

PROPIEDADES MAGNETICAS Y MAGNETO-OPTICAS DEL SISTEMA Co-Fe-O

Eudaldo G. Tarajano, Gustavo López, Rafael Avila Avila, Sergio García,
Laboratorio de Magnetismo, IMRE, Universidad de La Habana.

RESUMEN

Se estudiaron muestras policristalinas del sistema $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ para $0,06 < x < 0,08$ por el Efecto Ecuatorial Kerr en un rango de energía entre 1,0 y 3,5 eV antes y después de ser tratadas térmicamente a 1000°C durante dos horas. Las muestras fueron obtenidas por coprecipitación a partir de sulfatos. Se comparan los espectros de las muestras sin tratar con el de la magnetita y con los de las muestras tratadas térmicamente. Analizando la transición del ión Fe^{+2} en los sitios octaédricos, se infieren que no debe ocurrir una redistribución catiónica a esa temperatura. Se calcula la distribución catiónica de una muestra de CoFe_2O_4 tratada térmicamente, mediante espectrometría Mossbauer, llegándose a la conclusión de que ocurre una redistribución catiónica convirtiéndose de una espinela inversa a una no completamente inversa.

ABSTRACT

Polycrystalline samples of the $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ system, $0,06 < x < 0,08$ were studied by equatorial Kerr Effect in the 1,0 to 3,5 eV range, before and after a heat treatment at 1000°C for two hours. The powders were obtained

using the coprecipitation technique, starting from the corresponding sulphates. From the comparison between the obtained spectra and the one of the magnetite it is concluded that no redistribution of cations takes place. Also the annealed sample of CoFe_2O_4 was characterized using Mossbauer spectrometry, and some considerations concerning structural changes and cation distribution are presented.

I N T R O D U C C I Ó N

En los últimos años se ha desarrollado gran interés en el estudio de las propiedades ópticas, magnéticas y magnetoópticas del sistema $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, por no existir un criterio unificado en la naturaleza de las transiciones ópticas y la distribución catiónica en las subredes magnéticas.

De Grave y colaboradores^[1] estudiaron este sistema para valores de $x < 0,04$ mediante espectrometría Mossbauer donde se obtuvo que el ión Co^{2+} ocupa solamente los sitios octaédricos.

Sin embargo otros autores^[2,3] consideran que teniendo en cuenta la forma en que fueron obtenidas las muestras puede haber una migración de los iones Co^{2+} de los sitios octaédricos hacia los sitios tetraédricos, resultando un cambio de espinela inversa a no completamente inversa.

Algo similar ocurre con la naturaleza de las transiciones ópticas del sistema estudiado que hay autores^[4,5] que consideran que existe alrededor de 2,0 eV una línea ancha asociada a la contribución de la transferencia de carga del ión Co^{2+} en sitios octaédricos y una transición del campo cristalino $4A_2 \rightarrow 4T_1$ del mismo ión en sitios tetraédricos.

Nosotros mediante difracción de neutrones obtuvimos que para $x = 0.8$ y 0.1 la estructura cristalina era completamente inversa, lo que significa que el ión Co^{2+} solamente puede ocupar sitios octaédricos^[6].

Mediante una técnica de magnetometría vibracional a temperatura de helio líquido se obtuvo la distribución catiónica de este sistema, resultando que para valores de $x > 0.1$ y $x < 0.8$ existía una migración del ión Co^{2+} de sitios octaédricos hacia sitios tetraédricos y para valores de $x < 0.1$, independiente del tratamiento térmico se obtuvo una estructura espinela inversa.

Este trabajo completa el estudio del efecto ecuatorial de Kerr para valores de $x < 0.1$ donde se comprueba que los espectros M-O para muestras tratadas térmicamente con las no tratadas, son similares, estando de acuerdo con los resultados de la distribución catiónica para los mismos valores de x para los cuales no se apreciaba una redistribución catiónica en las muestras tratadas térmicamente.

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra el resultado de las mediciones del efecto ecuatorial de Kerr, para las ferritas del sistema $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ con $x = 0.06, 0.07$ y 0.08 . Las investigaciones fueron realizadas para un ángulo de incidencia de la luz de 60° .

En dicha Figura se observa que alrededor de 1.5 eV aparece un máximo cuya magnitud crece en la medida que se reduce el contenido del ión Co^{2+} . Este crecimiento concuerda con el aumento del contenido de hierro. En el trabajo^[8] los autores reportan para la magnetita el ancho positivo máximo en la región de 1.1 a 1.3 eV , explicándose este máximo para la transferencia de carga del ión $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ en sitios octaédricos.

