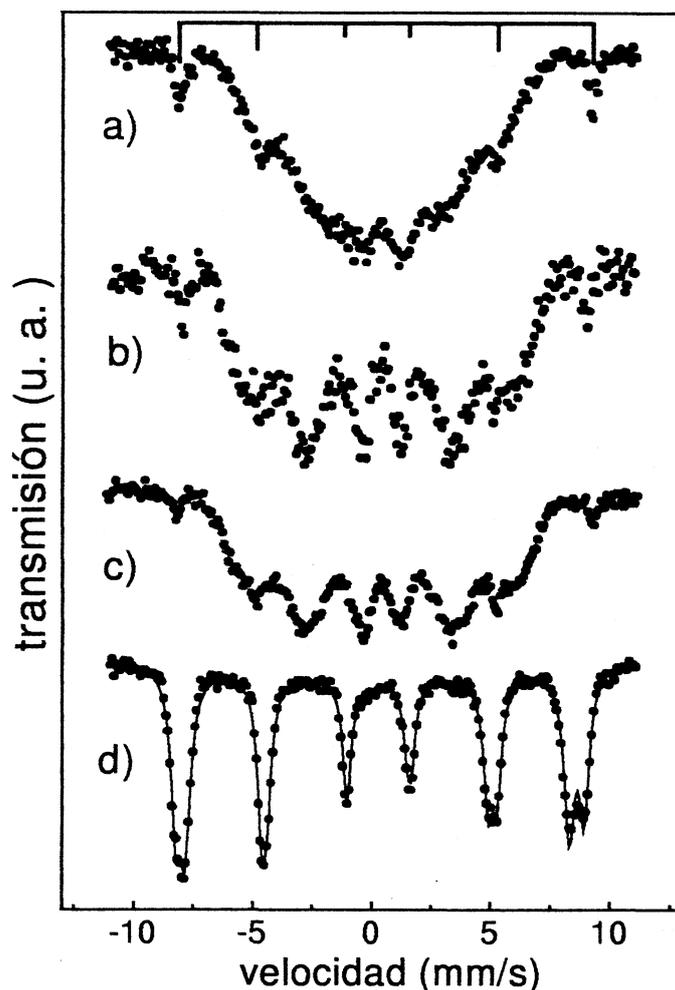


Figura 5.7: Espectros Mössbauer a 30 K de la muestra sin recocer (a) y luego de los recocidos a 750 K (b) 800 K (c) y 1000 K (d). El esquema de barras indica las posiciones de las líneas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  luego de sufrir la transición de Morin. En d) se muestra el ajuste por sitios con Lorentzianas.

a la espinela, ya que están bastante lejos de los valores de casi saturación que presenta a esa temperatura ( $\approx 500$  y  $530$  kOe para los sitios A y B respectivamente, como puede verse en el Apéndice B). Si se tratase entonces de pequeñas partículas de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , las excitaciones magnéticas colectivas no podrían dar cuenta de una reducción semejante en el valor de  $B_{\text{hf}}$  [95]. Los datos tampoco están de acuerdo con el  $\text{CuFeO}_2$ , 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.* [117] observaron 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, ese doblete desaparece cuando la muestra es sometida a recocidos por encima de 773 K.

Los parámetros hiperfinos de los espectros tomados a baja temperatura en las muestras recocidas a 750 K y a 800 K no muestran cambios significativos. Esto parece sugerir que los entornos de la sonda Fe luego del tratamiento a 750 K no sufren cambios importantes, pese a que se adiciona 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 su tamaño o recuperando su

cristalinidad a medida que progresan los calcinados. Por el contrario, sí existe una marcada diferencia en la temperatura a que comienzan a ensancharse las líneas del espectro (estos espectros pueden verse en las Referencias [118] y [55]). Este ensanchamiento se relaciona a una manifestación de un cierto orden magnético de largo alcance que hace que las fluctuaciones del espín electrónico tengan lugar en tiempos más largos que el tiempo característico de sondeo de la técnica hiperfina, y comienza a temperaturas cada vez más altas a medida que los recocidos progresan (Fig. 5.7). 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.

Como hemos referido en el Capítulo 2, la molienda mecánica es un procedimiento que suele ser utilizado para la fabricación de fases metaestables [67]. Recientemente Jiang *et al.* [69, 70, 119, 120] demostraron que a través de molindas 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 de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SnO<sub>2</sub>, como así también se ha logrado la incorporación de Fe en matrices no magnéticas de SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Como en el caso del CuO se está frente a un sistema magnético, si existiese alguna interacción entre los momentos asociados al Fe<sup>3+</sup> y la matriz de CuO, los espectros deberían portar información sobre el régimen magnético de la matriz del óxido cúprico. La tenorita pura se ordena antiferromagnéticamente a  $T_N \approx 230$  K [16]; aunque no hemos mostrado los espectros a temperaturas intermedias (ver Referencia [118] o [55]) hemos observado que la temperatura a la que comienza a ensancharse el doblete paramagnético o superparamagnético –en los recocidos a temperaturas inferiores a 800 K– está siempre por debajo de esa temperatura.

Sugeriremos –tomando en cuenta los resultados anteriores y otros que irán robusteciendo esta idea a medida que avancemos sobre este capítulo– que como consecuencia de la molienda se ha formado una solución sólida diluida de Cu(Fe)O, en la cual el Fe está sondeando el comportamiento magnético de la matriz de CuO. Es posible que la ubicación del ion Fe<sup>3+</sup> no sea única: la distribución ancha tanto de  $\Delta$  como de  $B_{hf}$ , sugiere que el núcleo de <sup>57</sup>Fe está experimentado diferentes entornos locales. El Fe podría ocupar sitios sustitucionales y/o intersticiales dentro de la red de CuO, o bien estar en CuO pobremente cristalino, inmerso en partículas de diferentes tamaños. Cabe la posibilidad que esté incluido un efecto de partículas pequeñas, especialmente hasta el tratamiento a 750 K. No obstante, debido a la complejidad de los procesos físicos comprendidos, no es posible establecer una conclusión definitiva con los resultados hasta aquí presentados. Por ejemplo, una pregunta que surge naturalmente es si el campo hiperfino relativamente bajo que encontramos a 30 K, conjuntamente con la forma de línea, implican una distribución real de sitios estáticos o si el sistema está todavía sujeto a fluctuaciones térmicas. Como ya hemos mencionado, aun en este último caso no es de esperar que el campo máximo (obtenido en el límite de temperaturas cercanas a cero) pueda tomar valores del orden de los registrados en los óxidos de Fe o de Cu-Fe que podrían estar presentes tras los tratamientos térmicos realizados, que son superiores a los 500 kOe (ver Apéndice B). Sin embargo, medidas a temperaturas menores podrían aportar más información sobre el entorno de la sonda Mössbauer.

La Figura 5.8 muestra los espectros Mössbauer tomados a la muestra recocida hasta 800 K a temperaturas por debajo de 15 K. Los espectros que aparecen en este gráfico se ven mucho más resueltos que el tomado a 30 K (Figura 5.7c), indicando que las fluctuaciones térmicas efectivamente dominan la forma de línea a aquella temperatura superior. No obstante, el ancho de línea a 1.2 K, donde se puede esperar que las fluctuaciones térmicas sean despreciables, indica que el entorno en que se encuentra ubicada la sonda Mössbauer no es único. Los resultados del ajuste con una distribución de sitios estáticos (y un sitio cristalino que tiene en cuenta un  $\approx 3$  % de área correspondiente a la hematita en estado antiferromagnético) arrojaron las

distribuciones de campo hiperfino que se ven a la derecha de los espectros en la Figura 5.8. No hay prácticamente diferencias entre los espectros a 1.2 y 4.2 K, que presentan un campo medio de  $(432 \pm 1)$  kOe, mientras que el espectro a 10 K, algo más ancho, arroja un campo medio de 415 kOe. El corrimiento cuadrupolar permanece muy pequeño ( $< 0.03$  mm/s) en todos los ajustes. Los valores relativamente bajos del campo magnético máximo (432 kOe contra los  $\approx 540$  kOe característicos de los sitios octahédricos o los  $\approx 510$  kOe en sitios tetrahédricos en que suele encontrarse el ion  $\text{Fe}^{3+}$  en los óxidos) podrían deberse a efectos de tamaño finito, covalencia o baja dimensionalidad. El efecto de un incremento en la covalencia es transferir parte de los espines  $3d$  a los ligandos, debilitando la polarización de los electrones  $s$  del Fe, lo que reduce el campo de contacto<sup>2</sup>. Por otra parte, el decrecimiento de la dimensionalidad del sistema de espines en los antiferromagnetos permite una mayor libertad para fluctuar al momento magnético del  $\text{Fe}^{3+}$ , lo que reduce  $\langle s \rangle$  y con ello el campo hiperfino de contacto<sup>3</sup>. Estos valores de campo hiperfino reducidos se repiten en muestras preparadas por vías distintas, como veremos en una sección posterior al estudiar un dopaje de CuO con  $\text{Fe}^{3+}$  obtenido por medio de coprecipitación, por lo que los resultados se inclinan en favor de las dos últimas posibilidades. Siendo la tenorita un compuesto con características covalentes y magnetismo con rasgos de baja dimensionalidad (ver Apéndice B) esto constituye otro indicio de que la señal Mössbauer en discusión para las muestras con recocidos inferiores a 800 K podría corresponder a entornos dentro de la matriz de CuO.

Los espectros a baja temperatura pueden ser también ajustados satisfactoriamente por medio de dos sitios cristalinos de igual área, como se muestra en la Figura 5.9 para el espectro tomado a 4.2 K. Se obtuvieron campos hiperfinos  $B_{\text{hf}} = (414 \pm 1)$  y  $(454 \pm 1)$  kOe, y anchos de línea  $\Gamma = (0.86 \pm 0.02)$  y  $(0.74 \pm 0.02)$  mm/s para cada uno de los sitios. Los corrimientos isoméricos respecto del  $\alpha$ -Fe fueron fijados en  $\delta = 0.45$  mm/s, y el corrimiento cuadrupolar obtenido fue menor en módulo a 0.05 mm/s en ambos casos. Este ajuste estaría de acuerdo (aunque con campos hiperfinos algo menores) con la propuesta de Masterov *et al.* [56], quienes obtuvieron muestras de tenorita dopadas con  $\text{Fe}^{3+}$  a partir de un proceso de coprecipitación. Estos autores consideran que para mantener la neutralidad de carga dentro de la matriz de tenorita dopada con  $\text{Fe}^{3+}$  y a la vez responder a los espectros Mössbauer observados, deben producirse defectos en forma de asociaciones  $\text{Fe}^{3+}\text{-V}\text{-Fe}^{3+}$ , donde V denota una vacancia catiónica. La existencia de dos subspectros asociados al CuO dopado se correspondería a las dos orientaciones posibles de los complejos  $\text{Fe}^{3+}\text{-V}\text{-Fe}^{3+}$  relativas a los planos de oxígeno (la coordinación de los cationes por O es plana en este compuesto, como se muestra en el Apéndice B, Figura B.1). Una u otra orientación del defecto compuesto por tres defectos puntuales llevarían a diferencias de energía muy pequeñas, hecho que explicaría la igualdad entre las áreas de los subspectros.

La señal magnética correspondiente a  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  que aparece a partir del tratamiento a 850 K, muestra que ha ocurrido una reacción en el sistema. Luego del último recocido realizado a 1000 K prácticamente todo el Fe aporta una señal correspondiente a esta ferrita (ver Figuras 5.6 y 5.7). Debe notarse que los campos de  $\approx 46$  y 48.5 T a 300 K son menores que los conocidos para la espinela de Fe-Cu; esta reducción está posiblemente causada por la existencia excitaciones magnéticas colectivas que sufren las pequeñas partículas de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  formadas. El valor de  $\delta$  del doblete remanente a 300 K que coexiste con la señal de espinela luego del calcinado a 1000 K, es diferente a los estimados para la señal cuadrupolar presente a temperatura ambiente hasta el recocido a 850 K. Más aún, este doblete desaparece a 30 K, lo que brinda evidencia de

<sup>2</sup>Los campos de contacto para el  $\text{Fe}^{3+}$  con coordinación octahédrica son 622, 584 y 540 kOe cuando los ligandos son  $\text{F}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{O}_2^-$ , respectivamente (ver Ref. [101], pág. 155).

<sup>3</sup>El campo hiperfino máximo para el  $\text{Fe}^{3+}$  es 622 kOe para el  $\text{FeF}_3$ , 534 kOe para el  $\text{RbFeF}_4$  y 410 kOe para el  $\text{K}_2\text{FeF}_5$ , en los que la dimensionalidad magnética es 3, 2 y 1 respectivamente (ver Ref. [101], pág. 155).

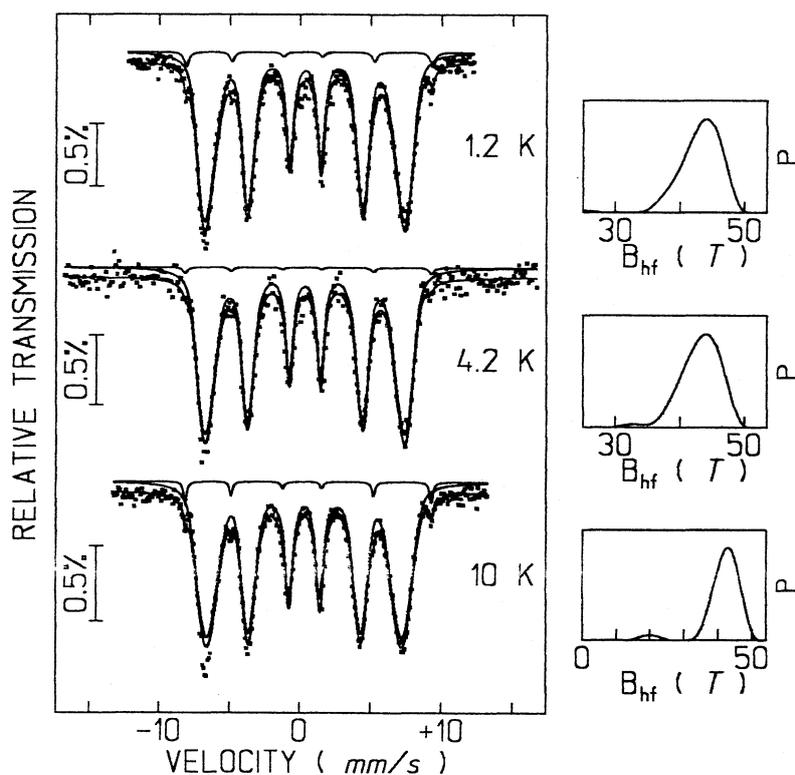


Figura 5.8: Espectros Mössbauer tomados a las temperaturas indicadas a la muestra recocida hasta 800 K. Las líneas llenas muestran el resultado de los ajustes propuestos con distribuciones estáticas de campos hiperfinos, y a la izquierda pueden verse las distribuciones obtenidas.

que corresponde a  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  en estado SPM.

De acuerdo con la interpretación del párrafo anterior y con lo esbozado en el Capítulo 2, el hecho de que no ocurran transformaciones de fase hasta la temperatura de recocido de 850 K, indicaría 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 al crecimiento de la población de hematita –que se encuentra ya formada– y simultáneamente a la formación de núcleos de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ . Es importante notar que un resultado análogo fue obtenido por Kosmac *et al.* [68], donde partiendo de una solución sólida de  $(\text{Fe}, \text{Zn})\text{O}$  obtienen, luego de una calcinación, espinela  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  y pequeñas cantidades de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . 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  $\text{CuO}$  recupere su volumen másico.

### Medidas Mössbauer a baja temperatura con campo aplicado y medidas de magnetización

Intentaremos ahora profundizar en el conocimiento de la solución sólida  $\text{Cu}(\text{Fe})\text{O}$  que se habría producido en el sistema por molienda mecánica, y que concentraría la mayor proporción de Fe en el sistema hasta recocidos a temperaturas inferiores a 850 K. La herramienta clásicamente utilizada para estudiar las estructuras magnéticas ha sido generalmente la difracción de neutrones. Sin embargo, los experimentos Mössbauer también pueden hacer contribuciones importantes al respecto; esto es cierto aun en muestras policristalinas, si utilizamos

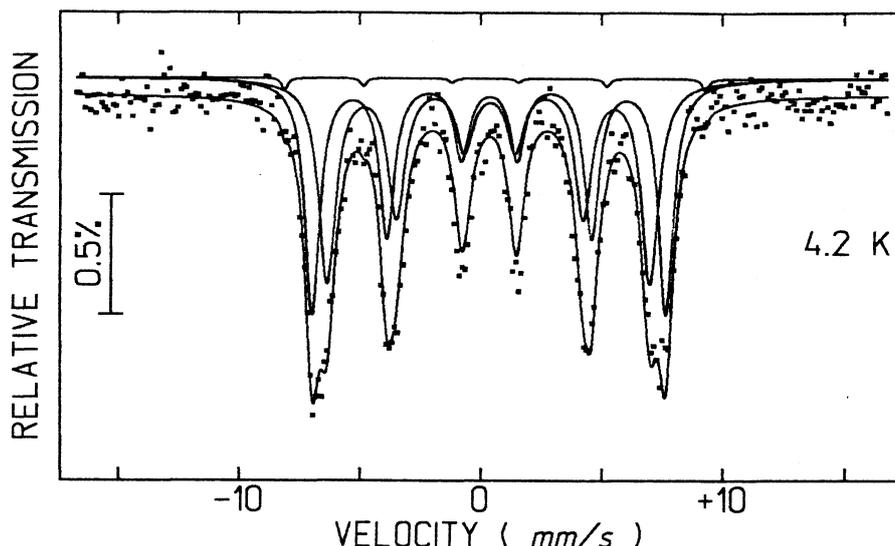


Figura 5.9: Espectros Mössbauer a 4.2 K tomados a la muestra recocida hasta 800 K. Se propuso un ajuste con dos sitios magnéticos de área idéntica además del subespectro de hematita.

campos aplicados.

