



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

Trabajo de tesis doctoral

Óxidos binarios antiferromagnéticos de metales de
transición: relación estructura propiedad
en nanoestructuras.

Ana Elisa Bianchi

Directora: D^{ra} Graciela Punte

Año: 2010

Bianchi, Ana Elisa

Óxidos binarios antiferromagnéticos de metales de transición : relación estructura propiedad en nanoestructuras . - 1a ed. - La Plata : Universidad Nacional de La Plata, 2012.

E-Book.

ISBN 978-950-34-0862-9

1. Metales. 2. Aleación. 3. Tesis. I. Título
CDD 669.73

Fecha de catalogación: 15/06/2012

INDICE

Publicaciones	5
Introducción	6
Capítulo 1. Interés por los óxidos de los metales de transición y en particular por las nanoestructuras antiferromagnéticas	
I. Estructura electrónica. Influencia del entorno	11
II. Efecto Jahn-Teller	14
III. Efecto de la variación del tamaño de grano en las propiedades magnéticas	15
Capítulo 2. Caracterización microestructural de nanoestructuras	
I. Difracción de Rayos X. Modelos isotrópicos y anisotrópicos	17
II. Dispersión de rayos X de bajo ángulo	25
III. Microscopía electrónica y EDS	25
Capítulo 3. Propiedades magnéticas de óxidos antiferromagnéticos nanoestructurados	
I. Modelos existentes	28
II. Anisotropía de intercambio.....	35
Capítulo 4. Hematita, estructura y propiedades magnéticas	
I. Estructura cristalina	40
II. Propiedades magnéticas másicas	41
III. Comportamiento magnético del material nanoestructurado	46
Capítulo 5. Producción y caracterización microestructural de partículas pseudocúbicas de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	
I. Preparación de las muestras	50
II. Caracterización de las muestras	50

III. Obtención de parámetros microestructurales mediante distintos modelos ...	51
IV. Discusión de los resultados	54

Capítulo 6. Propiedades magnéticas de partículas pseudocúbicas de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

I. Magnetización en función de la temperatura	59
II. Relación estructura-propiedad. Dependencia del modelo empleado en la caracterización microestructural	60
III. Análisis y discusión de los resultado	62

Capítulo 7. Óxido cúprico, estructura y propiedades magnéticas

I. Estructura cristalina	67
II. Propiedades magnéticas másicas	71
III. Comportamiento magnético del material nanoestructurado	73

Capítulo 8. Producción y caracterización microestructural de nanoestructuras de CuO

I. Preparación de las muestras.....	76
II. Caracterización: Resultados experimentales	77
III. Obtención de parámetros microestructurales mediante distintos modelos y técnicas experimentales	82
IV. Discusión de los resultados	106

Capítulo 9. Propiedades magnéticas de nanoestructuras de CuO

I. Magnetización vs. campo magnético a temperatura ambiente para las distintas muestras	109
II. Variación de las curvas de histéresis observadas con la disminución de la temperatura	112
III. Magnetización en función de la temperatura para las muestras seleccionadas	115
IV. Análisis y discusión de los resultado	119

Conclusiones	124
Apéndice.	
I. Apéndice A. Dispersión de bajo ángulo (SAXS) por material nanoestructurado conclusiones.....	126
II. Apéndice B. Análisis de EDAX	135
Agradecimientos	138

Publicaciones.

“*Characterization of ball-milling CuO nanoparticles*” **A. E. Bianchi**, S. J. Stewart, G. Punte, R. Viña, T. S. Plivelic, I. L. Torriani. *Physica B: Physics of Condensed Matter*, Volume **389**, Issue 1, p. 135-139, (2007).

“*Probing the structure of nanograined CuO powders*”. **A.E. Bianchi**, T. S. Plivelic, G Punte, I. L. Torriani. *J. Mater. Sci.* **43**, 3704-3712 (2008).

“*Microstructure anisotropy in CuO powders*” **A. E. Bianchi**, L. Montenegro, R. Viña y G. Punte. *Powder Diffraction. Powder Diffraction Suppl.*, **23**(2) S81-S83 (2008).

“*The Morin transition in nanostructured pseudocubic hematite: effect of the inter-crystallite magnetic Exchange*”. J F Bengoa, A M Alvarez, **A E Bianchi**, G Punte, R E Vandenberghe, R C Mercader, S G Marchetti. *Materials Chemistry and Physics* **123**, 191-198 (2010).

Introducción

El estudio de los óxidos de metales de transición nanoestructurados, que es un área de gran actividad e interés por sus numerosas aplicaciones potenciales, abarca en realidad dos campos de investigación: los óxidos de metales de transición y los materiales nanoestructurados.

