REVISTA CUBANA DE FÍSICA Vol.VI, No.3, 1986

Propiedades magneto-ópticas de espinelas de Co.

E.G.Tarajano, Universidad de La Habana
E.A.Ganshina y V.A.Liscov, Universidad Estatal de Moscú

RESUMEN

En este trabajo se discute, utilizando el Efecto Ecuatorial de Kerr, los espectros magneto-ópticos en el rango de 0 eV a 4 eV para muestras policristalinas obtenidas por el método convencional cerámico para el sistema $Co_xFe_{3-x}O_4$ $(0 \leq x \leq 1)$, la influencia de los iones divalentes Fe^{2+} y Co^{2+} en las transiciones ópticas. Las formas de los picos en 0,9, 1,9, y 2,4 eV se asocian al ión Co^{2+} en sitios octaédricos relacionados con las transiciones ópticas $4T_{1g}(4F) \rightarrow 4T_{2g}-(4F)$, $4\ A_{2g}(4F)$ y $T_{ig}(4P)$.

I N T R O D U C C I Ó N

Las ferritas de Cobalto, poseen una gran anisotropía magnética, por esto pueden utilizarse como materiales para memorias magneto-ópticas.

La presencia de los iones Co^{2+} y Fe^{2+} influyen fuertemente en el comportamiento de los espectros magneto-ópticos (1).

Para optimizar las propiedades magneto-ópticas del medio, es necesario comprender completamente la naturaleza anómala de las bajas energías, las cuales están relacionadas con las transiciones de los iones divalentes, que exigen el análisis de la dependencia espectral de los componentes no diago

nales del tensor de permitividad dieléctrico.

En el presente trabajo se presentan los resultados del estudio de las propiedades magneto-ópticas del sistema de ferritas policristalinas de Cobalto ($Co_xFe_{3-x}O_4$ $0 \leq x \leq 1$).

Las investigaciones de este sistema es muy cómodo para estudiar la influencia de los iones Co^{2+} y Fe^{2+} en las propiedades magnéticas así como en otras propiedades (Temp. de Curie, parámetros de la red, distribución catiónica) las cuales cambian fuertemente entre $CoFe_2O_4$ y Fe_3O_4.

Además, estas investigaciones son muy importantes, ya que hasta el presente no existe un punto de vista único, en cuanto a la naturaleza de las transiciones ópticas en las espinelas, ni en la distribución catiónica en las subredes A y B.

Muestras Investigadas

Las ferritas policristalinas del sistema $Co_xFe_{3-x}O_4$ fueron preparadas por el método convencional cerámica.

Todas las muestras fueron pulidas mecánicamente y recibieron tratamiento químico para eliminar las tensiones mecánicas y remover daños en su superficie. Se comprobó mediante los difractogramas de rayos X la presencia de una sola fase espinela.

Resultados Experimentales

Se obtuvieron los espectros magneto-ópticos utilizando el efecto ecuatorial de Kerr (EEK) en el rango de energía entre 0,6 - 4 eV por la metódica descrita en (2) y a temperatura ambiente.

En las figuras 1 y 2 se muestran los espectros magneto-ópticos de las ferritas espinelas de Cobalto ($0 \leq x \leq 1$) para dos ángulos de incidencia de la luz $\varphi = 70°$ y $\varphi = 60°$ respectivamente.

En la figura 1 se ve claro que con la disminución de la concentración de cobalto, la magnitud del efecto en las regiones de máximos en 0,9 eV, 1,8 eV y 2,5 eV disminuye significativamente la magnitud del efecto en la región de 1,3 eV aumenta.

En las figuras 1 y 2 se observa que la forma de los espectros dependen fuertemente del ángulo de incidencia de la luz.

Esto se debe que para las ferritas de cobalto, el ángulo de Brewster se encuentra entre 60 y 70°. Se ha demostrado y como se observa en la figura 1 las transiciones ópticas se precisan mejor para ángulos mayores que el de Brewster. Alrededor de 2 eV para $\varphi=60°$ solamente se observa una transición ancha, no apareciendo en esta misma región, la transición dispersiva que se observa para $\varphi = 70°$.