En un material ordenado magnéticamente, el campo magnético efectivo<sup>4</sup>  $\mathbf{B}_{ef}$  que experimenta el núcleo resonante es la suma vectorial del campo aplicado  $\mathbf{B}$  y el campo hiperfino  $\mathbf{B}_{hf}$ . La interacción entre el campo aplicado  $\mathbf{B}$  y un material ferromagnético o ferrimagnético será más importante que la anisotropía del sistema excepto para campos muy débiles. De esta manera, tendremos que para estos materiales  $\mathbf{B}_{hf}$  y  $\mathbf{B}$  serán colineales en campos altos, dando un solo valor de  $B_{ef}$  en los espectros Mössbauer para un ferromagneto y dos valores ( $B_{ef} = B_{hf} + B$  y  $B'_{ef} = B'_{hf} - B$ , donde  $B$  y  $B'$  son los campos hiperfinos asociados a cada subred) para un ferrimagneto. Las líneas en estos espectros no incrementarán su ancho respecto al espectro sin campo aplicado. En cambio, la capacidad del campo para alinear al sistema de espines es muchísimo menor en un polvo antiferromagnético, y no será en general suficiente para vencer la influencia de la anisotropía magnética. Esto hace que al aplicar un campo magnético a un material antiferromagnético (en el que los ejes de fácil magnetización de los dominios estarán orientados al azar respecto al campo aplicado  $\mathbf{B}$ ) habrá todo un rango de valores de  $B_{hf}$ , que corresponden a las sumas vectoriales  $\mathbf{B}_{ef} = \mathbf{B} + \mathbf{B}_{hf}$ . Tenemos entonces que la aplicación de un campo ensanchará las líneas de los espectros Mössbauer de un antiferromagneto, en contraste con las líneas angostas que se obtienen en el caso ferromagnético o ferrimagnético.

No solamente la posición de las líneas en el eje de velocidades sino también su intensidad puede servir para investigar al sistema de espines de un dado material. La dirección de  $\mathbf{B}_{ef}$  (si la interacción cuadrupolar es mucho menor que la magnética o si  $\mathbf{B}_{ef}$  es paralelo a la componente principal de un gradiente de campo eléctrico axialmente simétrico) determina el eje de cuantificación de los niveles nucleares. La transición nuclear de 14.4 keV en el  $^{57}\text{Fe}$  que da lugar a los espectros Mössbauer es de naturaleza dipolar; en los casos simples, como en los que  $\mathbf{B}_{ef}$  determina el eje de cuantificación, la intensidad relativa de las seis líneas del espectro Mössbauer es

$$3 : 4\sin^2\theta/(1 + \cos^2\theta) : 1 : 1 : 4\sin^2\theta/(1 + \cos^2\theta) : 3 \quad (5.1)$$

<sup>4</sup>En esta sección resaltaremos el carácter vectorial de los campos tratados notándolos con letra negrita.

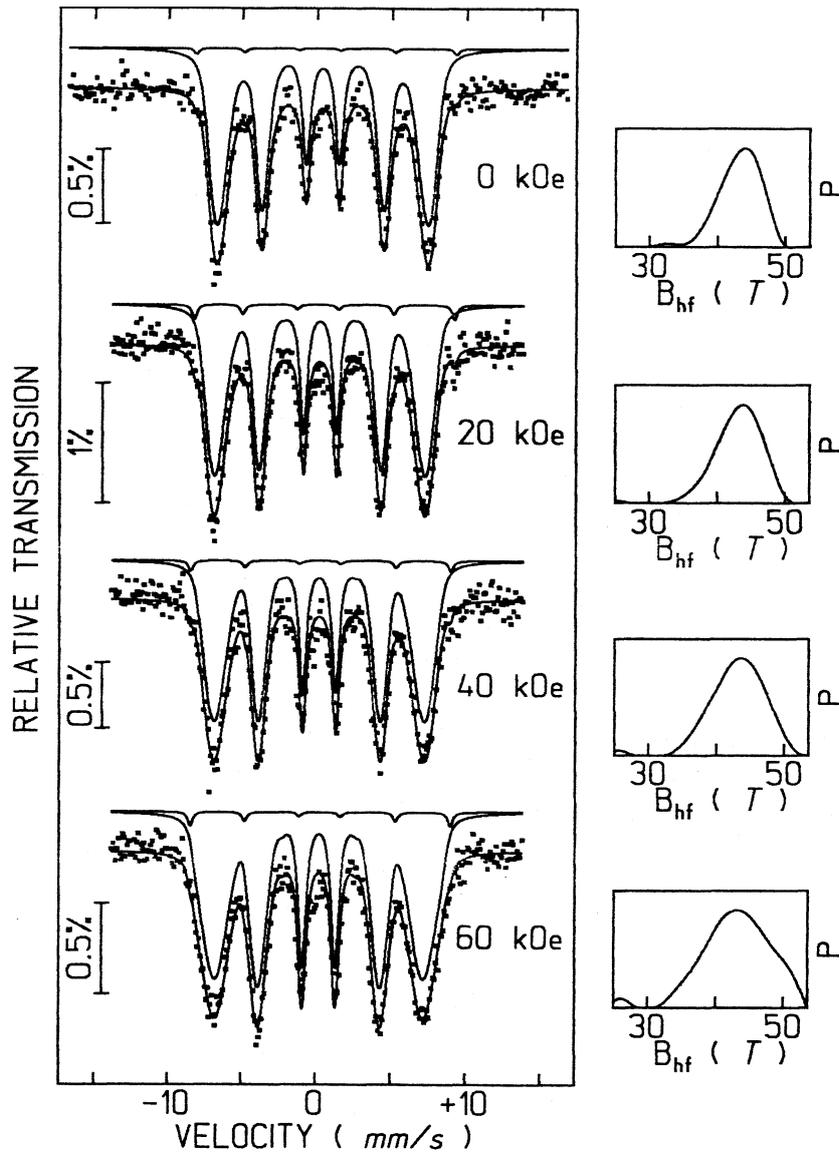


Figura 5.10: Espectros Mössbauer a 4.2 K tomados a la muestra recocida hasta 800 K. La magnitud del campo aplicado en la dirección de los rayos  $\gamma$  se indica en cada espectro. Las líneas llenas muestran el resultado de los ajustes propuestos con distribuciones estáticas de campos magnéticos hiperfinos, y a la izquierda pueden verse las distribuciones obtenidas.

en donde  $\theta$  es el ángulo entre la dirección de los rayos  $\gamma$  y el eje de cuantificación (ver referencias en [101]). En general, cuando no se dan las condiciones que señalamos arriba (lo que ocurre generalmente cuando la interacción magnética no es la dominante), aparecen nuevas líneas asociadas a transiciones que estaban anteriormente prohibidas, a causa de la mezcla de los estados con distinta componente zeta de momento angular. Si la interacción Zeeman es la dominante en una muestra en polvo—donde los ejes de cuantificación están distribuidos al azar respecto al haz de rayos gama—sin campo aplicado, la función angular  $4\sin^2\theta/(1+\cos^2\theta)$  se promedia a 2, lo que lleva a las intensidades 3:2:1:1:2:3 que hemos observado en los espectros en los capítulos anteriores. La información que puede aportar la intensidad relativa de las líneas sobre la naturaleza del material se basa en los cambios de orientación del campo efectivo  $B_{ef}$  respecto a la dirección del haz de rayos gama al aplicar campos intensos. Por ejemplo, para

un material ferro o ferrimagnético en un campo intenso aplicado en la dirección de los rayos  $\gamma$  esperamos un eje de cuantificación paralelo al campo y al haz de fotones (esto es  $\theta = 0$ ); con ello, las líneas 2 y 5 deberían estar ausentes de su espectro Mössbauer (Eq. 5.1). Los cambios de orientación incluyen el fenómeno de *spin flop* en materiales antiferromagnéticos, que tiene lugar cuando la componente del campo aplicado en la dirección de fácil magnetización del cristalito es lo suficientemente intensa como para provocar que el eje colineal de los espines rote a una dirección perpendicular a este eje. Esto sucede cuando la energía Zeeman ganada (porque en un antiferromagneto la susceptibilidad perpendicular al eje de fácil magnetización es mayor que la susceptibilidad paralela a este eje) compensa las pérdidas en energía de anisotropía (ver, por ejemplo, Ref. [58]).

La Figura 5.10 muestra los espectros Mössbauer a 4.2 K obtenidos luego de la aplicación de un campo paralelo a la dirección de los rayos  $\gamma$  para la muestra recocida hasta temperaturas de 800 K. Podemos ver que la aplicación del campo externo lleva a un progresivo ensanchamiento de las líneas Lorentzianas, que se sostiene hasta el máximo campo aplicado (60 kOe). Este análisis cualitativo sugiere que la sonda Mössbauer se encuentra en un material antiferromagnético de alta anisotropía. Esta figura muestra también el ajuste realizado con una distribución de campos magnéticos estáticos en los que se mantuvo la relación de alturas 3:2:1:1:2:3; las distribuciones de campo obtenidas se ven a la derecha de los espectros. De producirse una transición *spin flop* en el sistema, esperaríamos un incremento en la intensidad de las líneas con  $\Delta m = 0$  –esto es, las líneas 2 y 5– ya que los espines tenderían entonces a ubicarse perpendiculares al campo ( $\theta = 90^\circ$ ). El ajuste relativamente bueno obtenido sosteniendo la relación de intensidades propia de una orientación al azar de ejes de cuantificación sugiere que no ha ocurrido una reorientación en el sistema de espines aun en el campo de 60 kOe, lo que resulta compatible con el campo de *spin flop* del CuO másico, cercano a los 100 kOe [23]. En el ajuste no se ha dado libertad de variación a los parámetros que controlan a la hematita en estado antiferromagnético (sujeta también a reorientaciones de espín frente a campos aplicados de 6.4 kOe [121]) ya que el ensanchamiento de las líneas del subespectro mayoritario tiende a borrar los rasgos de este espectro de muy baja intensidad relativa.

La Figura 5.11 muestra las curvas de magnetización ZFC y FC normalizada por el campo aplicado de 50 Oe en función de la temperatura para la muestra con recocidos hasta 800 K. Además de estar centradas en un valor de magnetización mucho mayor (como sucedía con las anteriores moliendas en CuO puro) hay evidentes diferencias con el comportamiento de la magnetización para el CuO puro másico, como se puede ver al comparar con las curvas tomadas al óxido cúprico comercial de la Figura 5.2. La Figura 5.11 sugiere un comportamiento típico de los sistemas de pequeñas partículas, con un decrecimiento en las curvas ZFC y FC para altas temperaturas y una histéresis térmica pronunciada por debajo de la temperatura del máximo. Es posible que el origen de estas diferencias se centre en la presencia de un pequeño porcentaje de hematita, y en el estado nanoestructurado de la muestra. No obstante, es importante notar que el ancho máximo en la curva ZFC ocurre en torno a la temperatura de Néel del CuO. Ambas curvas son paralelas para temperaturas superiores a  $T_N$ , y se bifurcan de manera súbita para temperaturas inferiores. Esta temperatura que caracteriza el bloqueo de los momentos magnéticos –cercana a la temperatura de ordenamiento del CuO– sugiere una estrecha relación entre estas curvas y las propiedades de este material. Podría constituir la temperatura común de congelamiento de espines individuales y también de los momentos magnéticos de las partículas. La tendencia decreciente a bajas temperaturas de la magnetización ZFC sugiere que también existe una contribución para o superparamagnética en el sistema.

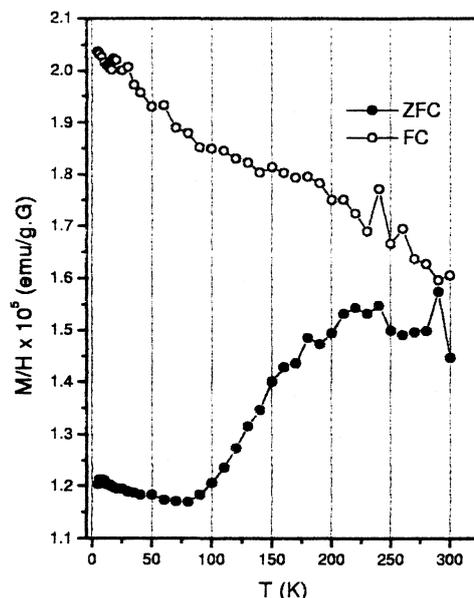


Figura 5.11: Susceptibilidad  $M/H$  vs.  $T$  de la solución sólida  $\text{Cu}(\text{Fe})\text{O}$  obtenida por molienda mecánica y calcinada hasta 800 K, medida en un campo externo de 50 Oe.

## 5.4 Efecto del dopaje con iones de distinto momento magnético y valencia

*El Campeador entonces ya no quiso esperar más,  
a Valencia se encamina y sobre Valencia da.*

Anónimo  
*Poema del Mio Cid.*

En esta sección investigamos las propiedades magnéticas del óxido cúprico impurificado en muy pequeña proporción. La idea central es el estudio del  $\text{CuO}$  frente a las perturbaciones ocasionadas por dopajes con iones de distintas características. A la vez, en el caso en que la impureza es el  $^{57}\text{Fe}$ , el dopante puede ser utilizado como sonda Mössbauer para medir localmente las propiedades magnéticas del sistema. De esta manera, es posible complementar el estudio anterior mediante muestras obtenidas por una ruta muy diferente.

El dopaje de tenorita con iones de valencia diversa no fue un resultado inmediato. Puede rastrearse el origen de la búsqueda de un método adecuado para lograrlo en la Referencia [118]. En la siguiente sección se describe el camino con que finalmente conseguimos preparar las muestras utilizadas en los estudios comprendidos en este capítulo, y la caracterización de estas muestras por rayos x.

### 5.4.1 Dopaje por métodos químicos.

*Y hecha tripas de tigre,  
como nuevo ingrediente, en el caldero.*

W. Shakespeare  
*Macbeth.*

Preparamos las muestras de tenorita dopadas con pequeños porcentajes de  $^{57}\text{Fe}$  mediante la coprecipitación de los iones  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  en forma de hidróxidos en solución acuosa. Para

esto, disolvimos previamente en ácido nítrico porcentajes convenientes de CuO (Cerac, pureza 99.999%) y  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (pureza 99.99%, enriquecido con <sup>57</sup>Fe al 95%). Mediante la evaporación sostenida y reemplazo del líquido evaporado por agua destilada subimos el Ph de la solución a valores cercanos a 2. Buscamos de esa manera partir de valores de Ph no demasiado bajos, de modo de reducir la cantidad de solución alcalina que fuese necesario agregar para producir la precipitación. Esto es importante en el caso en que la base sea hidróxido de amonio. Al disminuir la concentración de complejos amonios en solución se inhibe una reacción fuertemente competitiva con la de precipitación, que tiende a agrupar los iones Cu<sup>2+</sup> en un complejo soluble. El volumen inicial de solución, previo al agregado del álcali, fue siempre elegido de modo de trabajar a concentración de iones fija, mediante la adición de agua destilada. Agregamos en forma controlada hidróxido de amonio bajo agitación continua y monitoreo del valor del Ph a temperatura ambiente. El proceso de precipitación de hidróxidos comienza al llegar a valores de Ph cercanos a 4. El goteo de amoníaco se interrumpe cuando el Ph es cercano pero menor a 8, para evitar la pérdida de Cu<sup>2+</sup> en forma del complejo soluble en agua [Cu(NH<sub>3</sub>)]<sup>2+</sup>. Filtramos luego el precipitado, lavando con agua destilada un repetido número de veces. La calcinación de la muestra se realizó luego del secado en estufa. Se llevó a cabo en un horno de tubo abierto al aire, en crisoles de alúmina o platino. El ciclo controlado de temperatura de calcinación fue repetido en todos los dopajes con Fe, permaneciendo 24 hs a 800 K. La temperatura debió mantenerse debajo de ese límite para evitar la transformación de la solución sólida Cu(Fe)O en CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [118]. La caracterización por difracción de rayos x y Mössbauer de muestras en que el recocido se hizo en flujo de O no mostró diferencias significativas.