El espectro de propiedades que se investigan es realmente amplio, dado que los óxidos de metales de transición manifiestan distintos comportamientos físicos que compiten entre sí y en su conjunto constituyen en la actualidad una de las mayores áreas de investigación de la física del estado sólido. Por otra parte el entendimiento de la física básica subyacente en sistemas nanoestructurados es otro campo que concita gran interés en nuestros días. En ambas áreas numerosos interrogantes siguen sin respuesta.

Por ejemplo, los óxidos de metales de transición proveen un entorno ideal para estudiar electrones fuertemente correlacionados en sólidos, siendo éste un problema abierto [1-2]. El interés generalizado en el óxido de cobre (y distintos cupratos a partir del descubrimiento de la superconductividad de alta TC) y otros sistemas de electrones correlacionados llevó al descubrimiento del fenómeno de magnetorresistencia gigante [3].

La versatilidad de los óxidos de los metales de transición hace que estos sean buenos aisladores, semiconductores, metales o superconductores. Pequeños cambios en la composición, temperatura, presión o estequiometría producen cambios en el régimen de conducción eléctrica pasando de metal a aislador o de material magnético a superconductor. Estas variaciones en la respuesta magnética o en la conductividad eléctrica, están generalmente asociadas a modificaciones en las propiedades físicas conectadas a la estructura electrónica. A su vez los grados de libertad electrónicos, se encuentran muy correlacionados con la estructura cristalina [4].

Recientemente el comportamiento exótico de los electrones en $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$, originó un nuevo estado cuántico en materia condensada [5-6], además han aparecido nuevos materiales tales como superconductores de baja temperatura crítica en la familia de hierros cuaternarios, que presentan una estructura tetragonal en capas similar a los cupratos superconductores de alta temperatura crítica [7-9] y materia-

les multiferroicos con alta temperatura crítica [10], cuyas propiedades parecerían depender fuertemente de los parámetros estructurales cristalográficos. Estos nuevos tipos de materiales con electrones fuertemente correlacionados no pueden ser explicados con los modelos existentes. A pesar de todos los esfuerzos de investigación dedicados al tema no existe un modelo robusto que los explique.

El advenimiento de la nanociencia, cuyas herramientas básicas son el confinamiento geométrico, la proximidad física y la auto-organización ha hecho posible fabricar sistemas artificiales con dimensiones nanométricas donde se ven los efectos del confinamiento cuántico en dos, una y cero dimensiones (2D, 1D, 0D). En 1986 se descubrieron experimentalmente los puntos cuánticos (0D), en 1991 se fabricaron los primeros nanotubos de carbono (1D), en 1993 Eigler armó el primer corral cuántico (2D).

En esta tesis vamos a restringirnos al comportamiento de los sistemas 3D de tamaño finito (dimensiones del orden de pocos nanómetros, $1\text{nm} = 10\text{Å}$), en los que a diferencia de los sistemas cristalinos con ordenamientos de largo alcance, aparece una interesante variedad de fenómenos físicos no convencionales. Esto en parte es debido a que en los materiales granulares una alta fracción de átomos está localizada en los bordes de grano, por lo cual, las propiedades físicas estarán determinadas por la competencia entre los efectos del grano y del borde de grano. Es usual describir a las nanoestructuras como la superposición de estas dos fases: grano y borde de grano, cada una con sus propiedades particulares. Para tener una idea de los números que se manejan, un simple cálculo nos permite determinar el número de celdas en el borde de grano. Supongamos un material con una red cúbica cristalina y con un parámetro de celda de 5Å , constituidos por cristalitos cúbicos de $37,5\text{ nm}$ de lado con un borde de grano 1nm de espesor, en este caso un 15% de las celdas estarán en la superficie, mientras que en un cristalito de $5,7\text{ nm}$ de lado poseerá el 75% de celdas en superficie. Por lo tanto, es de esperar que las propiedades de las nanoestructuras, estén dominadas por la fase borde de grano. Existen diferentes modelos teóricos para simular y estimar el espesor del borde de grano [11]. La comprensión y el rol que juega el borde de grano es un tema abierto, actualmente no existe una teoría global para esta fase, sin embargo, existe una extensa bibliografía para aspectos particulares de la misma.

Al reducir el tamaño del grano, los parámetros estructurales cambian, principalmente la simetría y los parámetros de red. Una característica notable es que fases que son menos estables en estado volumétrico pueden ser más estables cuando el material es nanoestructurado, tal es el caso del TiO_2 [12] y del MoO_3 [13].

Con relación a los ordenamientos magnéticos observados en los óxidos de metales de transición se ha comprobado que estos engloban distintos comportamientos, el rasgo más característico es la existencia de electrones desapareados. Por ejemplo, todos los monóxidos de los metales de transición son antiferromagnetos. Este orden es consecuencia del fenómeno de superintercambio. En esta interacción los cationes de los metales de transición se relacionan magnéticamente con una interacción fuerte mediada por aniones no magnéticos, normalmente grupos diamagnéticos. La localización de los electrones es la causa de la interacción antiferromagnética.