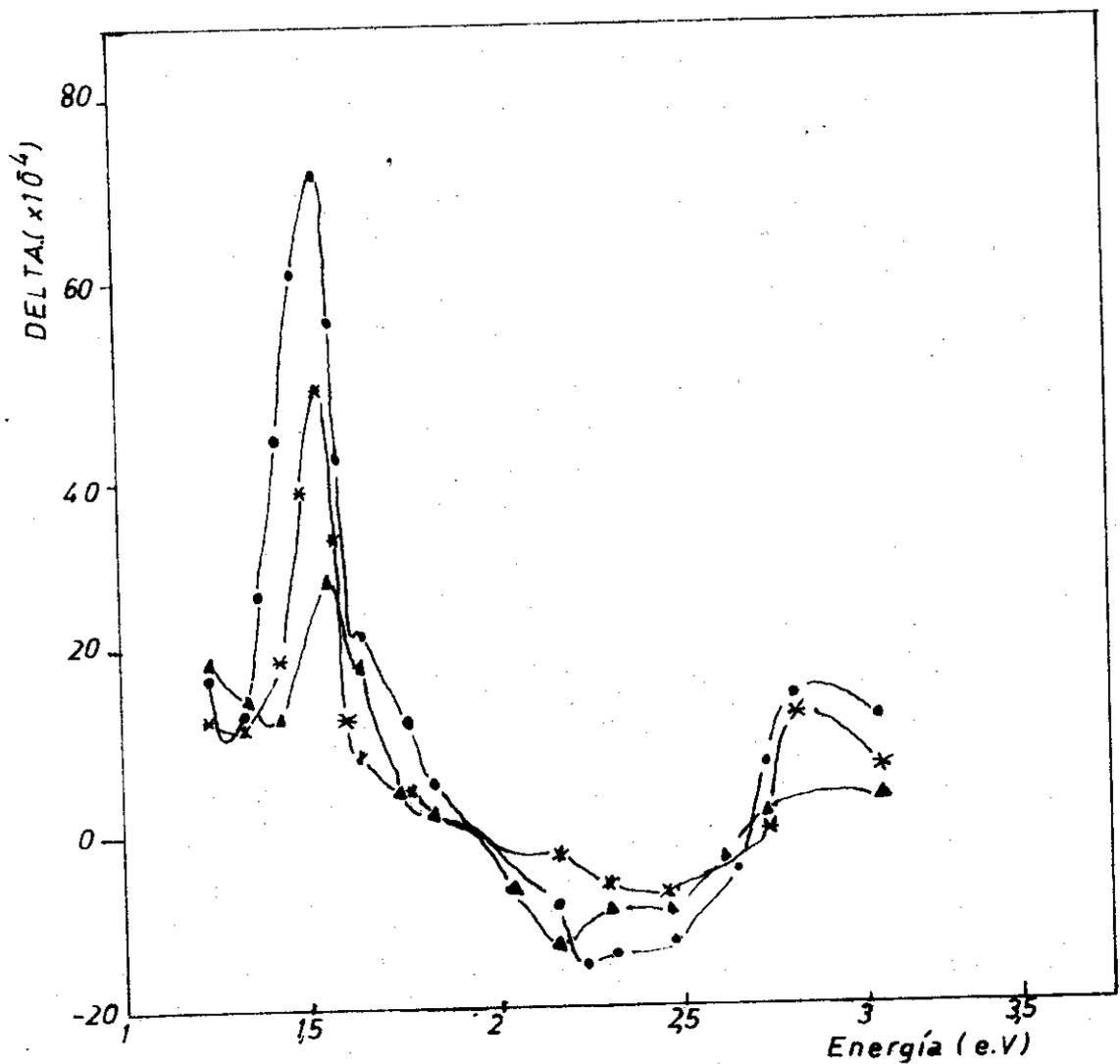


Figura 1. Espectros magneto-ópticos para el sistema $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ sin tratamiento térmico y ángulo de 60° ($x=0.06; 0.07; 0.08$): [— . — $\text{Co}_{0.06}\text{Fe}_{2.94}\text{O}_4$; — * — $\text{Co}_{0.07}\text{Fe}_{2.93}\text{O}_4$; — ▲ — $\text{Co}_{0.07}\text{Fe}_{2.93}\text{O}_4$].

Investigaciones del efecto polar de Kerr realizadas por Simsa y Siroky^[9], muestran que tiene lugar una dependencia de la concentración fuertemente lineal en la región de 1.1 eV de las parejas $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$ en coordinaciones octaédricas. En dicha región aparece la transición permitida por el spin $5T_{2g}(5D) \rightarrow 5E_g(5D)$ del ión Fe^{2+} en sitios octaédricos.