El mismo método pudo seguirse para dopar la tenorita en bajo nivel con otros iones, como el Zn<sup>2+</sup>. La principal dificultad vino planteada por la tendencia del Zn<sup>2+</sup> (contraria a la del Fe<sup>3+</sup>) a precipitar a un valor mayor de Ph que el Ph característico del Cu<sup>2+</sup> en las condiciones del trabajo. En este caso debió entonces controlarse mediante absorción atómica la concentración de este ion en el óxido final, frente a la evidencia de que su porcentaje estaba muy por debajo de la proporción nominal. Para esto redisolvimos en ácido nítrico una fracción del precipitado obtenido según la receta anterior, midiendo en un espectrómetro de absorción atómica las concentraciones de Zn y Cu en un volumen conocido de solución.

#### 5.4.2 Efecto del dopaje con Fe<sup>3+</sup> y Zn<sup>2+</sup> en el magnetismo del CuO

La caracterización con DRX del polvo dopado con un 0.005 % at. de <sup>57</sup>Fe por medio de coprecipitación muestra solamente las líneas angostas de la tenorita. Esta proporción de Fe implica una composición nominal Cu<sub>0.995</sub>(Fe<sub>0.005</sub>)O, comparable a la de los estudios del capítulo precedente. Los resultados del refinamiento Rietveld no muestran diferencias estructurales o microestructurales significativos con una muestra de óxido cúprico puro precipitado en idénticas condiciones, que incluimos en este estudio como referencia para los resultados obtenidos en las muestras dopadas.

En cuanto a las muestras impurificadas con Zn, exploramos un rango de concentraciones que va entre 0 y 1.2 at.%, según fue verificado por medio de medidas de absorción atómica. Los patrones de difracción de rayos x de todas las muestras presentan solamente las líneas características del óxido cúprico (Fig.5.12). Los refinamientos Rietveld muestran que los parámetros de celda de las muestras puras (tenorita comercial y precipitada) son iguales dentro de los errores experimentales, mientras que el contenido de oxígeno, el tamaño de cristalito y la deformación media son algo menores en la muestra precipitada (ver Tabla 5.1). El análisis de la muestra con más alto dopaje de Zn nos muestra que los parámetros de celda  $a$  y  $\beta$  se diferencian en más que  $3\sigma$  (donde  $\sigma$  es la desviación standard) de aquéllos de las muestras puras (ver Tabla 5.1). Esta tendencia también es seguida por las muestras con menor contenido de Zn, lo que

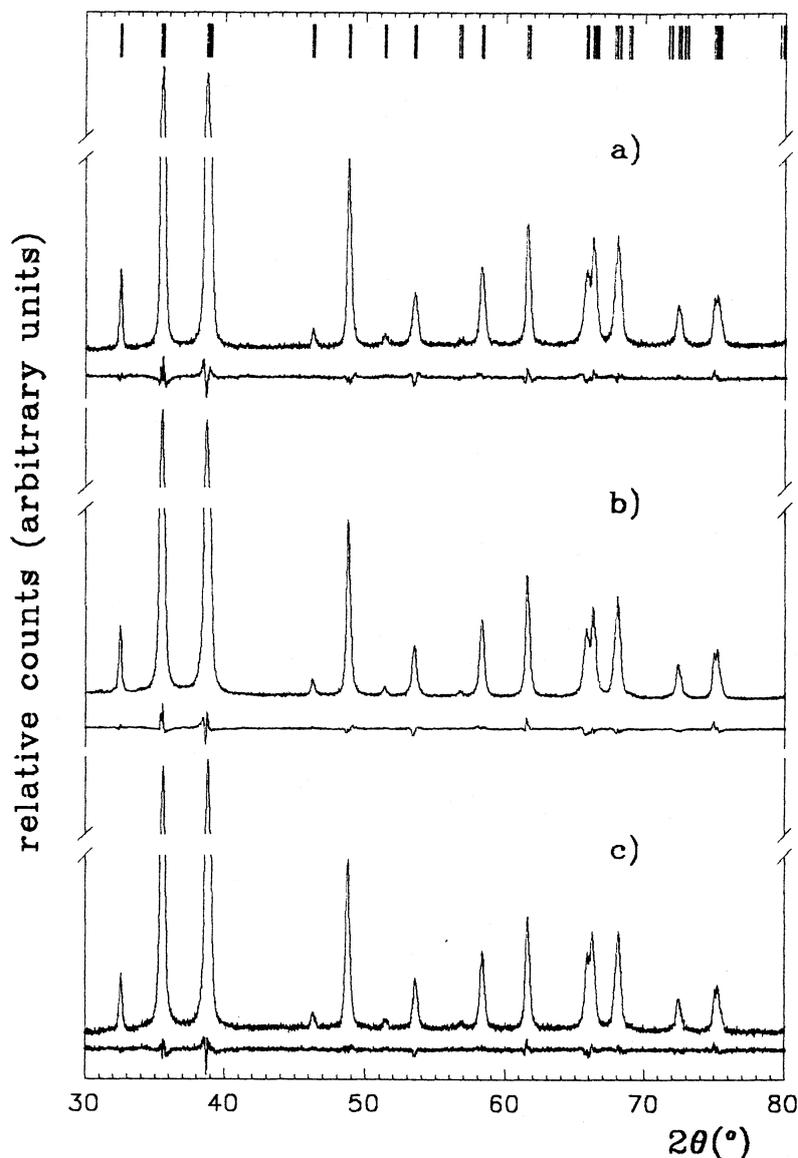


Figura 5.12: Patrones de difracción de rayos x y diferencias luego del análisis Rietveld; a) 99.999 % CuO comercial puro, b) CuO puro preparado por precipitación, y c) CuO dopado con 1.2 at.% de Zn. Las barras superiores indican la posición de las líneas de difracción del CuO.

sugiere que el ion  $Zn^{2+}$  se aloja en la matriz de tenorita. La deformación media en ambas muestras preparadas químicamente es igual dentro de los errores.

A temperatura ambiente los espectros Mössbauer de la muestra dopada con Fe (Fig. 5.13) muestran una señal paramagnética. Esta señal puede ser ajustada correctamente mediante dos dobletes de área similar. El corrimiento isomérico y el desdoblamiento cuadrupolar de los mismos ( $\delta_1 = 0.23$  mm/s,  $\Delta_1 = 1.5$  mm/s,  $\delta_2 = 0.22$  mm/s,  $\Delta_2 = 0.89$  mm/s) muestran que el Fe se encuentra en valencia +3. El ancho de línea a temperatura ambiente  $\Gamma_1 \approx \Gamma_2 = 0.43$  mm/s) nos indica que existe una cierta dispersión en las características de los entornos que sondea el núcleo de hierro. Estos parámetros están en buena coincidencia con lo publicado para iones  $Fe^{3+}$  dentro de la matriz de óxido cúprico [56, 55]. En la interpretación de Masterov *et al.* los dobletes de igual área se corresponderían a las dos posibles orientaciones de las asociaciones  $Fe^{3+}-V-Fe^{3+}$  respecto a los paralelogramos de oxígeno que coordinan a los cationes en el CuO [56]. Dada la estadística de los espectros, no es posible descartar que en la dispersión de puntos del fondo pueda haber una pequeña proporción de una señal magnética de líneas muy anchas,

Tabla 5.1: Parámetros estructurales que resultan del refinamiento;  $y/b$  es la coordenada fraccionaria  $y$  del O,  $n$  es la ocupación de oxígeno. Los errores estimados para  $a$ ,  $b$ , y  $c$ , son 0.001(Å); para  $y/b$  es 0.001; para  $\beta$  es 0.02°; y para la ocupación es 0.01

	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\beta$ (°)	$y/b$	$n$
CuO comercial	4.685	3.428	5.132	99.42	0.416	0.49
CuO precipitado	4.685	3.427	5.131	99.44	0.419	0.46
CuO dopado con Zn	4.690	3.424	5.133	99.52	0.410	0.48

que no fue tomada en cuenta en el ajuste.

La Fig. 5.13 muestra la evolución de los espectros Mössbauer conforme la temperatura descende por debajo de la temperatura de ordenamiento del CuO. Realizamos el ajuste del espectro tomado a 235 K fijando los parámetros de la señal paramagnética en los valores obtenidos a temperatura ambiente (exceptuando los corrimientos isoméricos, que fueron ajustados para tener en cuenta su desplazamiento al disminuir la temperatura por efecto Doppler de segundo orden) de modo de hacer evidente cualquier variación en la señal central. Puede verse que el espectro teórico, idéntico al de temperatura ambiente, reproduce satisfactoriamente el espectro experimental a 235 K, lo que indica que no han ocurrido cambios en el entorno del Fe por encima de esta temperatura. Por el contrario, el espectro a 200 K evidencia un ensanchamiento de las líneas a baja velocidad, mostrando que la fase que aloja al núcleo de Fe asociado a esa señal ha experimentado un cambio entre 235 y 200 K. En lo sucesivo, asociaremos a esta señal  $\gamma$ -paramagnética por encima de 230 K y que muestra un ordenamiento magnético por debajo de esta temperatura— con el óxido cúprico.

Dado que a 200 K el espectro central se asemeja bastante a una señal paramagnética, hicimos el ajuste proponiendo un doblete conjuntamente con una distribución estática de campos hiperfinos [122]. El ajuste por cuadrados mínimos nos dio por resultado la distribución que se muestra a la derecha del espectro (Fig. 5.13). Fijamos los parámetros hiperfinos del doblete (exceptuando el corrimiento isomérico) en los valores observados a temperatura ambiente. El campo medio,  $B_{hf}(T)$ , fue computado mediante la distribución de áreas obtenida, tomando al área del doblete como peso del campo hiperfino nulo. Es decir,

$$B_{hf}(T) = \frac{\sum P(B)B}{Area_{dis} + Area_{dob}} \quad (5.2)$$

La Fig. 5.14 muestra la evolución de los espectros a más baja temperatura. Puede verse un espectro central ensanchado, con características similares al asignado a la solución sólida Cu(Fe)O obtenida por molienda en el mismo rango de temperaturas (ver Figura 5.7). Hay signos evidentes de relajación magnética con tiempos característicos similares al tiempo de medida Mössbauer ( $\approx 10^{-8}$  s). No obstante optamos por un ajuste con espectros con forma de línea estática para obtener resultados cuantitativos en forma directa, a través de la evolución del campo hiperfino medio con la temperatura. A pesar de que el método de preparación por coprecipitación trae aparejado un mayor tamaño de grano y menores microdeformaciones en el CuO, el campo magnético hiperfino promedio medido a 4.2 K es algo inferior ( $\approx 400$  kOe) al encontrado en la muestra obtenida por molienda mecánica y recocidos hasta 800 K. Puede verse la evolución del campo hiperfino medio con la temperatura en ambas muestras en la Figura 5.15.

Podemos extraer de este gráfico información cuantitativa aproximada sobre el acoplamiento que liga magnéticamente al ion de hierro con la matriz que lo aloja. Para eso utilizamos el

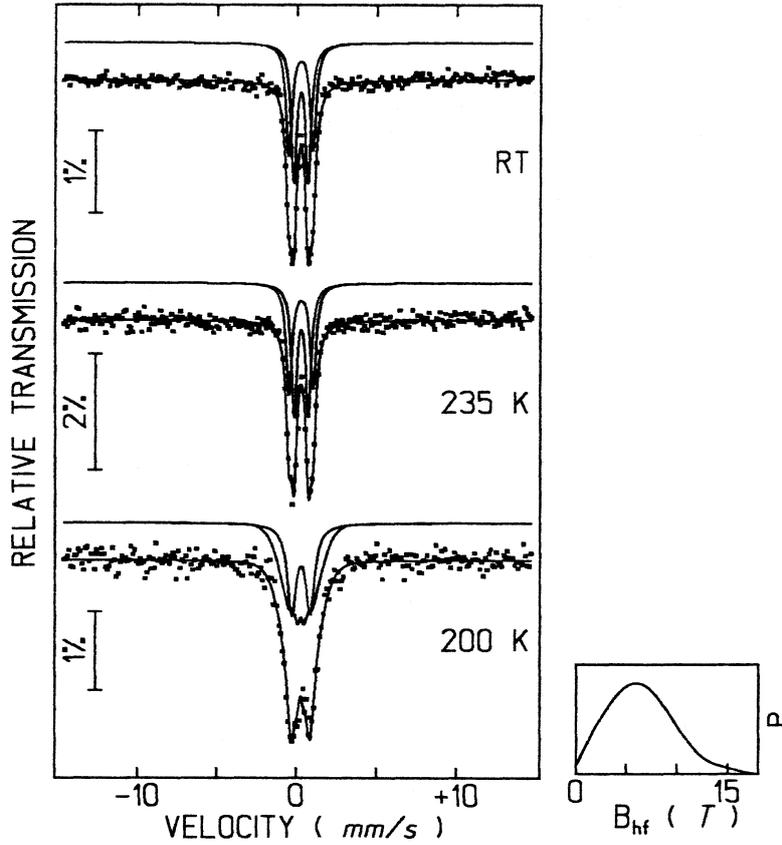


Figura 5.13: Espectros Mössbauer para el CuO impurificado con Fe por métodos químicos a las temperaturas indicadas. La señal central a temperatura ambiente y a 235 K fue ajustada con dos dobletes con los mismos parámetros hiperfinos. La distribución de campos hiperfinos obtenida en el ajuste del espectro a 200 K se muestra a su derecha.

modelo de campo medio modificado propuesto originalmente por Jaccarino et al.[123]. En este modelo se supone que por la baja dilución del dopante en la matriz huésped (el CuO en este caso) el campo medio medido por el núcleo de Fe está gobernado por la magnetización  $M(T)$  de la matriz en estado puro. Si esta magnetización sigue la ley de campo medio

$$M(T) = M(0)B_S(y) \quad (5.3)$$

en donde  $M(0)$  es la magnetización de saturación del material:

$$M(0) = NgS\mu_B; \quad (5.4)$$

e  $y$  es el cociente entre la energía magnética y térmica de un momento magnético de la red:

$$y = \frac{gS\mu_B\gamma M(T)}{k_B T} \quad (5.5)$$

con  $N$  el número de iones magnéticos,  $\mu_B$  el magnetón de Bohr,  $g$  el factor giromagnético,  $B_S$  la función de Brillouin para un espín  $S$ , y  $\gamma M(T)$  es el campo medio que actúa sobre los iones magnéticos. Mientras que para las posiciones de los espines de Fe se tiene una magnetización  $M'$ :

$$M'(T) = M'(0)B_{S'}(y') \quad (5.6)$$

en la que,

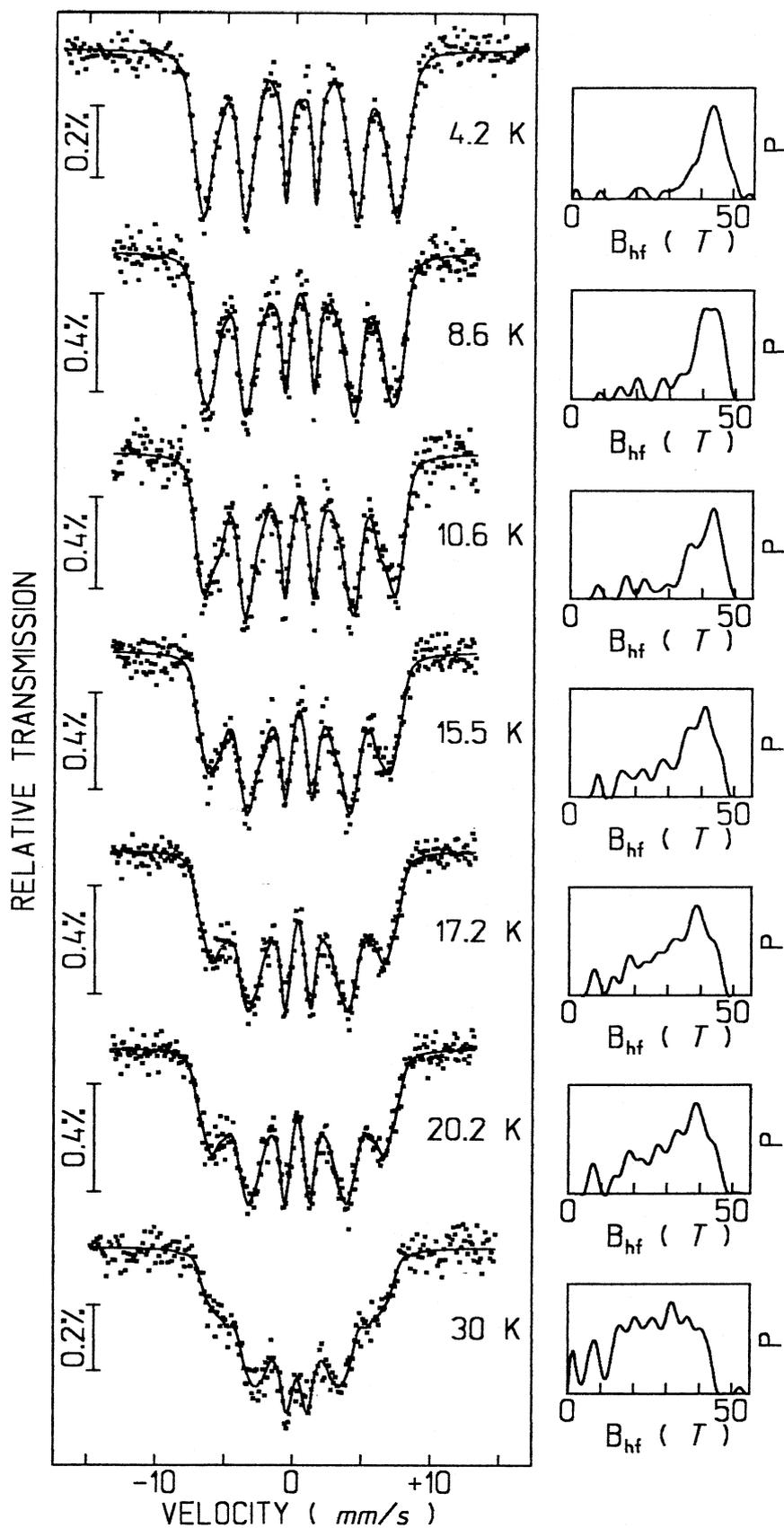


Figura 5.14: Espectros Mössbauer para el CuO impurificado con Fe por métodos químicos a las temperaturas indicadas. La distribución de campos hiperfinos obtenida en el ajuste se muestra a su derecha.