En la figura 2 se observa una fuente transición dipersiva alrededor de 0,9 eV, la cual desaparece cuando disminuye la concentración de cobalto y una nueva transición ocurre para x = 0,05 y la magnetita alrededor de 1,2 eV.

También para valores de energía mayores de 3 eV, observamos propiedades similares a las encontradas para las ferritas Ni Fe_2O_4 y $Li_{0,5}Fe_{3.5}O_4$ (1).

Observamos una fuerte dependencia del tipo de curva $\delta(h\omega)$ para Fe_3O_4 con el tratamiento térmico. En la figura 2 aparece un pico intenso negativo alrededor de 1.9 eV para una muestra Fe_3O_4 que recibió un tratamiento térmico adicional de 4h. a 1200°C para eliminar la fase αFe_2O_3.

DISCUSIÓN

En el sistema estudiado $Co_xFe_{3-x}O_4$ la sustitución de los iones Fe^{2+} por los iones de Co^{2+} con el aumento de la concentración x ocurre sólo en sitios octaédricos.

Un estudio realizado por nosotros de la distribución catiónica en las espinelas $Co_{1-x}Fe_{2+x}O_4$ ($x \leq 0,2$) con ayuda de difracción de neutrones (3) mostró la ausencia del ión Co^{2+} en sitios tetraédricos.

El estudio de los espectros de Mossbauer para $Co_xFe_{3-x}O_4$ ($x \leq 0,04$) (4) también mostró la presencia del ión Co^{2+} solamente en sitios octaédricos. Por consiguiente la sub-red de sitios tetraédricos (A) se mantiene inalterable con el cambio de concentración x y el sistema, por tanto tiene una distribución catiónica $(Fe^{3+}(Fe_{1-x}{}^{2+}Co_x{}^{2+}Fe^{3+})O_4$.

Por esto los cambios observados; en los espectros magnetoópticos se identificarán con las transiciones en los iones divalentes Co^{+2} y Fe^{2+} en coordinaciones oactaédricos (B).

El ancho positivo máximo que se observa en la región 1.1 - 1.3 eV para la magnetita se explica por la transferencia de carga de Fe^{2+} - Fe^{3+} en sitios octaédricos.

En el trabajo (5) las investigaciones del efecto polar de Kerr (EPK) los autores obtuvieron una dependencia de la concentración fuertemente lineal en la transición 1.1 eV de la cantidad de parejas Fe^{3+} y Fe^{2+} en sitios octaédricos.

Además en esta misma región de energía aparece la transición permitida por el spin 5 T_{2g} (5D) $\rightarrow$ 5 E_s (5D) en el ión Fe^{2+} en sitios octaédricos.

La presencia de los iones Fe^{2+} suaviza fuertemente la estructura del espectro $\delta(h\omega)$, relacionados con las transiciones en el ión Fe^{3+} observados también en los espectros de $Li_{0,5}Fe_{3,5}O_4$ y $Mg_{2+}Fe_2O_4$ (1).

La introducción aún en pequeñas cantidades de iones Co^{2+} provoca *un debilitamiento* de la influencia de los iones Fe^{2+} en el espectro magneto-óptico.

La magnitud del efecto $\delta(h\omega)$ en la región del máximo ($h\omega$=1,3 eV) disminuye en dos veces con la introducción de un 5% de iones de cobalto lo que evidentemente está relacionado con la alta actividad magneto-óptica de los iones Co^{2+}.

El espectro energético de los iones Co^{2+} en sitios octaédricos se describe con el diagrama de Tanabe - Sugano (6) los electrones de configuración d^7. En la configuración d^7 en sitios octaédricos tiene transiciones permitidas por el spin en la región del visible e infrarrojo cercano del espectro, mientras que en la configuración d^5 (Fe^{3+}) todas las transiciones están prohibidas por el spin y en la configuración d^6 (Fe^{2+}) se tiene solamente una transición permitida.

Por esto la singularidad en la región 0,9 eV, 1,9 eV y 2,4 eV se identifican con las transiciones permitida con niveles $4T_{1g}$ (4F) $\rightarrow$ $4T_{2g}$ (4F), $4A_{2g}$ (4F) y $4T_{1g}$ (4P) en los iones Co^{2+} en sitios octaédricos.