La influencia de iones de Fe^{2+} en el espectro magneto-óptico se reduce al producirse un incremento del ión Co^{2+} , inclusive si dicho incremento ocurriese en proporciones del orden de las centésimas.

En el trabajo^[7] queda demostrado que para $x = 0.1$ la dependencia espectral obtenida es parecida al espectro de la ferrita de Co. Sin embargo, para valores de $x < 0.1$ cambia radicalmente la forma del espectro, como se deduce de nuestros resultados ya que el espectro es similar al de la magnetita y no al de la espinela de Co.

En la Figura (II) aparecen los espectros magneto-ópticos obtenidos para los mismos valores de x después de ser sometidas las muestras a un tratamiento térmico adicional a la temperatura de 1000°C en régimen de argón. Las mediciones se realizaron de forma análoga a las efectuadas a las muestras sin tratamiento térmico. Como se puede apreciar en dicha Figura aparece un máximo en la región alrededor de 1.5 eV con características similares al observado en las muestras de la misma composición que no sufrieron tratamiento térmico adicional. También se observa el aumento significativo del valor de δ (DELTA) con la reducción de la cantidad de Co^{2+} .

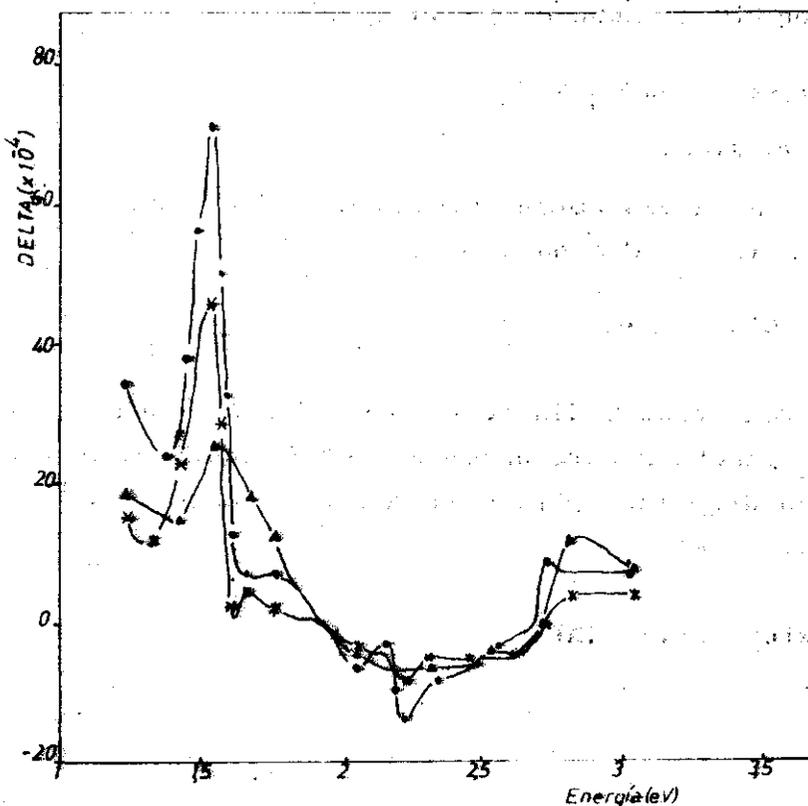


Figura 2. Espectros magneto-ópticos para el sistema $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ con tratamiento térmico de dos horas a 1000°C y ángulo de 60° ($x=0.06; 0.07; 0.08$): [— . —] $\text{Co}_{0.06}\text{Fe}_{2.94}\text{O}_4$; — * — $\text{Co}_{0.07}\text{Fe}_{2.93}\text{O}_4$; — ▲ — $\text{Co}_{0.08}\text{Fe}_{2.92}\text{O}_4$.

La comparación de las gráficas I y II nos permite plantear, que para los valores de x, el tratamiento térmico adicional no modifica sustancialmente el espectro M-O en la región de interés, ni debe ocurrir una redistribución catiónica en las subredes magnéticas, manteniendo una estructura espinela inversa.

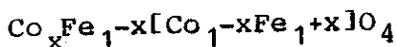
E de Grave y colaboradores^[1] han estudiado la coordinación de los iones de Co^{2+} para $x < 0.04$, mediante espectrometría Mossbauer, resultando por los iones Co^{2+} están situados en los sitios octaédricos, permaneciendo invariable la estructura espinela inversa al variar el contenido de Co.

También mediante la técnica de magnetometría vibracional^[7] se ha comprobado que para muestras $x = 0.05$ y 0.1 que sufrieron un tratamiento térmico similar al nuestro, no se produjo una redistribución catiónica.