$$M'(0) = N'gS'\mu_B; \quad (5.7)$$

$$y' = \frac{gS'\mu_B\gamma'M(T)}{k_B T} \quad (5.8)$$

Esta última razón puede escribirse:

$$y' = \frac{yS'z}{S}; \quad z = g'\gamma'/g\gamma \quad (5.9)$$

Suponiendo que el campo hiperfino experimentado por la impureza es proporcional a la magnetización asociada a los iones de las impurezas, entonces:

$$B_{\text{hf}}(T) = B_0\mathcal{B}_{S'}\left(\frac{yS'z}{S}\right) \quad (5.10)$$

En este modelo, la constante  $z$  es proporcional al cociente de acoplamientos magnéticos entre los momentos de la red y entre la red y el dopante  $J_{\text{red}}/J_{\text{red-imp}}$ . Constituye entonces una medida aproximada del acoplamiento del ion dopante a la red magnética huésped.

La línea punteada en la Fig. 5.15 muestra una curva propuesta según este modelo, en el que se ha tomado  $S=1/2$  propio del  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $S'=5/2$  para el hierro trivalente de alto spin. Además, hemos considerado que la temperatura de ordenamiento de la solución sólida  $\text{Cu}_{0.995}\text{Fe}_{0.005}$  es  $T_N \approx 220$  K, de acuerdo con los resultados de medidas de magnetización que obtuvimos en una muestra similar (que no mostramos en este trabajo), mostrados en la Referencia [57]. Utilizando el modelo anterior y los valores de  $z = 0.045$  y  $B_0 = 400$  kOe, encontramos una buena reproducción de los resultados experimentales (Fig. 5.15). Suponiendo, en forma razonable, valores similares para  $g$  y  $g'$ , el valor de  $z \approx J_{\text{Fe-Cu}}/J_{\text{Cu-Cu}}$  tanto menor que la unidad reflejaría una constante de intercambio pequeña entre el ion de Fe y los  $\text{Cu}^{2+}$  vecinos. En este marco, el comportamiento relajante de los espectros a temperaturas intermedias no se asociaría a la relajación del momento magnético de la partícula que aloja a la sonda hiperfina, sino a las fluctuaciones del espín de este ion débilmente acoplado a la matriz antiferromagnética.

En la misma figura se muestra en línea llena la evolución del campo hiperfino encontrada en refs.[124, 125] donde el  $\text{Fe}^{2+}$  es la sonda a partir del decaimiento de  $^{57}\text{Co}$ . Puede notarse una evolución con la temperatura mucho más cercana a la esperada para un campo medio usual. Esto indica una constante de intercambio mayor, que le permite a la sonda seguir el magnetismo de la matriz huésped compitiendo con la acción desordenadora de la temperatura. El valor de  $z$  encontrado en este caso es cercano a 0.28, cerca de seis veces mayor al encontrado en el caso de  $\text{Fe}^{3+}$ . El campo magnético hiperfino menor encontrado en la ref. [125] a baja temperatura no debe extrañar ya que responde a la distinta carga de la sonda. Sin embargo, el campo máximo encontrado según el modelo de campo medio modificado para Fe trivalente dista en un 30% del valor esperado para una sonda  $\text{Fe}^{3+}$  de alto spin. Como fue referido en la sección anterior, el valor pequeño del campo hiperfino de saturación en esta muestra podría asociarse a efectos de covalencia o a fluctuaciones de punto cero incrementadas por la baja dimensionalidad del magnetismo del CuO [10, 14, 101, 23].

La Figura 5.16 muestra las curvas de magnetización normalizada por el campo aplicado de 500 Oe para el óxido cúprico puro precipitado y para el CuO impurificado con 1.2 at. % de Zn. Podemos ver que el dopaje con iones  $\text{Zn}^{2+}$  no afecta marcadamente el comportamiento del óxido cúprico. Ambas curvas muestran la misma forma pero se encuentran desplazadas en el eje vertical una respecto de la otra. Estas diferencias en el valor promedio de la magnetización, pequeñas en valor absoluto pero de magnitud relevante comparadas con la variación total de  $M/H$  con la temperatura, son un hecho bien conocido y motivación de algunos de los primeros

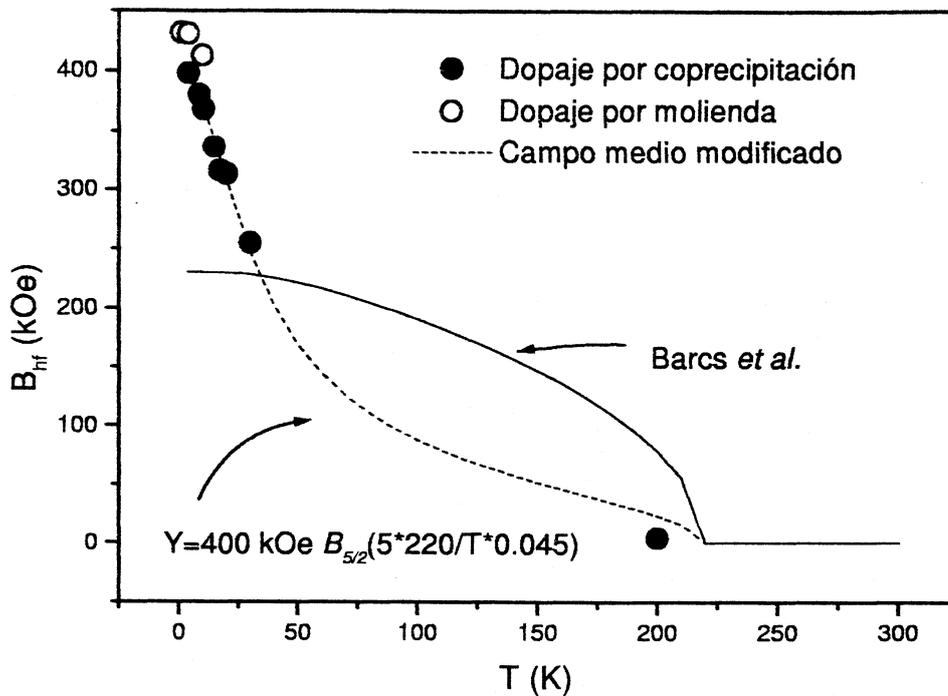


Figura 5.15: Evolución del campo hiperfino medio con la temperatura para la solución sólida  $\text{Cu}(\text{Fe})\text{O}$  obtenida por molienda mecánica y calcinados hasta 800 K y por coprecipitación (los errores son del orden del tamaño del símbolo). Añadimos también una curva que reproduce los resultados obtenidos en las Referencias [124, 125] donde el ion dopante es  $\text{Co}^{2+}$  (línea llena), y en línea punteada los resultados del modelo de campo medio modificado que describimos en el texto.

trabajos en este compuesto [10]. Teniendo en cuenta medidas realizadas en otras muestras, no encontramos una correlación directa entre la posición de las curvas y el contenido de Zn. Se admite actualmente que las diferencias en el valor de la magnetización tienen origen en pequeñas variaciones en la estequiometría de O o en la microestructura de las muestras, que son factores muy sensibles a pequeñas diferencias en las condiciones de preparación de las muestras [10, 108, 109].

Las curvas ZFC y FC en ambas muestras se separan por debajo de  $\approx 200$  K; además, la diferencia entre las curvas tomadas luego del enfriado con y sin campo presenta la misma dependencia con la temperatura. Esta histéresis térmica constituye una evidencia de que existen estados magnéticos fuera del equilibrio termodinámico en el sistema. Por el método de preparación empleado y los patrones de difracción obtenidos (ver Figura 5.12) no es de esperar que la bifurcación de las curvas se vincule a fenómenos de pequeñas partículas. Podría, en cambio, relacionarse a la presencia de defectos en el cristal, lo que crea espines más débilmente acoplados a las subredes; estos pueden congelarse en una u otra dirección de acuerdo a las condiciones de enfriamiento, con pequeñas barreras de energía que les impiden alcanzar una situación de equilibrio durante el tiempo de medida. La existencia de interacciones competitivas en la estructura magnética de la tenorita [23, 13, 14] puede ser un factor que refuerce la inclinación de los espines fuera del orden colineal en torno a los defectos, y con ello la propensión a mostrar irreversibilidad. En favor de estas ideas, vemos que la separación de las curvas es algo mayor en la muestra dopada con Zn, en la que la histéresis permanece aún a temperaturas por encima de la temperatura de ordenamiento de largo alcance de la tenorita. Este hecho no es contradictorio, debido al ordenamiento de corto alcance (que es el responsable de que el comportamiento de la curva para temperaturas mayores que  $T_N$  no sea paramagnético).

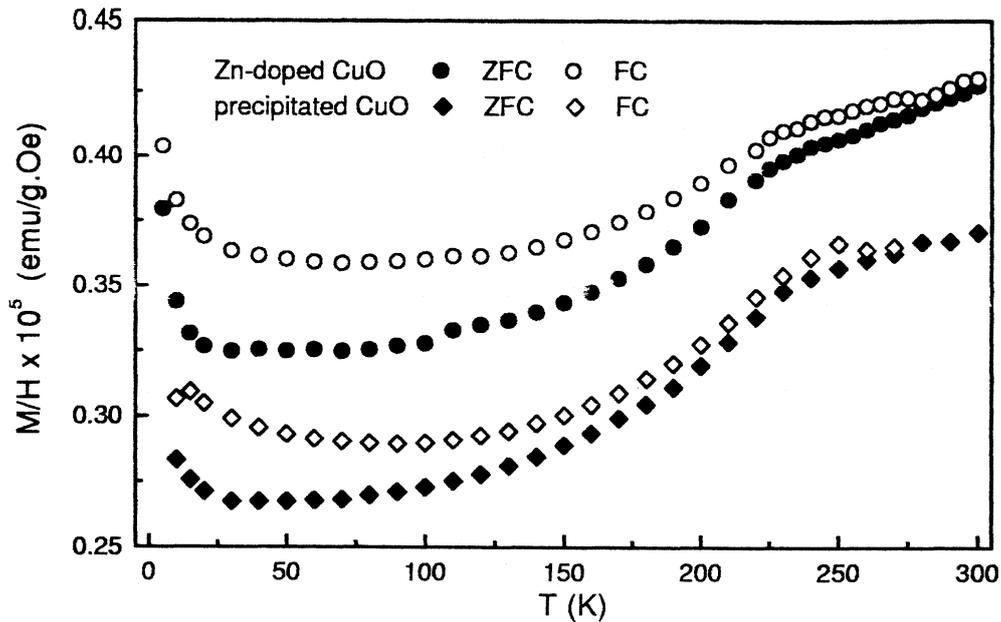


Figura 5.16: Curvas  $M(T)/H$  ZFC y FC tomadas en un campo de 500 Oe para CuO puro precipitado y dopado con 1.2 at.% de Zn

Como fue mencionado anteriormente, se ha encontrado en las curvas de magnetización un comportamiento decreciente por encima de  $T_N$  en muestras de óxido cúprico impurificadas con iones trivalentes diamagnéticos ( $Ga^{3+}$ ) [13] y paramagnéticos ( $Fe^{3+}$  [57]), o en las que han sido inducidos defectos intrínsecos al material [108, 126]. De hecho, vemos un comportamiento de ese tipo en la Figura 5.11, en el dopaje con iones de Fe trivalente por molienda mecánica. Para un dopaje con un 1 at.% de litio  $Li^{1+}$ , se observó que el cambio de pendiente que denota el comienzo del orden magnético tridimensional en el CuO desplazado hasta una temperatura de  $\approx 210$  K [127]. En nuestras curvas no se observa un cambio de esa magnitud, pese a que contamos con una concentración comparable de iones diamagnéticos  $Zn^{2+}$ , los que llevan la misma carga que los iones de Cu. Este conjunto de resultados puede tomarse como una indicación de que la reducción en  $T_N$  al dopar con iones heterovalentes se induce por causas distintas de la simple dilución magnética. El dopaje con iones divalentes (que mantienen la neutralidad de carga en la red de tenorita sin necesidad de otro tipo de defectos secundarios) resulta menos disruptivo que la impurificación con iones heterovalentes.

## 5.5 Conclusiones

En este capítulo hemos introducido distintos tipos de defectos en la matriz de tenorita. Hemos comparado las curvas de magnetización en función de la temperatura del óxido cúprico puro en buen estado de cristalinidad y luego de introducir defectos estructurales en forma controlada. Observamos que el material nanoestructurado obtenido muestra una magnetización mucho mayor que el material original, haciéndose este aumento más notable conforme el tamaño de partícula disminuye y la deformación media (y con ella el número de defectos y el desorden estructural) se incrementa. El origen de ese incremento supera las predicciones del modelo de Néel. La dependencia térmica característica del óxido cúprico es reemplazada por un máximo ancho en torno a  $T_N$ , y un comportamiento decreciente para  $T > T_N$ , como consecuencia de la interrupción de acoplamientos magnéticos causada por los defectos estructurales.

También logramos incluir impurezas de Fe en la matriz de tenorita por dos métodos muy

distintos. Mediante moliendas mecánicas prolongadas de CuO y  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obtuvimos una solución sólida de Cu<sub>0.995</sub>Fe<sub>0.005</sub>O, en la cual el hierro actúa como una sonda del comportamiento magnético de la tenorita. Recocidos térmicos acumulativos provocan el crecimiento de las partículas nanométricas que habían resultado de la molienda, y la disminución de las tensiones. Luego del tratamiento a 800 K, el campo hiperfino medido a 4.2 K es de 426 kOe, que corresponde al Fe en estado de oxidación +3. El valor reducido en el campo podría indicar fluctuaciones de campo cero que caracterizan la baja dimensionalidad del sistema de espines en el CuO, o efectos de covalencia. Para recocidos posteriores, los átomos de hierro precipitan contribuyendo al crecimiento de la población de la hematita y comenzando a formar espinela.

Recurriendo a métodos químicos realizamos dopajes con Fe<sup>3+</sup> y Zn<sup>2+</sup>. Los resultados basados en estas muestras sugieren que los iones trivalentes de hierro están menos ligados al sistema magnético de la matriz que lo aloja que los iones de Fe con la misma valencia que los cationes de la matriz; a través del parámetro  $z$ , que es una medida de esa correlación, determinamos que la sonda hiperfina trivalente experimenta interacciones magnéticas con la red de espines de la tenorita seis veces menores que su contrapartida divalente. A la vez, por comparación con los resultados publicados en otros trabajos, encontramos que los dopajes homovalentes parecen perturbar el magnetismo de la tenorita en mucho menor medida que los iones heterovalentes. Éstos últimos inducen la formación de nuevos defectos para retener la neutralidad de carga en el óxido, lo que posiblemente explique su mayor poder disruptivo.