Debido a que el efecto de intercambio es pequeño comparado con las otras energías en juego en el sistema, el método perturbativo es adecuado para su tratamiento. Sin embargo, es muy difícil definir correctamente la forma de la perturbación debido a la localización de los electrones y a la notable superposición que exhiben los orbitales d con los grupos vecinos diamagnéticos. Para comprender la física básica de este mecanismo es necesario analizar una teoría general de los espines de los electrones de los orbitales d en presencia de una red diamagnética. Anderson, en 1959, propuso una teoría para las interacciones de superintercambio [14]. El efecto de superintercambio se expresa en términos de dos parámetros: la energía repulsiva de electrones d coincidentes y las integrales de transferencia, siendo esta teoría básica en el entendimiento de dicho fenómeno.

El entendimiento de las propiedades magnéticas es complejo dada la amplia variedad de los mismos, Hurd, en 1982, identificó cerca de cuarenta comportamientos diferentes en sólidos [15], este espectro aumenta en el caso de las nanoestructuras en las que los mencionados comportamientos se ven modificados con la reducción del tamaño.

El tamaño finito y los efectos de superficie son peculiares en las nanoestructuras antiferromagnéticas. La temperatura de Néel (temperatura a la cual un material pasa de ser antiferromagnético a ser paramagnético) es la propiedad más importante que caracteriza a estos compuestos. La dependencia de la temperatura de Néel con el tamaño [16-17], la existencia de un momento magnético neto para

temperaturas superiores a la de transición [18] y la aparición del fenómeno de anisotropía de intercambio [19-20], son temas de recurrentes investigaciones teóricas y experimentales.

En la literatura podemos encontrar modelos contradictorios tratando de explicar la física nueva que aparecen en el comportamiento de las nanoestructuras, quizás consecuencia de la fuerte correlación entre los parámetros utilizados para describirlos y en las particularidades de los distintos sistemas.

Dentro de este complejo escenario en esta tesis hemos buscado investigar en forma detallada la estructura y microestructura (tamaño de cristalitas y microtensiones) de nanopartículas y nanoestructuras producidas en forma controlada mediante distintos procedimientos, centrando nuestro interés en el empleo de distintas estrategias para el modelado de la microestructura de las nanoestructuras y nanopartículas a partir del análisis de la distorsión de los picos de Bragg obtenidos a partir de difracción de rayos x y de la dispersión de rayos x a bajo ángulo. Hemos prestado particular interés al análisis de las microtensiones. Análisis que nos provee información sobre anisotropías, distorsiones de enlaces y eventualmente del borde de grano. Este estudio que se complementa mediante el empleo de EDAX, microscopía electrónica de barrido (SEM), calorimetría diferencial y análisis elemental está orientado a la búsqueda de una relación entre la microestructura y las propiedades magnéticas de los sistemas estudiados.

Se abordan en particular la producción y estudio de nanosistemas de CuO y hematita.

Bibliografía

- [1] P. Coleman, *Physica B: Condensed Matter*. 378-380, 1160, (2006).
- [2] Y. Tokura, *Physics Today* 7, 50 (2003).
- [3] A.J. Millis, *Nature* 392, 147 (1998).
- [4] J. Foncuberta, *Physics World*, 33, (1999).
- [5] E. Frandkin, S.A.Kivelson, V.Oganesyan, *Science*. 315, 196 (2007).
- [6] R. A. Borzi, S. A. Grigera, J. Farrel, R. S. Perry, S. J. S. Lister, S. L. Lee, D. A. Tennant, Y. Maeno, A. P. Mackenzie *Science*. 315, 214 (2007).
- [7] Y. Kamihara, H. Hidenori, H. Masahiro, K. Ryuto, Y. Hiroshi, K. Toshio, H. Hideo, *J. Am. Chem. Soc.* 128, 10012 (2006).