Esta identificación está de acuerdo con los efectos singulares observados en los espectros de dicroismo magnético circular y efecto Faraday para ferritas de Cobalto (7) y contradictoria con la afirmación del trabajo (8) en los cuales la singularidad en el efecto polar de Kerr en la región 0.82 eV lo relacionan con la transición en sitios tetraédricos.

Es necesario resaltar que la transición en la región 2,4 eV es mucho más ancha que las transiciones dispersivas en la región 0,9 y 1,9 eV lo que se puede relacionar de acuerdo con el trabajo (8) con la existencia además de las transiciones cristalográficas, las transiciones debido a la transferencia de cargas del ión Co^{2+} y Fe^{3+} en sitios octaédricos.

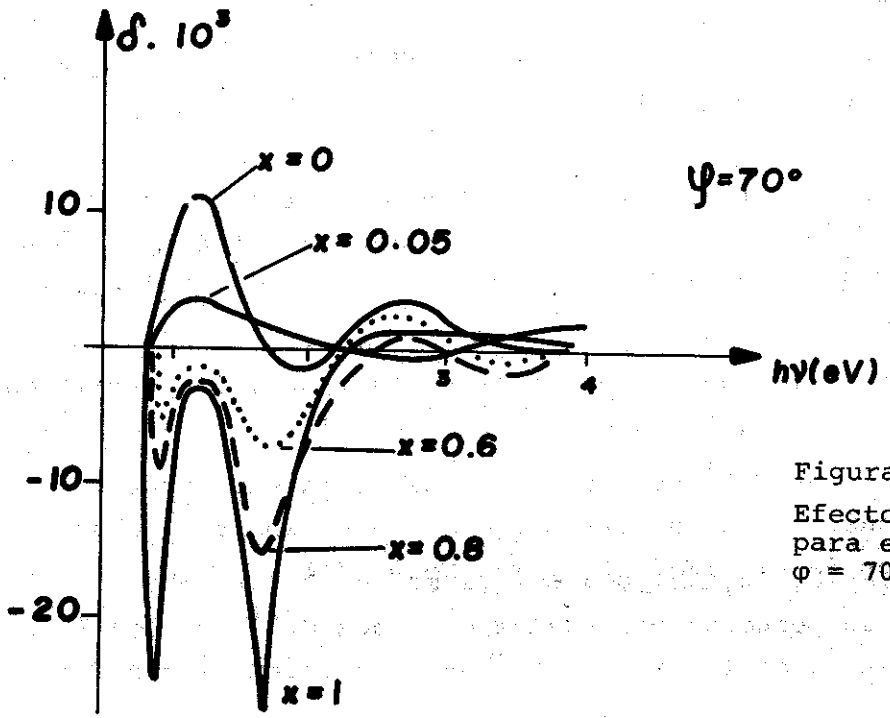

Figura 1.
Efecto Ecuatorial de Kerr para el sistema $Co_xFe_{3-x}O_4$. φ = 70°.