Quedan aún muchas posibilidades no explotadas para investigar el magnetismo del CuO y de sistemas basados en CuO nanoestructurado. En estos últimos sería deseable comparar nuestros resultados con un sistema de nanopartículas de CuO preparado por una vía –por ejemplo, por métodos químicos– que asegure una relativa homogeneidad en el sistema y permita descartar una contribución significativa de contaminación en las muestras. En cuanto al CuO másico, el método de dopaje de la tenorita por coprecipitación puede ensayarse con otros iones, como el Na<sup>1+</sup>, el Ni<sup>2+</sup>, el Ga<sup>3+</sup>, para los que todavía no se ha probado esta ruta. De esta manera se podría profundizar en el conocimiento del magnetismo de este sistema a través de la influencia en el mismo del dopaje con impurezas de distinto espín y valencia, y concentración variable.

Una propuesta interesante es también proseguir el estudio de este material mediante las posibilidades que brinda tener una sonda hiperfina en el sistema. Esta idea comprende la exploración del comportamiento magnético en campos aplicados mayores (estudiar el comportamiento relajante y la transición de *spin flop*, o profundizar en alguno de los fenómenos estudiados en la Ref. [118] vinculados a la posibilidad de estados semidesordenados en este sistema) y otras temperaturas.

# Capítulo 6

## Conclusiones Generales

Como fuera ya mencionado en la Introducción, el comportamiento magnético de los sistemas de partículas antiferromagnéticas no se ha investigado aún con la profundidad con que se ha avanzado en los sistemas ferri o ferromagnéticos. Esta tendencia se ha comenzado a revertir en los últimos años, debido a las posibilidades que ofrecen estos sistemas para estudiar fenómenos como la interacción entre partículas a través de su interface, los mecanismos que llevan a cambiar drásticamente la magnetización de un material cuando se restringe su microestructura al orden de los nanómetros, y la inversión de la magnetización a través de la barrera de energía de anisotropía por efecto túnel. Con el objeto de profundizar en el conocimiento del magnetismo de estos sistemas hemos estudiado en este trabajo las propiedades de sistemas obtenidos por molienda mecánica de mezclas de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CuO. A diferencia de otros estudios encontrados en la bibliografía, no nos hemos restringido solamente a una concentración o a un rango de concentraciones limitado donde se varían las condiciones de molienda, sino que al barrer todo el rango de concentraciones de hierro y cobre hemos podido avanzar sobre cuestiones abiertas que comprenden tanto la física de las nanoestructuras –por ejemplo, las propiedades del sistema cuando los nanocristales de un óxido están disueltos en una matriz con comportamiento magnético muy distinto– como a profundizar en el conocimiento del sistema Cu-Fe-O.

Tanto el rol de las superficies en las propiedades magnéticas de los materiales nanoestructurados como las interacciones magnéticas interparticulares son temas controvertidos en nuestros días. Los problemas estriban en el primer caso en la dependencia crítica con la química a nivel atómico y en la estructura singular del sistema de espines en las superficies, mientras que en el segundo se originan en la gran complejidad de los sistemas magnéticos nanoestructurados reales. Un sistema de baja magnetización, como la hematita, permite estudiar la interacción entre partículas mediada por las interfaces en ausencia de las interacciones dipolares, que suelen ser las dominantes en sistemas ferromagnéticos.

Nosotros hemos caracterizado mediante microscopía electrónica y difracción de rayos x el material obtenido tras la molienda de mezclas ricas en hematita. Determinamos que las propiedades magnéticas de los nanocristales de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de  $\approx 14$  nm densamente empaquetados se encuentran dominadas por las interacciones entre partículas, que son mediadas –a través del intercambio o superintercambio– por los espines de los iones ubicados en los bordes de grano. La importancia de esta interacción de corto alcance entre partículas fue controlada variando la distancia media entre partículas, al dispersar al sistema en un diluyente no magnético. Obtuvimos luego de esta separación espectros Mössbauer y curvas de magnetización características de sistemas no interactuantes.

Los modelos capaces de realizar predicciones sobre la desviación del comportamiento de un sistema interactuante respecto de un agregado de partículas aisladas no coinciden aun en el sentido en que cambiaría la temperatura que caracteriza al bloqueo en presencia de correlaciones.

En este trabajo hemos podido encontrar experimentalmente que la interacción se traduce en un incremento en la barrera efectiva de anisotropía que separa las direcciones equivalentes de fácil magnetización de un cristalito, lo que lleva a un aumento de las temperaturas de bloqueo asociadas a cada técnica. Los resultados de este estudio (desarrollados en el Capítulo 3) contribuyen a mostrar la importancia del tipo de interacciones mediadas por los bordes de los granos, y caracterizar en forma cualitativa su efecto sobre las curvas de magnetización en función de la temperatura y en los espectros Mössbauer en los sistemas antiferromagnéticos nanocristalinos.

Las interacciones magnéticas entre momentos magnéticos pueden no solamente alterar la dinámica del sistema de partículas aisladas, sino cambiarla completamente. Existe actualmente un cierto consenso en cuanto a que los sistemas de partículas fuertemente correlacionadas podrían sufrir una transición a baja temperatura hacia un estado cooperativo con propiedades magnéticas vítreas. Un abundante número de trabajos experimentales recientes discuten sobre la posibilidad de que el sistema bajo estudio haya alcanzado este estado, e intentan determinar la naturaleza de la transición. Sin embargo, debido a la ruptura de la simetría en los bordes de grano, a la anisotropía de superficie y al desorden de espines superficial aun una partícula aislada puede presentar características magnéticas vítreas. Los fenómenos inter e intraparticulares no son fácilmente distinguibles en forma experimental, y pueden darse en forma combinada.

Nosotros obtuvimos para rangos intermedios de concentraciones un sistema nanocristalino mucho más complejo que en el caso de la hematita pura en el que, además de las dos fases antiferromagnéticas iniciales en estrecho contacto, aparece en una proporción considerable una fase con la estructura de la espinela en los estadios iniciales de su formación como resultado de una reacción mecanoquímica. La longitud característica del orden estructural en esta última es de  $\approx 15 \text{ \AA}$ . El marcado desorden estructural hace que la magnetización de estas muestras aparezca reducida a un 20 % del valor esperado para las espinelas. No obstante, el valor de su magnetización es un orden de magnitud mayor que la encontrada para las moliendas de las mezclas ubicadas en los extremos de concentración.

Complicando aún más las propiedades magnéticas de este sistema en que coexisten nanocristales de fases antiferromagnéticas y ferrimagnéticas y una importante fracción de material en bordes de grano, sus curvas de magnetización en función de la temperatura presentan signos evidentes de que el bloqueo de los momentos magnéticos se encuentra influenciado por fuertes interacciones. Distintas técnicas sugieren (desde un punto de vista local y másico, y barriendo tiempos de medida característicos que abarcan diez órdenes de magnitud) que la concentración particular correspondiente a  $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3$  muestra –en forma adicional a ese bloqueo gradual– un congelamiento comparativamente homogéneo de los momentos magnéticos hacia un estado de baja magnetización con propiedades vítreas para temperaturas menores a  $\approx 60 \text{ K}$ . Por debajo de esa temperatura los ciclos de histéresis tomados luego de un enfriado sin campo aplicado permanecen abiertos, y la curva virgen yace por fuera del lazo (debajo de la curva remagnetizante) hasta los mayores campos aplicados (50 kOe). En forma más general, verificamos que el estado alcanzado a baja temperatura tiene una característica muy particular; el módulo de la magnetización obtenida para un campo dado aumenta si el sistema ya ha experimentado en su historia a la misma temperatura campos de mayor módulo. Siguiendo las sugerencias de otros trabajos, hemos intentado relacionar este comportamiento (además de con fenómenos cooperativos vinculados a las partículas correlacionadas por las interacciones) con el estado magnético de los espines en los bordes de grano. El lazo de histéresis obtenido después de que se ha enfriado el sistema con un campo aplicado de 50 kOe sugiere la existencia de un campo de intercambio finito ( $H_E \approx 260 \text{ kOe}$ ), incentivando a proseguir las investigaciones en este sistema. Este estudio, desenvuelto en el Capítulo 4, aporta al conocimiento de las propiedades de los sistemas nanoestructurados fuertemente interactuantes en los que se establece un estado colectivo de momentos magnéticos. Realizamos la descripción de los fenómenos en términos de

lo que es generalmente aceptado y conocido para los sistemas magnéticos vítreos usuales.

En el último capítulo describimos los estudios hechos para el rango correspondiente a concentraciones ricas en CuO, complementando los estudios efectuados sobre muestras molidas con otros hechos sobre muestras sometidas a tratamientos de calcinados a altas temperaturas y con muestras obtenidas por métodos químicos nuevos. La óptica se centra en el magnetismo del óxido cúprico y las propiedades magnéticas de este material cuando se introducen en su estructura distintos tipos de defectos. Este es un tópico cuya vigencia estriba en el gran número de contradicciones en los resultados experimentales –o en su interpretación– vinculados a este compuesto.

Observamos que el material nanoestructurado obtenido tras la molienda de CuO puro muestra una magnetización mucho mayor que el material original; el origen de ese incremento supera las predicciones del modelo de Néel. Además, la dependencia térmica característica del óxido cúprico se ve reemplazada por un máximo ancho en torno a  $T_N$ , y un comportamiento decreciente para  $T > T_N$ , como consecuencia de la ruptura de acoplamientos magnéticos causada por los defectos estructurales. También logramos incluir impurezas de Fe en la matriz de tenorita por dos métodos muy distintos. Como fue evidenciado mediante medidas hiperfinas a baja temperatura (de hasta 1.2 K) y con campos externos aplicados (de hasta 60 kOe), las moliendas mecánicas prolongadas de CuO y  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, llevaron a la formación de una solución sólida de Cu<sub>0.995</sub>Fe<sub>0.005</sub>O, en la cual el hierro actúa como una sonda del comportamiento magnético de la tenorita.

Luego del tratamiento a 800 K, el campo hiperfino medido a 4.2 K es de 426 kOe, que corresponde al Fe en estado de oxidación +3. El valor reducido en el campo se podría originar en fluctuaciones cuánticas del campo debido a la baja dimensionalidad del sistema de espines en el CuO, o en efectos de covalencia. Un logro importante fue la posibilidad de realizar dopajes con Fe<sup>3+</sup> y Zn<sup>2+</sup> recurriendo a métodos químicos. Los resultados basados en estas muestras sugieren que los iones trivalentes de hierro están menos ligados al sistema magnético de la matriz que lo aloja que los iones de Fe con la misma valencia que los cationes de la matriz. En efecto, a través del parámetro  $z$ , que es una medida de esa correlación, determinamos que la sonda hiperfina trivalente experimenta interacciones magnéticas con la red de espines de la tenorita seis veces menores que su contrapartida divalente. A la vez, por comparación con los resultados publicados en otros trabajos, encontramos que los dopajes homovalentes parecen perturbar el magnetismo de la tenorita en mucho menor medida que los iones heterovalentes.

Un resultado que no hemos destacado lo suficiente en el transcurso de cada uno de los capítulos se refiere a la versatilidad de la molienda mecánica como herramienta para la preparación de muestras. En función de la concentración con el tiempo de molienda fijo en 10 hs hemos obtenido: a) nanocristales de los óxidos de partida en estrecho contacto a través de sus bordes de grano para las moliendas de óxidos puros; b) una solución sólida metaestable en la que el CuO disuelve pequeñas cantidades de Fe<sup>3+</sup> (acompañada de cristales relativamente grandes del material con mayor dureza mecánica, la hematita) para concentraciones chicas de Fe; y c) el comienzo de una reacción mecanoquímica de los óxidos de partida, marcada por la presencia de una fracción de material sin orden estructural y la formación de pequeñísimos cristales ( $\approx 15$  Å) de espinela de cobre CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> acompañando a los óxidos de partida. Estos resultados resaltan la capacidad de esta técnica de preparación de muestras para obtener nanoestructuras –que mediante un método de separación conveniente (como el ensayado en el Capítulo 3) pueden ser llevados a sistemas de partículas pequeñas en el que el contacto magnético entre las mismas sea reducido, a soluciones sólidas metaestables que son muy difíciles de obtener por otros medios, a la amorfización parcial del material, y reacciones mecanoquímicas a una temperatura nominal de 300 K.

Numerosas cuestiones permanecen abiertas para la investigación futura en estos sistemas.

En tal sentido, el estudio experimental del Capítulo 4 constituye solamente un primer acercamiento a algunos de los fenómenos presentes en este sistema complejo. Creemos que una investigación más profunda deberá necesariamente acompañarse de una mejor caracterización estructural y microestructural de un conjunto de muestras con concentraciones de partida cercanas a la estequiometría  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ . Un estudio completo debería avanzar sobre una sistemática tanto en los tratamientos de las muestras (moliendas, dispersiones como las realizadas en el Capítulo 3 y posiblemente recocidos) como en las medidas. De esta manera se podría intentar aislar la dependencia con la composición, con el tamaño de los granos, con el contacto de las partículas, con el desorden estructural y magnético y con las fases presentes de los fenómenos descritos en el Capítulo 4.

Ya fue destacada la necesidad de confirmar la existencia de anisotropía de intercambio en este sistema. Asimismo, se debería avanzar sobre la caracterización de las muestras por técnicas hiperfinas a temperaturas cercanas a la del He líquido –de modo de investigar la señal correspondiente a espinela en estadios iniciales de formación– y estudiar los espectros con campo aplicado por encima y por debajo de la temperatura del congelamiento colectivo de momentos magnéticos.

En cuanto a los estudios centrados en el  $\text{CuO}$ , volveremos a mencionar la posibilidad de utilizar el dopaje por medios químicos para investigar el efecto de otras impurezas en el magnetismo de este monóxido. A la vez, sería posible utilizar la sonda hiperfina que hemos conseguido introducir (por uno u otro método) para estudiar, por ejemplo, la transición de *spin flop* en el óxido cúprico con espectroscopía Mössbauer.

# Apéndice A

## Magnetismo y materiales nanoestructurados magnéticos

### A.1 Sistemas magnéticos ordenados

Decimos que un material se encuentra magnéticamente ordenado cuando por debajo de una cierta temperatura su sistema de espines 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, dada por la 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.

La orientación relativa entre los espines y la magnitud del acoplamiento entre los iones magnéticos viene determinada por la energía de intercambio

$$E_{\text{int}} = -2 \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (\text{A.1})$$

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 (A.1) puede aproximarse limitando la sumatoria a vecinos próximos según ejes perpendiculares. Para el caso de un material magnético ortorrómbico se tendría:

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

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

La anisotropía magnetocristalina se relaciona 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. En una sección siguiente detallaremos los posibles orígenes del apartamiento de esta dependencia angular. A través de la minimización de la energía de anisotropía queda determinada la dirección de los ejes ferro-ferri o antiferromagnéticos, conocida con el nombre de eje de fácil magnetización.

Existe otro factor importante en el proceso de ordenamiento magnético, referido a la dimensionalidad magnética; esto es, a las magnitudes relativas de las interacciones de intercambio  $J$  según las diferentes direcciones dentro del sólido. En las Tablas A.1 y A.2 se resumen los diferentes casos de dimensionalidad y anisotropías magnéticas que pueden presentarse en el

Tabla A.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 A.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

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 en este caso promedio estadístico).  $\langle \mathbf{S} \rangle$  disminuye a medida que aumenta T y se hace cero a la temperatura de ordenamiento  $T_{\text{ord}}$  ( $T_C$ ,  $T_N$ , temperatura de Curie o Néel, según se trate de un ferro o antiferromagneto, respectivamente).

La magnetización de la fase ordenada (magnetización por subred para un antiferromagneto) está dada por

$$\mathbf{M} = g_e \mu_B N \langle \mathbf{S} \rangle \quad (\text{A.3})$$

donde N es el número de iones magnéticos por unidad de volumen,  $g_e$  es el factor giro-magnético electrónico y  $\mu_B$  el magnetón de Bohr. Como en todos los compuestos medidos en esta Tesis el Fe se encuentra en el estado electrónico  $3d^6$ , la distribución esférica de carga implica que las contribuciones orbitales y dipolares al campo magnético hiperfino  $B_{\text{hf}}$  se anulen. Por lo tanto, el  $B_{\text{hf}}$  que se mide por EM proviene del término de contacto, por lo que  $B_{\text{hf}} \propto \langle \mathbf{S} \rangle$ . 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  $T > T_{\text{ord}}$ , el sistema se encuentra en su estado paramagnético, es decir  $\langle \mathbf{S} \rangle = 0$ . Desde el punto de vista de la EM, el núcleo de la sonda hiperfina no sensa ningún  $B_{\text{hf}}$  porque el tiempo de relajación de los espines  $\tau$  es menor al tiempo característico de la medida  $\tau_m$ . Para la EM  $\tau_m$  se toma como el tiempo de precesión de Larmor en un campo  $B_{\text{hf}}$ , el cual está dado por  $\tau_m = \hbar / g_N \mu_N I B_{\text{hf}}$ , donde I es el espín nuclear. De manera tal que para un núcleo de  $^{57}\text{Fe}$  en un campo hiperfino de 500 kOe,  $\tau_m \approx 10^{-8}$  s. Para  $T < T_{\text{ord}}$  el sistema presenta una magnetización espontánea que alcanza su valor de saturación a medida que se aproxima a  $T = 0$  K.