- [8] C Y Liang, R C Che, H X Yang, H F Tian, R J Xiao, J B Lu, R Li, J Q Li, Supercond. Sci. Technol. 20, 687 (2007).
- [9] T. Watanabe, H. Yanagi, T. Kamiya, Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, H. Hosono, Inorg. Chem. 46, 7719 (2007).
- [10] T. Kimura, Y. Sekio, H. Nakamura, T. Siegrist, A.P. Ramirez; Nature Materials 7, 281 (2008).
- [11] M. Grafouté, Y. Labaye, F. Cavayranc, J.M. Grenèche. Eur.Phys.JB45, 419 (2005).
- [12] H. Zhang, J.F. Bandfield, J. Mater. Chem. 8, 2073 (1998).
- [13] Z. Song, T. Cai, Z. Chang, G. Lui, J.A. Rodriguez, J. Hrbek, J. Am. Chem. Soc. 125, 8059 (2003).
- [14] P. W. Anderson, Phys. Rev. 115 (1), 2, (1959).
- [15] C. M. Hurd, Contemporary Physics 23, 469 (1982).
- [16] P. Dutta, M. S. Seehra, S. Thotas, J. Kumra, J Phys Condens Matter 20, (2008).
- [17] X. Y. Lang, W.T. Zheng, Q. Jing; Phys. Rev. B 73, 224444 (2006)
- [18] D. E. Mandensen, S. Mørup; Phys.Rev.B 74, 014405 (2006)
- [19] Jung-II Hong, T. Leo, J. Smith, A. E. Berkowitz, Phys. Rev. Let. 96, 117204 (2006).
- [20] R. D. Zysler, E. Winkler, M. Vasquez Mansilla, D. Fiorani, Physica B 384 (1), 277, (2006)

Capítulo 1.

Interés por los óxidos de los metales de transición y en particular por las nanoestructuras antiferromagnéticas

I. Estructura electrónica. Influencia del entorno

Los óxidos de los metales de transición se caracterizan por poseer un número grande de estequiometrías debido a los múltiples estados de oxidación de los cationes. En condiciones normales de presión y temperatura, la mayoría de los óxidos de metales de transición son sólidos. Estos compuestos inorgánicos abarcan las series 3d, 4d y 5d, presentando diferentes configuraciones electrónicas. Estos electrones, como cualquier otra partícula cuántica, exhiben la naturaleza dual de onda partícula; cuál de estos aspectos predomina en el sólido depende de cómo el electrón interacciona con sus vecinos. En los cationes de los metales de transición, los electrones del orbital *d* experimentan fuerzas que compiten entre sí, la de repulsión Coulombiana que tiende a localizar a los electrones en los sitios de red, mientras que la hibridación con los estados electrónicos del oxígeno tiende a deslocalizarlos. Los electrones *d* pueden describirse mediante un modelo de electrones localizados o en un estado colectivo dependiendo del tipo de óxido. Las distintas correlaciones electrónicas originan una rica variedad de estados que se reflejan en las propiedades magnéticas y eléctricas de estos compuestos.

El hamiltoniano del ión de transición, en una aproximación cero, está dado por:

$$H = \sum_K [(p_K^2/2m) - (Z_{ef}e^2/r_k)] + V_{el} + V_{LS} + V_{cc}$$

Las suposiciones en esta aproximación son que los electrones exteriores se mueven en el potencial promedio de los otros electrones exteriores y los del carozo, V_{el} es la corrección no esférica debida a la interacción con los electrones exteriores, V_{LS} es la interacción magnética entre el momento orbital y el de espín y V_{cc} tiene en cuenta la contribución no esférica del entorno.

El Hamiltoniano anterior supone que los niveles están suficientemente separados como para que los últimos tres términos puedan considerarse perturbaciones. Dependiendo del valor relativo de los tres últimos términos puede realizarse un análisis cualitativo del desdoblamiento de los 5 niveles 3d degenerados en el modelo esférico cuando $V_{cc} \gg V_{LS}$.

El modelo más usual para describir la perturbación que el entorno genera en un metal de transición con configuración $3d^n$ es el llamado Campo Cristalino (CC), representado en el Hamiltoniano por el potencial V_{cc} .

Cuando un metal de transición se encuentra en un entorno octaédrico, simetría puntual O_h , los cinco orbitales d se dividen en dos conjuntos.

En el caso de los óxidos, como puede apreciarse en la Fig. 1, dos orbitales, d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$, cuyos lóbulos de máxima probabilidad se concentran a lo largo de los ejes x , y y z , apuntan a los oxígenos más próximos; mientras que los tres orbitales restantes, d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} , se concentran entre los ejes x , y y z y por lo tanto presentan planos nodales en la dirección de los oxígenos más próximos. De acuerdo con sus propiedades de simetría estos dos conjuntos de orbitales son notados e_g y t_{2g} siguiendo la nomenclatura de las representaciones irreducibles en la simetría del grupo puntual O_h .