RESULTADOS CON LA ESPECTROMETRÍA MOSSBAUER

En la Figura (III) aparece el espectro Mossbauer obtenido para la muestra $x = 1$ sometido a un tratamiento térmico a una temperatura de 1400°C durante dos horas y utilizando el programa REM (Resolución de Espectros Mossbauer) que permite además del cálculo de los parámetros hiperfinos, conocer el área relativa de los subespectros. Este parámetro es precisamente el que nos permitirá calcular la distribución catiónica ya que el área correspondiente a un sitio cristalográfico es proporcional al número de núcleos resonantes en él.

Para una estructura espinela no completamente inversa, la distribución catiónica en las subredes magnéticas viene expresado por:



donde x es el parámetro de inversión.

Entonces la relación entre las áreas correspondientes a los sitios octaédricos (B) y tetraédricos (A) vendrá dada por:

$$A'_B / A'_A = (1+x) / (1-x)$$

Como resultado del ajuste realizado mediante el programa de computación relacionamos los siguientes parámetros para ambos sextetos: campo magnético hiperfino (HI), interacción cuadripolar (QS), corrimiento isomérico (respecto al Fe, (IS)), área parcial (A').

sexteto No. 1 (A)

$$\text{HI} = 520 + 0,02 \text{ KDe}$$

$$\text{QS} = 0,04 + 0,02 \text{ mm/s}$$

$$\text{IS} = 0,31 + 0,02 \text{ mm/s}$$

$$A' = 25 + 6 \%$$

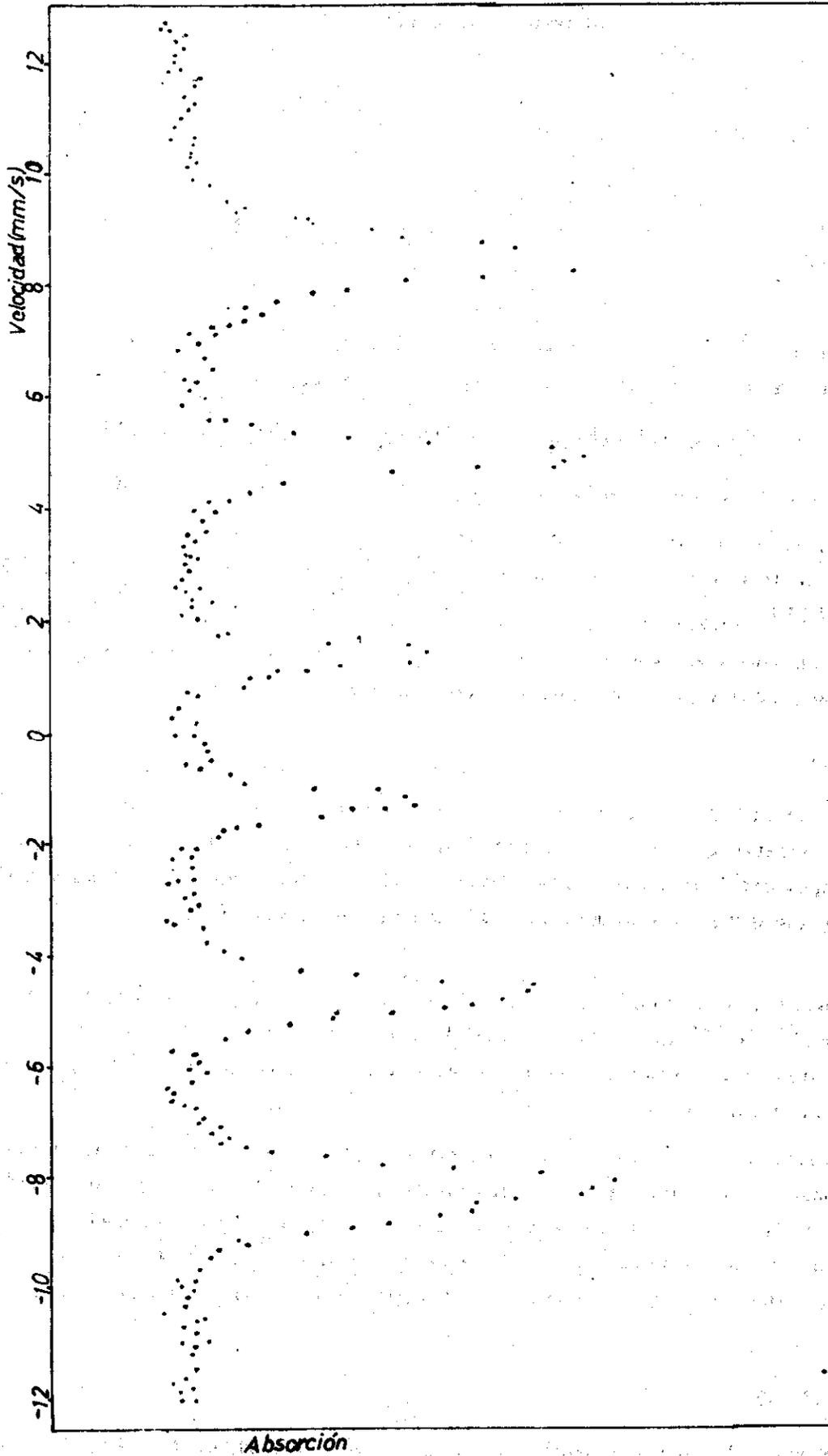


Figura 3. Espectro Mossbauer para la muestra CoFe_2O_4 tratada térmicamente durante 4 horas a la temperatura de 1000°C .

sexteto No. 2 (B)

$$HI = 493 + 2 \text{ KDe}$$

$$QS = 0 + 0,01 \text{ mm/s}$$

$$IS = 0,23 + 0,01 \text{ mm/s}$$

$$A^* = 75 + 7 \%$$

Estos valores obtenidos concuerdan con los reportados por la literatura [10].

Lo anterior nos permitió conocer el parámetro de inversión y obtener para la ferrita de CoFe_2O_4 la siguiente distribución catiónica:



Este resultado permite afirmar que todo el cobalto no está en los sitios octaédricos, que tiene lugar una migración del ión Co^{2+} de los sitios octaédricos a los sitios tetraédricos lo que concuerda con Peeter, Martens y Van Noort [11], cuyas muestras fueron enfriadas bruscamente a diferencia de las utilizadas por nosotros que fueron enfriadas lentamente pero no recibieron un tratamiento térmico adicional obteniendo resultados similares.