A la temperatura de cero absoluto, las fluctuaciones de punto cero que 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 [101].

## A.2 Magnetismo de pequeñas partículas

Los experimentos usuales en materiales nanoestructurados comprenden grandes conjuntos de partículas, implicando distinto tipo de dificultades. En primer lugar, la deconvolución de la distribución de la ancha barrera de energía de anisotropía (que puede no tener una relación simple con la distribución de tamaños<sup>1</sup>). En segundo lugar, el acceso a las propiedades individuales de las partículas requiere que las interacciones interparticulares sean despreciables. Debido al largo alcance de la interacción dipolar y a la imposibilidad de dispersar a las partículas hasta límites deseables –ya que se requieren señales medibles en los sistemas de detección a utilizar (incluyendo los más sensibles, como el magnetómetro SQUID)– los sistemas macroscópicos usuales de nanopartículas pueden comprender interacciones dipolares en el orden de 1-10 K o más. De esta manera, la temperatura de bloqueo observada en las distintas técnicas surge de una compleja combinación de efectos individuales y colectivos, que no pueden ser fácilmente desacoplados. Por último, los efectos superficiales en los materiales nanocristalinos son de gran importancia, puesto que dominan las propiedades magnéticas cuando decrece el tamaño de la partícula. Esto puede entenderse si evaluamos que en una partícula de 4 nm,  $\approx 50\%$  de los átomos se encuentra en su superficie. Estos átomos se sitúan en entornos particulares, con constantes de intercambio, tipo y números de vecinos distintos a los átomos en el interior de los granos. Además, la ruptura de simetría en la superficie lleva a una anisotropía superficial que puede ser un factor de competencia adicional a las interacciones de intercambio.

Los efectos de tamaño finito que dominan las propiedades magnéticas de los sistemas nanoestructurados son de interés tecnológico creciente, por su relevancia en la estabilidad de la información guardada en forma de partículas magnetizadas. Los conceptos básicos de la grabación magnética fueron introducidos más de sesenta años atrás, y el uso de partículas magnéticas (maghemita y magnetita, dos óxidos antiferromagnéticos de Fe) como medios de grabación data de esa misma época. Éstas componen actualmente los discos rígidos, discos transportables y cintas grabables. Esta industria tiende a mayores densidades de información, lo que precisa el uso de partículas más pequeñas en los medios de grabación, requiriendo un entendimiento básico de los efectos de tamaño finito, incluyendo interacciones entre partículas, que comienzan a ser importantes cuando la densidad de las mismas crece. Por otra parte, los efectos de superficie e interface, como el desorden superficial de espines, tienen relevancia en el nuevo campo de la magnetronica (válvulas de espín, transistores de espín, etc.)

### A.2.1 Anisotropía Magnética

Para pequeñas partículas de un dado material ordenado magnéticamente existe un tamaño crítico por debajo del cual la partícula consiste de un solo dominio, aún en campos magnéticos externos nulos. Esto se debe a que, por debajo de ese tamaño característico, la ganancia en energía magnetostática que surge de la división en dominios magnéticos no llega a compensar

---

<sup>1</sup>Esto es cierto aún para conjuntos de partículas aisladas, por la posible dependencia de la constante de anisotropía con el volumen o superficie de las partículas

las pérdidas en energía de intercambio y de anisotropía magnética. Este tamaño es del orden del ancho de las paredes de dominio, que para materiales magnéticos típicos es del orden de las decenas de nanómetros. Lo que discutiremos a continuación son una serie de conceptos válidos para sistemas de partículas monodominio.

Dentro de cada partícula monodominio, la interacción de intercambio lleva a un acoplamiento entre espines en el que la orientación *relativa* de los mismos (ferromagnética, antiferromagnética, ferrimagnética u ordenes más complejos) queda determinada. No obstante, de no mediar otro tipo de interacciones que las de intercambio, la orientación relativa del sistema de espines completo podría rotarse en el espacio de forma coherente, sin cambiar la energía total del sistema. Las llamadas *direcciones de fácil magnetización* de un sistema magnético real se definen como las direcciones de menor energía del sistema, separadas por *barreras de anisotropía*. El origen de la anisotropía y la magnitud de las barreras energéticas es diverso. Las enumeramos dando una breve descripción en lo que sigue.

La *anisotropía magnetocristalina* encuentra su origen en la interacción espín-órbita, que tiende a acoplar el espín electrónico con su momento orbital. Este último interactúa electrostáticamente con las cargas que conforman la red cristalina, llevando de esta manera al espacio de espines información sobre la estructura cristalina del material. De esta manera, pueden utilizarse consideraciones de simetría para deducir la expresión que representa a esta anisotropía.

La forma de una partícula con magnetización elevada es la que determina la distribución de campo e inducción magnética en el espacio en torno a ella. La energía magnetostática asociada a la forma de una partícula monodominio (a través de su factor demagnetizante) es la responsable de la *anisotropía de forma*, que puede ser dominante en sistemas ferro o ferrimagnéticos.

La *anisotropía de interacción* también precisa ser considerada en sistemas ferro o ferrimagnéticos, cuando la separación entre las partículas no ha sido controlada de modo que la interacción dipolar entre las partículas sea despreciable frente a las otras energías en juego. Como la energía de un momento dipolar magnético en el campo generado por un dipolo vecino depende de su orientación relativa a aquel y del radio vector que los une, dando lugar a este tipo de anisotropía.

La interacción espín órbita es también la responsable de que un material experimente una deformación en una dirección determinada cuando la magnetización del sistema adopta esa dirección (*magnetostricción*). La deformación que tiene lugar no es independiente de la orientación de la magnetización, siendo ésta es la fuente de la *anisotropía elástica* de un material.

En el caso de materiales antiferromagnéticos, como los principalmente estudiados en este trabajo, la energía magnetostática se encuentra fuertemente reducida respecto de los cristallitos ferromagnéticos, debido a la pequeñez de la magnetización. Lo mismo ocurre en cuanto a la anisotropía de interacción dipolar, que puede generalmente despreciarse. Tenemos entonces que los tipos principales de anisotropía en los sistemas con magnetización reducida son la magnetocristalina y la anisotropía de superficie. Ésta última puede ser de importancia especialmente cuando el momento no compensado proviene de la superficie.

## A.2.2 Superparamagnetismo

El efecto de tamaño finito más obvio y estudiado en magnetismo es el *superparamagnetismo*. El principio básico es que la anisotropía magnética, que tiende a mantener a una partícula magnetizada en una dirección particular, es generalmente proporcional al volumen del monodominio. Se sigue que, a una cierta temperatura, hay un tamaño por debajo del cual las excitaciones térmicas son suficientes como para rotar al momento magnético de la partícula y por tanto desmagnetizando a un sistema de tales individuos. Como fuertes interacciones de

intercambio mantienen acoplados a los espines atómicos que contribuyen al momento magnético de la partícula, su rotación frente a las excitaciones térmicas se da con cierta coherencia, en un fenómeno similar a un paramagnetismo para el momento magnético de una partícula. Debido a esta analogía y al generalmente mayor –en varios ordenes de magnitud– valor de momento magnético en juego, es que el fenómeno es conocido como *superparamagnetismo* [128].

A pesar de que se trata de un efecto conocido, se lo entiende sólo a un nivel fenomenológico. El mecanismo por el cual las excitaciones térmicas como fonones se acoplan a la magnetización de la partícula, el modo en que los espines individuales se acoplan durante la inversión del momento magnético y la influencia de los detalles microestructurales son algunas de las cuestiones aún abiertas [49]

En la suposición de una simetría de tipo uniaxial (generalmente razonable para partículas nanométricas, debido a la contribución dominante de la anisotropía de forma o de superficie), la barrera de energía que separa los mínimos correspondientes a los ejes de fácil magnetización puede modelarse como función del ángulo  $\theta$  entre el eje fácil y el momento magnético  $\mu$  por

$$E_K = KV\text{sen}^2\theta - H\mu\text{cos}\theta \quad (\text{A.4})$$

donde  $K$  es la energía de anisotropía por unidad de volumen (conocida como constante de anisotropía),  $V$  es el volumen de la partículas y  $H$  es un campo externo a lo largo del eje de simetría. El campo aplicado rompe la simetría entre los dos sentidos asociados al eje de fácil magnetización, disminuyendo el valor de la barrera que el momento magnético debe atravesar en uno de los sentidos. De hecho, para  $2K/M\leq qH$  la barrera (y por tanto, uno de los mínimos en la energía) desaparece.

El tiempo de relajación superparamagnético  $\tau$  (definido como el tiempo característico de decaimiento de la magnetización remanente, o como la inversa del ritmo en que se atraviesa la barrera energética asociada a la energía A.4) para la región  $KV \geq k_B T$  resulta ser de la forma

$$\tau_{\pm} = M\pi^{1/2}/(K\gamma_0)\alpha^{-1/2}(1-h^2)^{-1}(1\pm h)^{-1}\exp(\alpha(1\pm h)^2) \quad (\text{A.5})$$

donde  $h = HM/2K$  es el campo reducido,  $\alpha = KV/k_B T$ ,  $\gamma_0$  es el factor giromagnético, y los signo + y - notan los distintos tiempos asociados a la relajación en que se abandona el mínimo de energía más bajo y el más alto, respectivamente. Para campo aplicado nulo, la ecuación se reduce a

$$\tau = \tau_0 \exp(KV/k_B T) \quad (\text{A.6})$$

$\tau_0$ , es el *tiempo entre intentos*, y corresponde a la inversa de la frecuencia del momento magnético de la partícula aislada dentro del pozo de energía de anisotropía. Este prefactor depende del valor de la magnetización  $M$ , y es del orden de  $10^{-10}$  s para ferromagnetos y  $10^{-12}$  s para antiferromagnetos [129]. Las hipótesis básicas del modelo dentro del cual se deducen estas expresiones (la rotación coherente de todos los espines en la partícula y una única barrera en la simetría uniaxial) no son condiciones estrictas [3], por lo que las expresiones para el tiempo de relajación permanecen válidas, al menos en primer orden de aproximación, aún si existen mínimos secundarios.

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 (A.5) cuando  $\tau \approx 10-10^2$  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 superparamagnética. 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.

### A.2.3 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 percibe 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,

$$B_{obs} = B_{hf}^{total} \langle \cos \theta \rangle \quad (A.7)$$

donde  $B_{hf}^{total}$  es el campo hiperfino total (en ausencia de fluctuaciones), y el valor medio del  $\cos \theta$  está dado por [90]

$$\langle \cos \theta \rangle = \int_0^{\pi/2} \cos \theta p(\theta) d\theta \quad (A.8)$$

donde  $p(\theta)$  es la probabilidad normalizada de que el vector de magnetización forme un ángulo entre  $\theta$  y  $\theta + d(\theta)$  con la dirección  $\theta = 0$ ,

$$p(\theta)d\theta = \frac{\exp\{E_K/k_B T\} \text{sen} \theta d\theta}{\int_0^{\pi/2} \exp\{-E_K/k_B T\} \text{sen} \theta d\theta} \quad (A.9)$$

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

$$B_{obs} = B_{hf}^{total} \left[ 1 - \left( \frac{k_B T}{2KV} \right) \right] \quad (A.10)$$

El efecto de las excitaciones colectivas es, entonces, el de reducir el campo entre un 5 y un 15 % respecto de  $B_{hf}^{total}$ . Una distribución en el tamaño de las partículas implicará una distribución de campos magnéticos hiperfinos dados por la relación (A.10).

# Apéndice B

## Los óxidos de metales de transición

### B.1 Propiedades generales

#### B.1.1 Aspectos químicos

Con la excepción de los gases nobles más livianos, el oxígeno forma al menos un compuesto binario con cada uno de los elementos. Entre ellos, los metales alcalinos y las tierras raras, tanto como los metales de transición, tienden a formar óxidos de carácter iónico.

Casi todos los óxidos de metales de transición, en condiciones normales de temperatura y presión, son sólidos. Una característica notable de este grupo es el enorme rango de propiedades físicas que muestran sus compuestos. Muchos de ellos muestran el fenómeno de falta de estequiometría, en el que los elementos no aparecen en proporciones enteras simples. En particular, el contenido de O es fácilmente incrementado o disminuído durante el curso de la síntesis de los materiales. La variación en la estequiometría es una de las responsables de la complejidad en las propiedades de los óxidos.

Un modelo estrictamente iónico no suele ser una teoría seria de la estructura de un óxido. Es, sin embargo, un esquema útil sobre el que razonar muchas de las estructuras y propiedades de los sólidos. Será sobre el lenguaje establecido por este modelo que nos apoyamos a lo largo de esta Tesis.

Dentro de este esquema, el concepto de *estado de oxidación* es pensado como la carga formal del ión. *A priori*, no es evidente que la distinción nominal de dos estados de oxidación de un mismo elemento ( $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , por ejemplo) tenga sentido. No obstante, a pesar de las limitaciones severas que implica este concepto, los diferentes estados de oxidación de un elemento reportan generalmente propiedades electrónicas y estructurales característicamente distintas. De este modo, es una herramienta útil al interpretar la estructura electrónica de los óxidos de metales de transición.

El modelo iónico sugiere que las propiedades electrónicas de un sólido deberían relacionarse con la configuración electrónica de los iones formales que lo constituyen. Ya que las configuraciones relevantes son las  $d^n$ , los valores de  $n$  son determinantes en cuanto a las características de un sistema, aún en los casos en el que el modelo iónico no se justifica. De esta manera, todos los óxidos  $d^0$  son aisladores diamagnéticos, y los electrones adicionales en los materiales en los que  $0 < n < 10$  son los que dan cuenta de la variedad de propiedades electrónicas y magnéticas.

Otro concepto esencial es el de número de electrones desapareados. Para iones  $d^n$  libres, éste es el máximo posible de acuerdo a la primera regla de Hund. En general, los metales de transición  $3d$  (que son los que estudiamos a lo largo de este trabajo) al conformar los óxidos muestran el mismo número de electrones desapareados que en el ion libre para el mismo valor de  $n$ . Esta configuración es llamada *de alto espín*.

## B.1.2 Estructura

La forma más directa de interpretar las estructuras cristalinas de los óxidos de metales es en términos de los requerimientos geométricos de los átomos metálicos. Los óxidos de metales de transición son predominantemente iónicos en sus características estructurales; las distancias más cortas se dan entre metal y O, y es esta ligadura la que hace estable a la estructura. El factor geométrico más significativo es entonces la forma en que el átomo metálico se rodea de O. Diferentes aspectos de este factor son las *longitudes de ligadura* y el *número y geometría de coordinación*. En la versión más extrema del modelo iónico (en la que los iones son vistos como esferas duras) el número de coordinación se relaciona con los tamaños relativos de aniones y cationes por consideraciones geométricas simples. Dentro de este marco simple puede entenderse que las estructuras básicas de los óxidos puedan ser descritas como empaquetamientos compactos cúbicos o hexagonales de  $O^{2-}$  (que tienen un gran radio iónico) con sitios octahédricos o tetrahédricos de esta red ocupados por los iones metálicos. Este modelo predice cambios estructurales como función del tamaño del catión, pero cuantitativamente equivocados aún para los compuestos de mayor ionicidad. El radio iónico tiene una importante dependencia en la coordinación, lo que puede entenderse abandonando la idea de esferas duras y entendiendo los radios iónicos como resultantes de un balance entre fuerzas atractivas y repulsivas.

Además de las geometrías regulares con simetrías tetrahédricas, octahédricas, o de mayor simetría (que son las esperadas para fuerzas sin carácter direccional) existen coordinaciones menos regulares en casos específicos. Una de ellas consiste en la elongación de dos ligaduras opuestas, que reduce la simetría octahédrica a tetragonal. Se encuentra generalmente en las configuraciones  $d^4$  de alto espín y  $d^9$  (como el  $Cu^{2+}$ ), y se atribuyen a efectos de tipo Jahn-Teller.

La falta de estequiometría implica algún apartamiento del arreglo regular perfecto que constituye un cristal. Consideraciones termodinámicas elementales muestran que todo cristal real debe tener asociados defectos puntuales; no obstante, la concentración de éstos en los óxidos puede ser muy grande, con importantes consecuencias en sus propiedades físicas. Los compuestos binarios mantienen la estequiometría combinando en forma balanceada vacancias e intersticiales. La falta de estequiometría puede surgir del desbalance de éstos, en el que los defectos de un tipo predominan. El modelo de defectos puntuales simples es solamente adecuado para describir pequeños apartamientos de la estequiometría perfecta. Estos defectos interactúan fuertemente entre sí a través de fuerzas de Coulomb de largo alcance, debido a su naturaleza cargada, y por medio de fuerzas elásticas causadas por las distorsiones en la red que ellos mismos provocan. Estas fuerzas provocan la aglomeración y el ordenamiento de defectos en arreglos de mayor o menor complejidad.