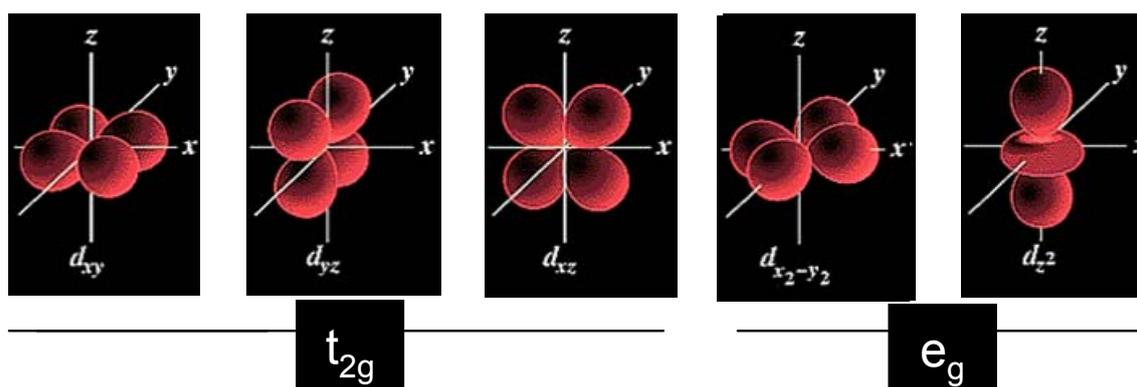


Figura1. Orbitales 3d.

Los orbital e_g , más próximos al oxígeno, poseen mayor energía que los orbitales t_{2g} , centrado entre ambos iones. Si el campo electrostático de los ligandos que rodean al ión, queda a lo largo de los ejes x , y , z , como los orbitales e_g se concentran a lo largo de los ejes, los electrones de esos orbitales serán repelidos con mayor fuerza que los situados en los orbitales t_{2g} ; en consecuencia, los orbitales t_{2g} son más estables que los e_g . Por lo tanto los niveles d degenerados en simetría esférica se separan en un doblete más elevado y en un triplete más bajo, de modo que el baricentro permanezca invariable. Si llamamos Δ_{oct} a la diferencia de energía entre los dos conjuntos, los tres orbitales t_{2g} se encuentran estabilizados con respecto al baricentro en $2/5$ de Δ_{oct} , y los orbitales e_g se encuentran estabilizados en $-3/5$ de Δ_{oct} (ver Figura 2)

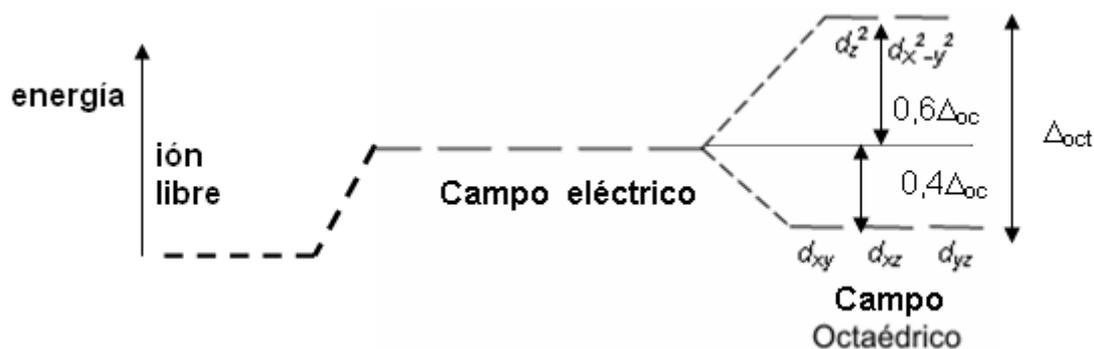


Figura 2. Efecto del campo octaédrico de ligandos sobre la energía de los orbitales d del catión central.

La separación de campo cristalino de los orbitales d , Δ , desempeña un papel preponderante en el estado de espín del complejo metal de transición - ligandos. Si la separación entre los orbitales e_g y t_{2g} es grande cuando el sistema tiene por ej, 6 o más electrones llenará primero los 6 orbitales t_{2g} y luego los e_g , dado que el costo energético de situar un espín en un orbital t_{2g} con un solo electrón será menor que el costo energético para situarlo en un estado e_g desocupado tendremos que los estados de más baja energía se llenarán en forma completa antes de que se ocupe un estado de mayor energía e_g . Este tipo de arreglo se denomina de bajo espín. Si el costo energético para aparear dos electrones es mayor que el que significa poner un electrón en un orbital e_g tendremos que se ocuparán con un electrón los 5 orbitales antes de que se produzca un apareamiento de dos electrones en el mismo orbital y tendremos un estado de alto espín. Tres factores afectan al valor de Δ , y por lo tanto determinan el estado de espín: 1) el período 3, 4 o 5d al que pertenece el ión metálico, la carga del mismo, y la naturaleza de los ligandos que determina la importancia de la interacción metal ligando de acuerdo con la serie espectrométrica. 2) Fe^{2+} y Co^{3+} tienen 6 electrones d ; sin embargo la carga mayor del Co^{3+} da lugar a un campo ligante más intenso que el del Fe^{2+} . Si el resto de la variables son coincidentes, el Fe^{2+} es más fácilmente de alto espín que el Co^{3+} . En el modelo CC primitivo se entendía que la separación en energía de estos dos conjuntos de niveles era de origen puramente electrostático [1-2]. Los modelos posteriores han mostrado que este desdoblamiento es producto de solapamientos orbitales e interacciones covalentes [3]. De acá en adelante vamos a entender que el modelo CC da cuenta de esta última aproximación.