CONCLUSIONES

Como resultado de este trabajo se completa el ciclo de investigaciones del efecto ecuatorial de Keer para $0 < x < 1$ comprobándose que para valores de $x < 0,1$ el espectro obtenido es semejante al de la magnetita y para valores de $x > 0,1$ el espectro es semejante al de la espinela de Co.

La transición observada en 1.5 eV se explica para la transferencia de carga del $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ en sitios octaédricos y se comprobó que la intensidad del pico aumenta significativamente con la disminución del contenido de cobalto.

El tratamiento térmico adicional realizado a las muestras no modifica sustancialmente la forma del espectro M-O, especialmente en la región de interés, por lo que no debe ocurrir una redistribución catiónica, manteniendo su estructura espinela inversa para valores de $x = 0.06, 0.07$ y 0.08 , algo que no ocurre para $x = 1$ comprobado por espectrometría Mossbauer.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos el asesoramiento brindado por la compañera Lic. Irina Guerasimenco en la preparación química de los polvos. A los compañeros Lic. Sergio García y Lic. Nelson Suárez por los trabajos de espectrometría Mossbauer y al técnico Arnoldo Radillo en el pulido de las superficies.

REFERENCIAS

1. DE GRAVE, E., R. LEYMAN and R. VANLEERBERGHE (1983): Phys. Letters, 97-A(8).
2. MARTENS, J.W.D., W.L. PEETERS (1982): Sol. State. Comm., 41(9): 667.
3. SAWATZKY, G.A., F. VAN DER WOUDE and A.A. MORRISH (1969): J. Appl., 39(2).
4. KHEBTOV, A.P., A.A. SCOCHENSKII, E.M. SPERANSKAYA, R.H. TURKMENOV (1979): Bull. Acad. Sci., URSS, Phys. Ser., 42, 73.
5. MARTENS, J.W.D. (1985): Phillips Research Laboratories.
6. FUENTES, L., E.G. TARAJANO and K. WALTHER (1985): Joint Institute for Nuclear Research.
7. TARAJANO, E.G., A. DE LA CAMPA, E. GANSHINA [inédito]: Rev. Cubana de Física.
8. TARAJANO, E.G., E.A. GANSHINA, V.D. LISKOV (1986): Rev. Cubana de Fís., 6(3): 83.
9. SIMSA, Z., P. SIROKY, P. CJECH (1980): J. Phys. B, 30, p. 957.
10. EVANS, B.J.: Mossbauer Effect Metodology, vol. 4.
11. MARTENS, J.W.D., W.L. PEETERS, H.M.J. VAN NOORT (1985): Phys. Chem. Solids, 46(4): 411.