## B.2 Tenorita (CuO)

### B.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 [12]. Su densidad es de 6.4 g/cm<sup>3</sup> y su punto de fusión se encuentra a 1603 K. Presenta una estructura cristalina monoclinica con 4 moléculas CuO por celda unidad [130] y pertenece al grupo espacial C2/C (N ° 15). Sus parámetros de red, volumen V y posiciones atómicas a temperatura ambiente son:

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

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

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

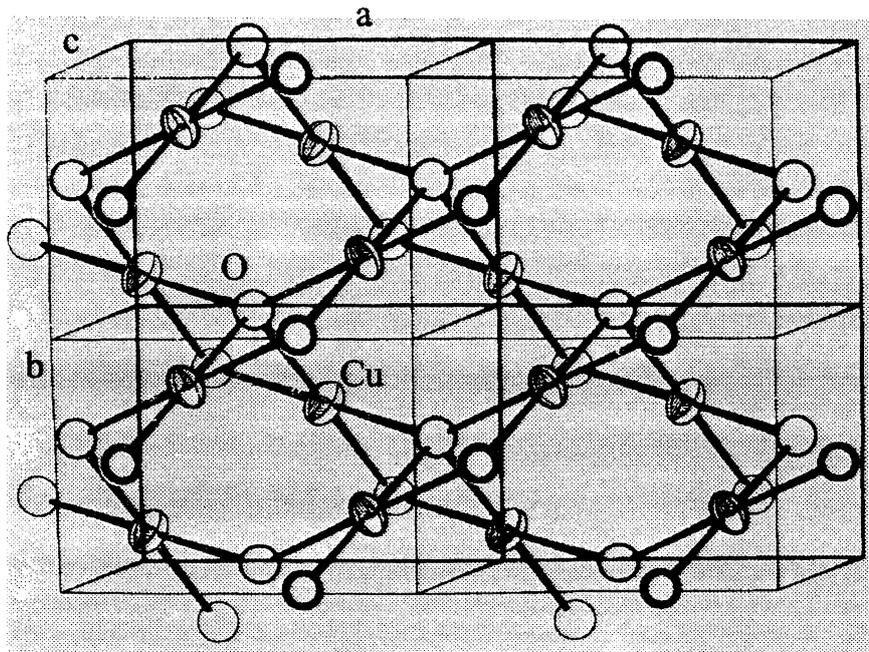


Figura B.1: Cuatro celdas unidad del CuO consecutivas. La vista en perspectiva muestra las cadenas de paralelogramos de coordinación conformados por cuatro O, y la forma en que éstos se ligan entre sí.

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

con  $y = 0.4184$

El enlace Cu–O es fundamentalmente covalente, y en el compuesto no se encuentran enlaces intermetálicos [11]. Cada oxígeno está rodeado por cuatro cobres que forman un tetraedro distorsionado (Fig.B.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. B.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 [109, 21, 108, 25, 12], mientras que otros señalan que es deficiente metálico [107, 24].

## B.2.2 Propiedades magnéticas

El ion magnético es el  $\text{Cu}^{2+}$  ( $3d^9$ ), 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  $1/2$  ( $\approx 1 \mu_B$ ) [17, 18].

Sufre una transición de fase magnética de segundo orden desde un estado paramagnético

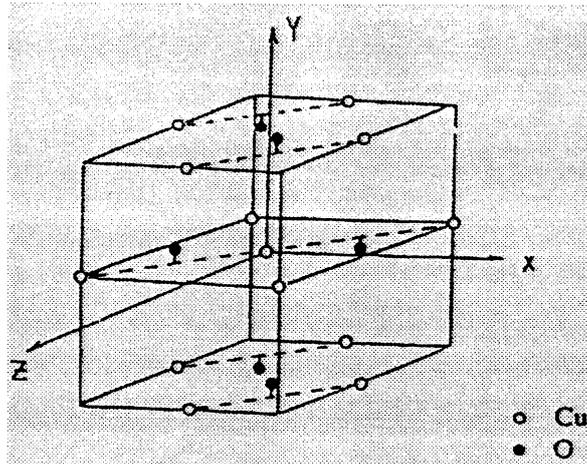


Figura B.2: Otra vista de la celda unidad del CuO, que resalta los posibles caminos de superintercambio que darían su carácter de baja dimensionalidad magnética. El origen de coordenadas se ubicó sobre un ion de Cu, en el centro de la celda.

a un estado antiferromagnético incommensurado (IC), a la temperatura de Néel  $T_{N1} \approx 230$  K [17, 15]. A 213 K ( $T_{N2}$ ) realiza una transición de primer orden desde el estado IC a uno commensurado antiferromagnético (C). Los espines en la fase C son colineales con  $b$ , siendo por lo tanto este eje el de fácil magnetización [17, 19, 18].

Una característica a destacar en cuanto al magnetismo del CuO está referida a su susceptibilidad ( $\chi$ ). Las transiciones anteriormente mencionadas no se observan claramente en  $\chi$  [10, 107, 15], a menos que las medidas se efectúen sobre monocristales debidamente orientados [22, 14]. En policristales  $\chi$  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  $\approx 540$  K [10]. Este pico ancho a  $T > T_N$ , conjuntamente al bajo valor del momento de saturación, son características típicas de sistemas magnéticos de baja dimensionalidad [131]. A diferencia de lo que sucede con la susceptibilidad, las transiciones pueden verse claramente en medidas de calor específico [107, 15, 132, 133]. Estas medidas confirman el orden de las transiciones y la existencia de interacciones de corto alcance entre iones  $\text{Cu}^{2+}$  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 anisotrópico para  $T > T_N$  [22, 14, 132, 133, 20]. En la Figura B.2 se muestra la celda unidad del CuO como una fcc distorsionada centrada en un ion de Cu. Esta perspectiva en particular permite ver con claridad el entorno inmediato del momento magnético de este ion y encontrar los caminos que lo ligan con otros momentos magnéticos por mediados por  $\text{O}^{2-}$ . Estos últimos son iones con capa electrónica llena, y por lo tanto diamagnéticos. Lo que se afirma en la bibliografía es que la interacción de superintercambio  $\text{Cu}^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Cu}^{2+}$  más fuerte está dada en la dirección  $[\bar{1}01]$  [10, 12], ya que según la misma el ángulo de enlace es el que más se aproxima a  $180^\circ$  [11, 130].

Otro punto de discusión es el referido al comportamiento de  $\chi$  a bajas temperaturas ( $T < T_{N2}$ ). En medidas efectuadas sobre policristales se encontró que  $\chi$  es independiente de la temperatura [10], mientras que en otros trabajos se observó un incremento de la  $\chi$  a temperaturas por debajo de  $\approx 60$  K, esto último atribuido a impurezas intrínsecas paramagnéticas [107, 109, 21, 134, 108, 15]. Estas impurezas consistirían de iones  $\text{Cu}^{2+}$  provenientes de moléculas CuO dissociadas por vacancias de oxígeno [21, 108, 25], o bien por la presencia de  $\text{Cu}^{3+}$  [107]. El valor finito y constante de la componente de  $\chi$  según el eje  $b$  a medida que  $T \rightarrow 0$  K [22, 21, 134], que se observa luego de descontar la contribución paramagnética de

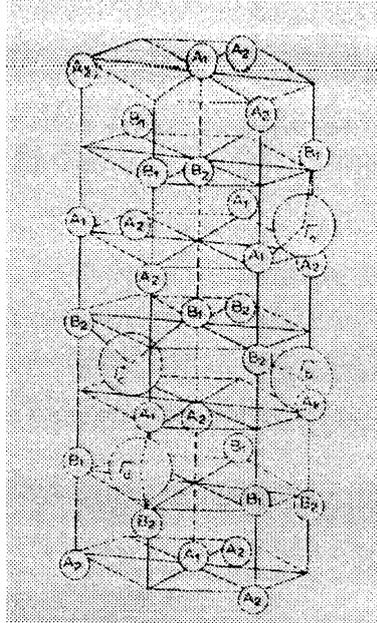


Figura B.3: Estructura cristalina de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Se omiten los iones de O, excepto aquellos utilizados para resaltar los caminos de intercambio, cuya integral se nota con  $\Gamma$

las impurezas, fue asignado a contribuciones orbitales no totalmente apagadas por el campo cristalino [22]. Sin embargo, estudios posteriores sugieren que podría deberse a la existencia de espines inclinados (*spin canting*), relacionado con un orden de tipo ferromagnético débil [21, 14]. Se ha señalado también la posibilidad que se produzca una inclinación local de espines que daría cuenta de la histéresis observada a  $T \ll T_N$  [109].

## B.3 Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )

### B.3.1 Propiedades estructurales y magnéticas

El óxido de hierro alfa o hematita es uno de los minerales más abundantes en la naturaleza. Este compuesto, de  $5.424 \text{ g/cm}^3$  de densidad, posee una estructura cristalina de tipo hexagonal compacta ( $R\bar{3}c$ , *Corundum*) con parámetros de red  $a=5.034$  y  $c=13.752 \text{ \AA}$ . La representación hexagonal de su estructura se representa en la Figura B.3, don 12 iones metálicos por celda unidad con simetría hexagonal, en lugar de los cuatro de su celda primitiva rombohédrica. Los oxígenos (alguno se omiten para mayor claridad en la Figura B.3) se apilan según la dirección [001], en planos que separan las cuatro subredes de iones metálicos. Sólo dos tercios de los sitios octaédricos resultantes de tal disposición se encuentran ocupados por iones Fe. Dichos sitios (denotados como  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$  y  $B_2$  en la figura) están distorsionados, con tres de las distancias Fe-O de  $2.03 \text{ \AA}$  y las 3 restantes de  $1.95 \text{ \AA}$ . El eje principal del gradiente de campo eléctrico  $V_{ZZ}$  está orientado paralelamente a la dirección [001] [88].

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  $955 \text{ K}$ , la hematita pura y cristalina se transforma desde un estado ferromagnético débil (FD) a uno de antiferromagnético (AF) a la temperatura conocida como temperatura de Morin ( $T_M = 260 \text{ K}$ ) [88].

En la región FD, que comprende el rango  $260 < T < 955 \text{ K}$ , 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  $90^\circ$  de los espines, quedando orientados antiparalelamente entre ellos e

Tabla B.1: Parámetros hiperfinos Mössbauer de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [62].

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

inclinados 7° respecto de la dirección [001]. Esta transición se refleja claramente en el espectro Mössbauer, con cambios apreciables en el campo magnético hiperfino  $B_{\text{hf}}$  y en el corrimiento cuadrupolar ( $2\epsilon$ ) (Tabla B.1). El salto en casi 0.8 T en  $B_{\text{hf}}$  está originado en la influencia de la reorientación de los espines en las contribuciones orbitales y dipolares al campo hiperfino. La variación abrupta en  $2\epsilon$  es consecuencia del cambio en el ángulo que forman la componente principal del gradiente de campo eléctrico  $V_{\text{ZZ}}$  y  $B_{\text{hf}}$  [88].

La transición de Morin puede verse afectada como consecuencia de tamaños de partícula (D) reducidos o por imperfecciones de red.  $T_{\text{M}}$  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. B.4 se observa esquemáticamente el diagrama de fases magnético para  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en función del tamaño de partícula [88].

## B.4 Espinela de Cu–Fe (CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

En una estructura de tipo espinela XY<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 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<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (o ferrita de cobre) presenta variaciones en su estructura –y por ende en sus características magnéticas– según sea el tratamiento empleado en su fabricación [135, 136, 137]. 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 B.2. La fase T está casi totalmente invertida (es decir, con iones Fe<sup>3+</sup> poblando los sitios A y B en cantidades casi iguales, y los iones Cu<sup>2+</sup> ocupando mayoritariamente los B), y la fase C lo está parcialmente [136]. Es posible obtener la fase C en estado metaestable a temperatura ambiente al enfriar rápidamente desde regiones de alta temperatura [137].

Los estudios realizados mediante EM presentan ciertas discrepancias (Tabla B.3). Esto se debe, en parte, a los anchos de línea ( $\Gamma$ ) 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 con la aplicación de un campo magnético externo [136].

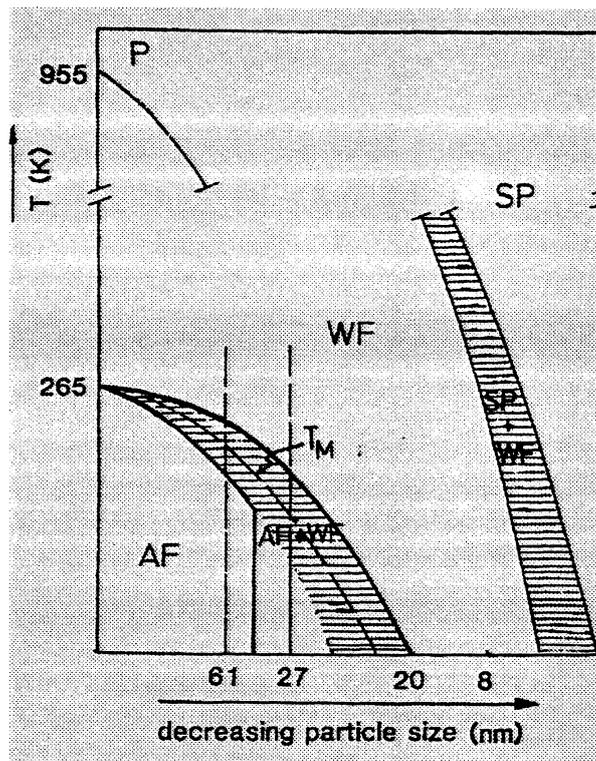


Figura B.4: Diagrama de fases esquemático para los ordenamientos magnéticos en  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en función del tamaño de partícula y la temperatura. Se especifican las fases paramagnética (P), y antiferromagnética (AF) y ferromagnética débil (WF), separadas estas últimas en el eje de temperaturas por la temperatura de Morin ( $T_M$ ). La región superparamagnética (SPM) está señalada tomando en cuenta el tiempo de medida característico de la espectroscopía Mössbauer.

Tabla B.2: Datos estructurales de la espinela  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .

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)

Tabla B.3: Parámetros hiperfinos Mössbauer de la espinela  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .

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	[136]
	B		0.36	-0.36	50.7	
C	A	4.2	0.24	0.02	50.7	
	B		0.24	0.02	47.5	
	A		0.40	-0.08	50.4	
	B		0.30	-0.24	53.1	
†T	A	300	0.31	0.01	47.8	[135]
	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	[137]
	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	

# Bibliografía

- [1] H. Gleiter, *Acta mater.* **48** (2000) 1.
- [2] *Magnetic Properties of Fine Particles*, editado por J. L. Dormann and D. Fiorani (North-Holland, Amsterdam, 1992).
- [3] J. L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc, *Adv. Chem. Phys.* **98** (1997) 283.
- [4] C. Djurberg, P. Svedlindh, P. Nordblad, M. F. Hansen, F. Bdker, and S. Mrup, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 5154.
- [5] J. L. Dormann, D. Fiorani, R. Cherkaoui, E. Tronc, F. Lucari, F. D'Orazio, L. Spinu, M. Nogus, H. Kachkachi, J. P. Jolivet, *J. Magn. Magn. Mater.* **203** (1999) 23.
- [6] R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. McNiff, Jr. And S. Foner, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 394.
- [7] B. Martnez, X. Obradors, Ll. Balcells, A. Rouanet, and C. Monty, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 181.
- [8] E. Bonetti, L. Del Bianco, D. Fiorani, D. Rinaldi, R. Caciuffo, and A. Hernando, *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 2829.
- [9] A. E. Berkowitz, K. Takano, *J. Magn. Magn. Mater.* **200** (1999) 552.
- [10] M. O'Keeffe and F. S. Stone, *J. Phys. Chem. Solids* **23** (1962) 261.
- [11] S. Åsbrink and L. J. Norrby. *Acta Cryst. B* **26** (1970) 8.
- [12] E. Gmelin. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, **30** (1992) 596.
- [13] T. I. Arbuzova, I. B. Smolyak, S. V. Naumov, and A. A. Samokhvalov, *Phys. Solid State* **40** (1998) 1702.
- [14] T. I. Arbuzova, I. B. Smolyak, A. A. Samokhvalov, and S. V. Naumov, *JETP* **86** (1998) 559.
- [15] A. Junod, D. Eckert, G. Triscone, J. Müller and W. Reichardt, *J. Phys. : Condens. Matter* **1** (1989) 8021.
- [16] B.X. Yang, J. M. Tranquada and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 174.
- [17] J. B. Forsyth, P. J. Brown, and B. M. Wanklyn, *J. Phys. C* **21** (1988) 2917.
- [18] B. X. Yang, T. R. Thurston, J. M. Tranquada, and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 4343.