II. Efecto Jahn Teller

En la figura anterior vemos que, en simetría octahédrica, si puede despreciarse la interacción espín órbita, el estado fundamental del catión podría ser degenerado. Jahn y Teller [4] determinaron que un catión que presenta un estado fundamental degenerado, diferente de la degeneración proveniente de un doblete Kramer, puede estabilizarse por una distorsión del sitio que disminuya la simetría y levante la degeneración. Esta distorsión es conocida como efecto Jahn-Teller (*JT*). En el caso del Cu^{2+} la configuración electrónica d^9 implica la presencia de tres electrones en dos orbitales (e_g) energéticamente degenerados, por lo tanto aparecerá una distorsión a lo largo de uno de los ejes cuádruples, el que se toma como eje z , que producirá una disminución de la energía debida al CC. La distorsión generalmente consiste en un alargamiento de los enlaces del catión con los ligandos situados sobre el eje z ; ocasionalmente puede darse un acortamiento. El teorema *JT* no predice la dirección de la distorsión, distorsión que, en el caso de que exista, preserva el centro de inversión. El efecto es notable cuando los orbitales e_g están ocupados por un número impar de electrones dado que estos orbitales, como fuera explicado anteriormente, son los que presentan una mayor energía de interacción con los ligandos. Este efecto está claramente presente en el óxido cúprico como veremos en el capítulo 7 correspondiente a la descripción de su estructura cristalina.

En el caso en el que el estado fundamental fuera un doblete Kramer la distorsión *JT* no existiría, dado que en presencia de un campo eléctrico (y en ausencia de campo magnético) el sistema es simétrico respecto a la inversión temporal. Por lo tanto el CC sólo puede remover degeneración orbital (todos los niveles serán dobletes). Se debe hacer notar con respecto a *JT* que si la interacción espín órbita (*L-S*) es mucho mayor que el efecto de CC, *L-S* extingue *JT*. Por lo tanto la existencia de la distorsión puede asegurarse sólo en los casos en que el momento angular orbital es bloqueado por el CC.

Los cationes d_4 o d_9 en sitios octaédricos pueden ser estabilizados por una distorsión tetragonal que da lugar a un octaedro alargado o achatado, por lo tanto pueden existir situaciones en las que el sistema resuena entre dos configuraciones estables produciéndose un acoplamiento entre modos vibracionales y un movimiento electrónico de baja frecuencia.

Todos los fenómenos descritos hacen que los óxidos de los metales de transición provean un laboratorio natural ideal para estudiar las interacciones básicas entre el acoplamiento de los electrones y la red cristalina.

En esta tesis centramos nuestra atención en algunos óxidos binarios. Estos, constituidos por el metal de transición y el oxígeno, exhiben un amplio espectro de propiedades magnéticas, TiO_2 , ZrO_2 , V_2O_5 y MoO_3 son diamagnéticos, VO_2 y Ti_2O_3 son paramagnéticos, MnO , CoO , CuO y NiO son antiferromagnetos, el CrO_2 es un ferromagneto, mientras que la hematina ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) exhibe dos ordenamientos magnéticos diferentes, un estado ferromagnético débil (por debajo de la temperatura de Curie) y uno antiferromagnético (por debajo de la temperatura de Morin). Así mismo, presentan un extenso rango de valores de la conductividad eléctrica; en uno de los extremos tenemos al MnO con un comportamiento aislante a T ambiente $(1 \pm 0,1) \cdot 10^{-15} \Omega\text{cm}^{-1}$ y en el otro extremo el ReO con conductividad metálica $(10 \pm 1) \Omega\text{cm}^{-1}$.