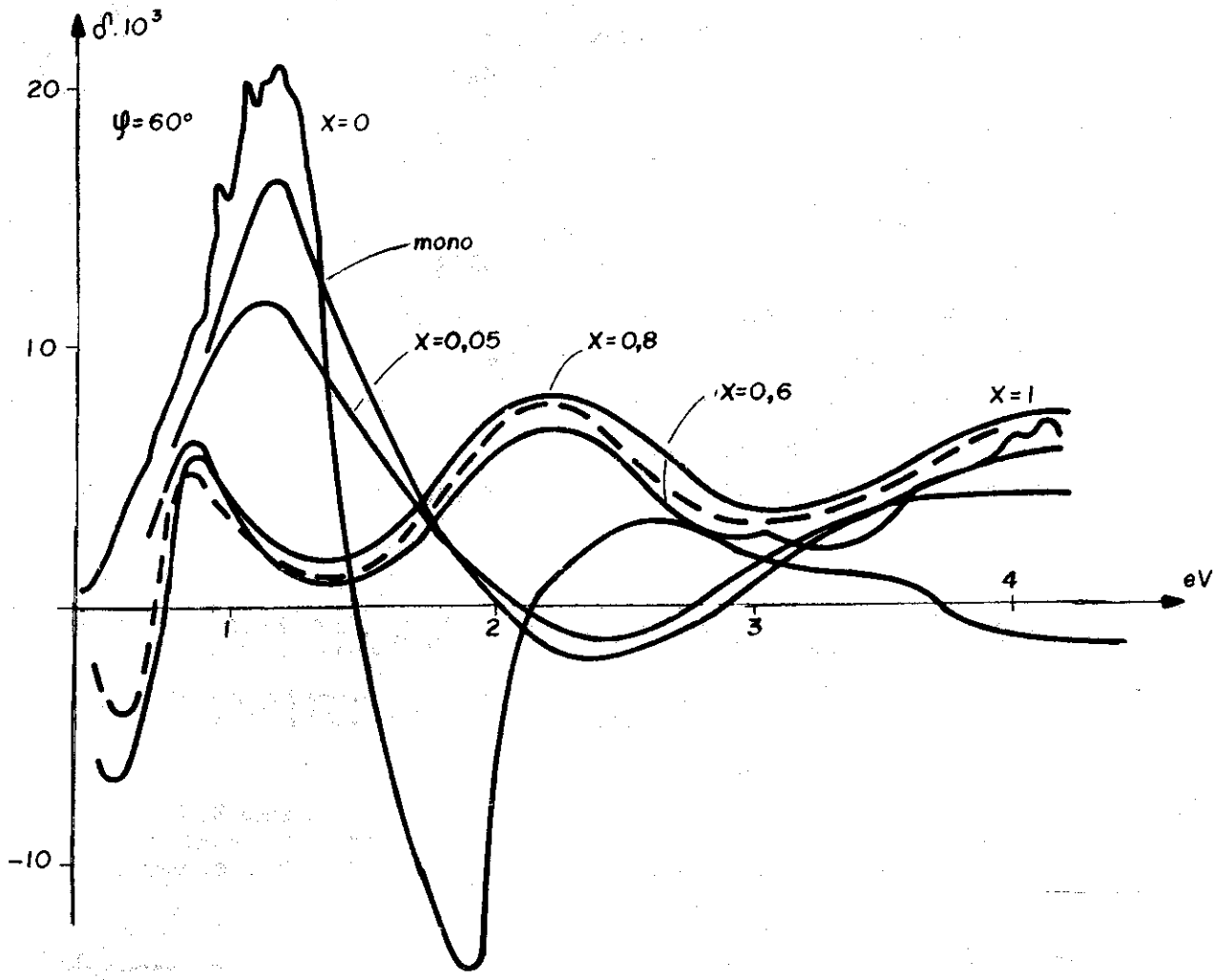

Figura 2.
Efecto Ecuatorial de Kerr para el sistema $Co_xFe_{3-x}O_4$. $\varphi = 60°$.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos la colaboración brindada por la Cátedra de Magnetismo y el Laboratorio de Problemas de la Universidad Estatal de Moscú y muy especialmente a los profesores B.V.Mill, que nos realizó los difractogramas de todas las muestras estudiadas y G.S.Krinchik por su asesoramiento en la discusión de los resultados.

BIBLIOGRAFÍA

1. Krinchick, G.S. y otros
T-72 1977 609-711

2. Zubov, V.E., G.S.Krinchik y V.A.Liscov
1981, 81 1489-1497

3. Fuentes, Luis, E.G.Tarajano y K.Walther
Instituto de Investigaciones, Dubra E-14-85-474, 1985.

4. de Grave, G., R.Leyman y R.Varlsegorghe
Phys. Lett. V.97 N, N8 354-356, 1983.

5. Simsa, Z., P.Siroky
Cjech, J. Phys B 30 (1980) p. 957.

6. Tanabe, Y. S.Sugano
J. Phys. Soc. Japan. 9, 753-766, 1954.

7. Física de Materiales Magnéticos
Editorial Ciencia, Novosibirsk 1983,
I.S.Edelman, A.V.Manajovsky

8. Pecters, W.L. y J.W.D.Martens
J. Appl. Phys. 53 (11) 1982, 8178-8180