- [19] Y. G. Raydugin, V. E. Naish and E. A. Turov, *J. Magn. Magn. Mater.* **102** (1991) 331.
- [20] Y. G. Raydugin, V. E. Naish and E. A. Turov, *JETP Lett.* **54** (1991) 651.
- [21] C. B. Azzoni, A. Paleari, and G. B. Parravicini, *J. Phys.: Condens. Matter* **4** (1992) 1359.
- [22] U. Köbler and T. Chattopadhyay, *Z. Phys. B* **82** (1991) 383.
- [23] O. Kondo, M. Ono, E. Sugiura, K. Sugiyama and M. Date, *J. Phys. Soc. Japan* **57** (1988) 3293.
- [24] C. Carel, M. Mouallem-Bahout, and J. Gaude, *Solid State Ionics* **117** (1999) 47.
- [25] N. A. Viglin, S. V. Naumov, and A. A. Samokhvalov, *Phys. Solid State* **38** (1996) 707.
- [26] A. H. Morrish, *Canted Antiferromagnetism: Hematite*, (World Scientific, Singapore, 1994).
- [27] D. Fiorani, A. M. Testa, L. Suber, M. Angiolini, A. Montone, and M. Polichetti, *NanoS-structured Materials* **12** (1999) 939.
- [28] M. Z. Dang, D. G. Rancourt, and R. Provencher, *Hyperfine interactions* **117** (1998) 271.
- [29] F. Bødker, M. F. Hansen, C. B. Koch, K. Lefmann, and S. Mørup, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 6826.
- [30] R. A. Borzi, S. J. Stewart, G. Punte, R. C. Mercader, M. Vasquez-Mansilla, R. D. Zysler, E. D. Cabanillas, *J. Magn. Magn. Mater.* **205** (1999) 234.
- [31] R. D. Zysler, D. Fiorani, and A. M. Testa, *J. Magn. Magn. Mater.* **224** (2001) 5.
- [32] M. Vasquez-Mansilla, R. D. Zysler, C. Arciprete, M. I. Dimitrijewits, C. Saragovi, J. M. Greneche, *J. Magn. Magn. Mater.* **204** (1999) 29.
- [33] M. F. Hansen, C. B. Koch, and S. Mørup, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 1124.
- [34] M. A. Polikarpov, I. V. Trushin and S. S. Yakimov, *J. Magn. Magn. Mater.* **116** (1992) 372.
- [35] J. L. Dormann, Ji Reb Cui, and C. Sella, *J. Appl. Phys.* **57** (1985) 4283.
- [36] R. Zysler, D. Fiorani, J. L. Dorman, and A. M. Testa, *J. Magn. Magn. Mater.* **133** (1994) 71.
- [37] R. E. Vandenberghe and E. De Grave, in *Mössbauer effect studies of oxidic spinels*
- [38] J. M. D. Coey, *Phys. Rev. Lett.* **27** (1971) 1140.
- [39] J. M. D. Coey, *Can. J. Phys.* **65** (1987) 1210.
- [40] J. Z. Jiang, G. F. Goya, and H. R. Rechenberg, *J. Phys.: Condens. Matter* **11** (1999) 4063.
- [41] G. F. Goya and H. R. Rechenberg, *J. Phys. Condens. Matter* **10** (1998) 11829
- [42] G. F. Goya, H. R. Rechenberg, J. Z. Jiang, *J. Magn. Magn. Mater.* **218** (2000) 221.

- [43] L. Néel, Comtes Rendus **252** (1961) 4075; **253** (1961) 9; **253** (1961) 1286.
- [44] D. V. Dimitrov, G. C. Hadjipanayis, V. Papaefthymiou, A. Simopoulos, J. Magn. Magn. Mater. **188** (1998) 8.
- [45] F. T. Parker, M. W. Foster, D. T. Margulies, and A. E. Berkowitz, Phys. Rev. B **47** (1993) 7885.
- [46] R. H. Kodama, Salah A. Makhlof, and A. E. Berkowitz, Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 1393.
- [47] E. M. Chudnovsky and L. Gunther, Phys. Rev. Lett. **60** (1988).
- [48] F. Bødker, M. F. Hansen, C. Bender Koch, and S. Mørup, J. Magn. Magn. Mater. **221** (2000) 32.
- [49] R. H. Kodama, and A. E. Berkowitz, Phys. Rev. B **59** (1999) 6321.
- [50] R. A. Young, in *The Rietveld Method* editor R. A. Young (Oxford University Press, Oxford, 1993) p. 1 and references therein.
- [51] S. Krumm. WinFit 1.2 Program to fit and analyse X-ray powder diffraction lines, Institut für Geologie. Enlargen (2000).
- [52] H. P. Klug and L. E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials* (Second Ed., John Wiley & Sons, New York, 1974), pp 660.
- [53] 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.
- [54] M. Z. Dang, D. G. Rancourt, J. E. Dutrizac, G. Lamarche, and R. Provencher, Hyp. Int. **117** (1998) 271.
- [55] S. J. Stewart, R. A. Borzi, G. Punte and R. C. Mercader, Phys. Rev. B **57** (1998) 4983.
- [56] V. F. Masterov, F. S. Nasredinov, G. T. Daribaeva, V. F. Kobelev, P.P. Sereguin, and N. N. Troitskaya, Sov. Phys. Solid State **33** (1991) 1625.
- [57] R. A. Borzi, S. J. Stewart, G. Punte, R. C. Mercader, G. A. Curuchet, R. D. Zysler, and M. Tovar, J. Appl. Phys. **87** (2000) 4870.
- [58] B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials* (Addison-Wesley, Reading, MA 1972).
- [59] J. M. D. Coey, D. Givord, A. Liénard, and J. P. Rebouillat, J. Phys. F.: Metal Phys. **11** (1981) 2707.
- [60] Enc. Of Minerals, 2nd ed. (1990)
- [61] S. Ohyama and H. Kishida, Appl. Catal. A (1999) 134.
- [62] E. Murad, L.H. Bowen, G. J. Long and T. G. Quin, Clay Minerals, **23** (1988) 161.
- [63] M. Sohma and K. Kawaguchi, Solid State Comm., **79** (1991) 47.
- [64] F. S. Nasredinov, V. F. Masterov, and N. P. Seregin, Phys. Stat. Sol. (b) **214** (1999) 97.

- [65] S. J. Stewart, G. F. Goya, G. Punte and R. C. Mercader, *J. Phys. Chem. Solids* **58** (1997) 73.
- [66] W. Kündig, K. J. Ando, R. H. Lindquist, and G. Constabaris, *Czech. J. Phys. B* **17** (1967) 467.
- [67] S. J. Campbell and H. Gleiter en *Mössbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Materials Science*, Volume 2, Eds. G. L. Long and F. Grandjean (Plenum Press, New York, 1993) pág. 273.
- [68] T. Kosmac and T. H. Courtney, *J. Mater. Res.*, **7** (1992) 1519.
- [69] J. Z. Jiang, R. Lin, S. Mørup, K. Nielsen, F. W. Poulsen, F. J. Berry and R. Clasen, *Phys. Rev. B*, **55** (1997) 11.
- [70] J. Z. Jiang, S. Mørup and S. Linderoth, *Mater. Sci. Forum*, **225-227** (1996) 489.
- [71] A. M. Van Der Kraan, *Phys. Stat. Sol.* **18** (1973) 215.
- [72] H. Guérault and J-M. Greneche, *J. Phys.: Condens. Matter* **12** (2000), en prensa.
- [73] C. N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, K. Chattopadhyay, H. Guérault, and J-M. Greneche, *J. Phys.: Condens. Matter* **12** (2000) en prensa.
- [74] A. Hernando, *J. Phys.: Condens. Matter* **11** (1999) 9455.
- [75] M. Sugimoto and N. Hiratsuka, *J. M. M. M.* **31-34** (1983) 1533.
- [76] E. Tronc, A. Ezzir, R. Cherkaoui, C. Chanéac, M. Nogés, H. Kachkachi, D. Fiorani, A. M. Testa, J-M. Grenéche, and J. P. Jolivet, *J. M. M. M.* **221** (2000) 63.
- [77] R. D. Zysler, C. A. Ramos, E. De Biasi, H. Romero, A. Ortega, D. Fiorani, *J. Magn. Mater.* **221** (2000) 37.
- [78] J. Garca-Otero, M. Porto, J. Rivas, and A. Bunde, *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000) 167.
- [79] J. L. Dorman, L. Bessais, and D. Fiorani, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21** (1988) 2015.
- [80] S. Mrup and E. Tronc, *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 3278.
- [81] S. Mørup, M. B. Madsen, J. Franck, J. Villadsen, and C. J. W. Koch, *J. Magn. Mater.* **40** (1983) 163.
- [82] S. Bocquet, R. J. Pollard, and J. D. Cashion, *Phys. Rev. B*, **46** (1992) 11657.
- [83] A. Sakthivel and R. A. Young, DBWS-9006PC, Program for Rietveld analysis of x-ray powder diffraction patterns, Georgia Institute of Technology, Atlanta (1991).
- [84] S. Linderoth, J. Z. Jiang, S. Mørup, *Mater. Sci. Forum* **235-238** (1997) 205.
- [85] M. Zdujic, C. Jovalekic, L. Karanovic, M. Mitric, D. Poleti, and D. Skala, *Mater. Sci. Eng. A* **245** (1998) 109.
- [86] S. J. Campbell, W. A. Kaczmarek, G. M. Wang, *NanoStruct. Mater.* **6** (1995) 735.
- [87] N. Amin, and S. Arajs, *Phys. Rev. B* (1987) 4810.

- [88] R. E. Vandenberghe, *Mössbauer Spectroscopy and Applications in Geology*, International Training Centre for Post-Graduate Soil Scientists, Belgium, (1991).
- [89] D. G. Rancourt and J. M. Daniels, *Phys. Rev. B* **29** (1984) 2410.
- [90] S. Mørup, H. Tøpsoe and J. Lipka, *J. Phys. Colloq.* **37** (1976) C6-287.
- [91] E. Murad, J. H. Johnstone, in: G. J. Long (Ed.), *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, Vol. 2, Plenum Press, New York, 1987, p. 507.
- [92] J. L. Dormann, R. Cherkaoui, L. Spinu, M. Nogus, F. Lucari, F. D'orazio, D. Fiorani, A. Garcia, E. Tronc, J. P. Jolivet, *J. Magn. Magn. Mater.* **187** (1998) L139.
- [93] M. F. Hansen, S. Mørup, *J. Magn. Magn. Mater.* **184** (1998) 262.
- [94] J. Jing, F. Zhao, X. Yang, U. Gonser, *Hyperfine Interactions* **54** (1990) 571.
- [95] S. Mørup, *Hyperfine Interact.* **60** (1990) 959.
- [96] T. Jonsson, P. Svedlindh, and M. F. Hansen, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 3976.
- [97] K. Binder and A. P. Young, *Reviews of Modern Physics* **58** (1986) 802.
- [98] H. Romero, A. Ortega, R. Zysler, C. Ramos, E. De Biasi, and D. Fiorani, *Phys. Stat. Sol. (b)* **220** (2000) 401.
- [99] R. W. Chantrell, G. N. Coverdale, M. El Hilo, K. O'Grady, *J. Magn. Magn. Mater.* **157/158** (1996) 250.
- [100] H. Kachkachi, A. Ezzir, M. Nogués, and E. Tronc, *Eur. Phys. J. B* **14** (2000) 681.
- [101] M. F. Thomas in *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, ed. G. J. Long y I. Grandjean, col. 3, Plenum Press, NY, pág. 209 (1989).
- [102] P. Monod, J. J. Préjean, and B. Tissier, *J. Appl. Phys.* **50** (1979) 7324.
- [103] D. Fiorani, J. L. Dormann, R. Cherkaoui, E. Tronc, F. Lucari, F. D'Orazio, L. Spinu, M. Nogués, A. Garcia, and A. M. Testa, *J. Magn. Magn. Mater.* **196-197** (1999) 143.
- [104] H. Mamiya, I. Nakatani, and T. Furubayashi, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 177.
- [105] H. Mamiya, I. Nakatani, and T. Furubayashi, *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999) 4332.
- [106] N. J. Gökemeijer, J. W. Cai, and C. L. Chien, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 3033.
- [107] M. S. Seehra, Z. Feng and R. Gopalakrishnan, *J. Phys. C.: Solid State. Phys.* **21** (1988) 1051.
- [108] T. V. Chandrasekhar and V. C. Sahni, *J. Phys. Cond. Matter* **6** (1994) L423.
- [109] K. Muraleedharan, C. K. Subramaniam, N. Venkataramani, T. K. Gundu Rao, C. M. Srivastava, V. Sankaranarayanan and R. Srinivasan, *Solid State Commun.* **76** (1990) 727.
- [110] T. I. Arbuzova, A. A. Samokuvalov, I. B. Smolyak, N. M. Chebotaev, and S. V. Naumov, *JETP Lett.* **50** (1989) 34.

- [111] D. A. Zatsepin, V. R. Galakhov, B. A. Gizhevskii, E. Z. Kurmaev, V. V. Fedorenko, A. A. Samokhvalov, S. V. Naumov, and R. Berger, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 211.
- [112] K. Muraleedharan and T. K. Gundu Rao, *J. Magn. Magn. Mater.* **89** (1990) 2277.
- [113] D. G. Rancourt, A. M. McDonald, A. E. Lalonde y J. Y. Ping, *American Mineralogist* **78** (1993) 1.
- [114] Nat. Bureau Stand. (U.S.) Monograph. 25, 20 47 (1983).
- [115] E. Murad, *Phys. Chem. Minerals*, **23** (1996) 248.
- [116] E. Murad in *Studies of Magnetic Properties of Fine Particles and their Relevance in Materials Science* (Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1992) editado por J. L. Dormann and D. Fiorani.
- [117] S. B. Ogale, P. G. Bilurkar, S. Joshi and G. Marest. *Phys. Rev. B* **50** (1994) 9743.
- [118] *Estabilidad de Fases y Semidesorden Magnético en Óxido Cúprico*, S. J. Stewart, Tesis Doctoral (1998) U. N. L. P..
- [119] J. Z. Jiang, Y. X. Zhou, S. Mørup and C. Bender Koch, *Nanostruct. Mater.* **7** (1996) 401.
- [120] J. Z. Jiang, R. Lin, K. Nielsen, S. Mørup, D. G. Rickerby and R. Clasen, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 14830.
- [121] Q. A. Pankhurst and R. J. Pollard en *Mössbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Materials Science* Volume 1, ed. G. J. Long y F. Grandjean (Plenum Press, NY), pág. 77 (1993).
- [122] R. A. Brand, H. Gearges-Gilbert, J. Hubsch, and J. A. Heller, *J. Phys. F* **15** (1985) 1987.
- [123] V. Jaccarino, R. L. Walker, G. K. Wertheim, *Phys. Rev. Lett.* **13** (1964) 752.
- [124] 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** (1988) 2836.
- [125] A. Barcs, L. Bottyan, B. Molnar, D. L. Nagy, N. S Ovanesyan, H. Spiering, *Hyperfine Interact.* **55** (1990) 1187.
- [126] R. A. Borzi, S. J. Stewart, G. Punte, R. C. Mercader, en prensa en *J. Magn. Magn. Mater.*.
- [127] T. I. Arbuzova, A. A. Samokhvalov, I. B. Smolyak, B. V. Karpenko, N. M. Chebotaev, and S. V. Naumov, *J. Magn. Magn. Mater.* **95** (1991) 168.
- [128] C. P. Bean and J. D. Livingston, *J. Applied Phys.* **30** (1959) 1205.
- [129] S. Mørup, J. A. Dumesic, H. Topsoe in *Applications of Mössbauer Spectroscopy, Vol II* (1980) Academic Press.
- [130] S. Åsbrink and A. Waskowska, *J. Phys. Condens. Matter* **3** (1991) 8173.
- [131] L. J. de Jongh and A. R. Miedema, *Advances in Physics* **23** (1974).

- [132] J. W. Loram, K. A. Mirza, C. P. Joyce and A. J. Osborne, *Europhys. Lett.* **8** (1989) 263.
- [133] S. B. Ota and E. Gmelin, *Phys. Rev B* **46** (1992) 11632.
- [134] F. Marabelli, G. B. Parravicini, and P. Wachter, *Solid State Commun.* **86** (1993) 131.
- [135] B. J. Evans and S. Hafner, *Phys. Letters* **23** (1966) 24.
- [136] J. Janicki, J. Pietrzak, A. Porebska and J. Suwalski, *Phys. Stat. Sol. (a)* **72** (1982) 95.
- [137] B. J. Evans and S. S. Hafner, *J. Phys. Chem. Solids* **29** (1968) 1573.  
(1992).