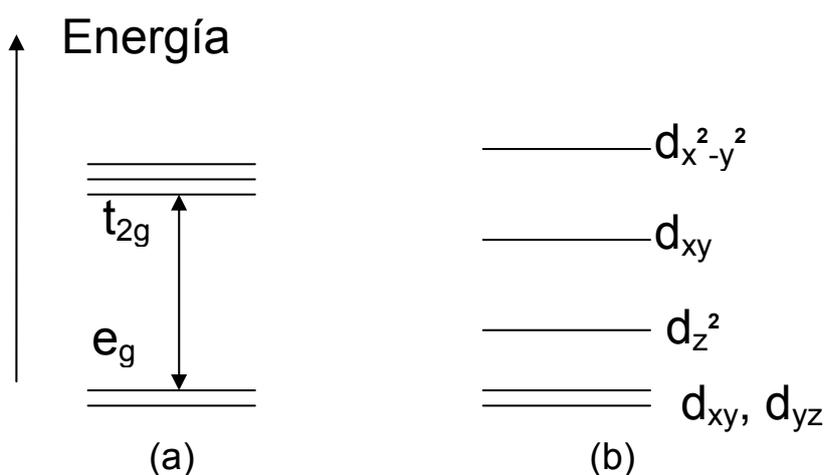


Figura 3. Desdoblamiento de los niveles d en: a) campo ligando tetraédrico; b) un campo ligando planar – cuadrado (no está a escala).

III. Efecto de la variación del tamaño de grano en las propiedades magnéticas

Cuando el sistema consiste en nanopartículas o nanoestructuras las propiedades magnéticas de los óxidos antiferromagnéticos, debajo de la temperatura de Néel, presentan un comportamiento distinto al del material policristalino, generando estados particulares probablemente debido a los momentos descompensados en la superficie. El origen de los momentos magnéticos de los antiferromagnetos es

todavía un tema de investigación. Existen distintas hipótesis para explicar el momento neto de los bordes de grano, por ejemplo, magnetización termoinducida [5] y no compensación de las dos redes antiferromagnéticas [6]; en ambos modelos la interacción dipolar entre las partículas es despreciada. Algunos autores [7-8] proponen, en el caso del CuO la existencia de vacancias de O como una causa adicional para el comportamiento magnético observado.

El material antiferromagnético nanoestructurado tiene importantes aplicaciones, por ejemplo en válvulas de espín [9], en espintrónica [10] y en la nueva tecnología de "magnetic random access memory (MRAM) [11]. También tiene interesantes aplicaciones en un nuevo tipo de materiales magnéticos duros [12].

Bibliografía

- [1]. Bethe, Ann. Physik 5, 133 (1929).
- [2] J. H. Van Vleck, Phys. Rev. 41, 208 (1932)
- [3] Schläfer, H. L.; Gliemann, G. "Basic Principles of Ligand Field Theory" Wiley Interscience: New York; 1969
- [4] H. A. Jahn, E. Teller, Proc. R. Soc. London A, 161, 220, (1937).
- [5] D. E. Madsen, S. Mørup Phys. Rev. B 74, 014405 (2006).
- [6] R. D. Zysler, E. Winkler, M. Vasquez Mansilla, D. Fiorani, Física B 384, 277 (2006).
- [7] S. J. Stewart, M. Multigner, J. F. Marco, F. J. Berry, A. Hermando, J. M. Gonzales, Solid State Comm. 130, 247 (2004).
- [8] D. Gao, J. Zhang, J. Zhu J. Qi, Z. Zhang, W. Sui, H. Shi, D. Xue; Nanoscale Res Lett 5:769, (2010).
- [9] H. Yuasa, Y. Kamiguchi, M. Sahashi. J. Magn. Magn. Mater. 267, 53 (2003).
- [10] D.D. Awschalom, M.E. Flatt, Nature Physics 3, 153 (2007).
- [11] X.Y. Zhang, C.W. Lai, X. Zhao, D.Y. Wang, JY Dai, Appl. Phys. Lett. 87, 143102 (2005).
- [12]. T. AAnhøj, C.S. Jacobsen, S. Mørup; J. Appl. Phys. 95, 3649 (2004).

Capítulo 2.

Caracterización microestructural de nanoestructuras

La homogeneidad en la estructura, la distribución de tamaños, la estequiometría, así como la presencia de impurezas y de fases amorfas en nanopartículas (nanoestructuras) están relacionadas con los diferentes métodos de preparación de las mismas.

Para una caracterización completa de estos sólidos particulares se emplean diversas técnicas experimentales (difracción y dispersión de rayos X, microscopías, EDAX, espectroscopias, etc), simulaciones computacionales y cálculos teóricos (simulaciones Monte Carlo, dinámica molecular, cálculos de estructuras electrónicas ab-initio, etc).

I. Difracción de rayos X: determinación de micro-tensión tamaño de grano promedio, anisotropía de forma y de micro-tensión

Los patrones de difracción de los materiales policristalinos poseen la información estructural de las nanoestructuras. Para poder realizar una descripción adecuada de los mismos introduciremos primero algunas definiciones, en particular las de tamaño de cristalita y de micro-deformaciones.

Se define el tamaño de cristalita como el dominio coherente de difracción y a las micro-deformaciones como el cociente entre la variación del espaciado entre los planos de difracción y el espaciado entre los planos de difracción.

Las micro-deformaciones producen un cambio de la forma y un corrimiento de las líneas de Bragg, mientras que los efectos de tamaño de cristalita sólo distorsionan la forma y cambian el ancho de línea. Por lo tanto, es posible extraer la descripción del efecto de tamaño y micro-deformaciones de la posición y ensanchamiento de los picos en el patrón de difracción. En el pasado, se usaron funciones separadas para representar las componentes de tamaño y micro-deformaciones. Generalmente se asignaba funciones Gaussianas para las micro-deformaciones y Lorentzianas, para el tamaño.

Para separar las contribuciones de tamaño de cristalita y de micro-deformaciones es necesario deconvolucionar la intensidad observada. Esta es la convolución de

dos contribuciones una instrumental y la otra proveniente de la muestra. El perfil de la línea de difracción observado en el difractograma, $h(x)$, es la convolución de la función $f(x)$ proveniente de la muestra con la función $g(x)$ que depende exclusivamente de la parte instrumental:

$$h(x) = f(x) * g(x)$$

En los estudios relativos a la microestructura de la muestra $f(x)$ es obtenido por deconvolución de la función $g(x)$ a partir de la función $h(x)$ o separando el ancho y otros parámetros definidos por las funciones individuales.

El ensanchamiento del perfil de la línea de difracción debido a la contribución del instrumental, para una dada longitud de onda del rayo incidente, está relacionado con la geometría del instrumental usado: tamaño de la fuente, divergencia del haz, ancho de ranura, etc. Tanto las contribuciones al ancho como a la forma de la línea debidas a la parte instrumental, varían continuamente con $\sin\theta / \lambda$ y para el caso de rayos X, tendremos aproximadamente una forma gaussiana para bajos ángulos, convirtiéndose progresivamente en lorenziana, cuando la onda dispersada pertenece al dominio de altos ángulos. La función g puede ser determinada matemáticamente [1-2] o medida con un material de referencia para el cual se supone que el ensanchamiento producido por la muestra es nulo [3]. Siempre es deseable minimizar la contribución del instrumental, pero existe una relación de compromiso entre la resolución y la intensidad adecuada.

Hay, en general, dos aproximaciones que son usadas para obtener el tamaño de cristalita y de las micro-deformaciones a partir del ensanchamiento de las líneas de Bragg. El método del ancho integrado [4], mediante el cual, Langford en 1999, interpretó que el tamaño aparente podía calcularse a partir del ancho integrado en el espacio recíproco en ausencia de efectos de microdeformaciones y el de la transformada de Fourier de Warren-Averbach [5]. Para poder aplicar este último las líneas de difracción deben ser suficientemente anchas comparadas con el ensanchamiento instrumental para que la deconvolución sea sencilla y no deben estar solapadas. Para sortear la dificultad planteada por la superposición de las líneas Balzar en 1992, introduce la función Voigt, convolución de las funciones Gaussianas y Lorenzianas.

La teoría básica del ensanchamiento por el tamaño de cristalita puede ser presentada realizando una analogía con los efectos del tamaño cristalino sobre el patrón de difracción asociado a una red de difracción óptica. El fenómeno óptico muestra que el máximo de difracción, depende no sólo del espaciado de las aberturas en la red sino también del número de aberturas. Aumentando la densidad de aberturas decrece el ancho de la línea. Modelando el espaciado entre los planos cristalinos como las aberturas, tomando un número finito de planos y usando la condición de Bragg puede demostrarse $\delta\theta = \lambda / (D \cos\theta)$, donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente, θ la dirección del haz incidente respecto a los planos cristalinos y D el tamaño del cristal. Esta es la base de la ecuación de Scherrer que describe el ensanchamiento de la línea de difracción de rayos x producido por el tamaño finito D del cristal. El ensanchamiento es usualmente expresado como Γ (FWHM), ancho de la línea a mitad de altura y está dado por:

$$\Gamma = \lambda / (D \cos\theta),$$

ésta es una expresión muy simplificada que permite estimar el tamaño del dominio coherente de difracción. Cuando se aplica a muestras policristalinas se incluye un factor de corrección K ,

$$\Gamma = \lambda K / (D \cos\theta),$$

el que varía con la forma de la partícula, usualmente su valor es próximo a 0,9.

Otra forma de cuantificar el ensanchamiento del pico de difracción es utilizar la intensidad integrada (área del pico dividida la máxima intensidad). Si FWHM de las líneas de reflexión del patrón de difracción aumentan más o menos monótonamente con el ángulo de difracción decimos que el ensanchamiento de pico es isotrópico.

Otra forma de caracterizar el ensanchamiento de la línea, es el llamado ancho integrado, β , que es la base del rectángulo cuya altura es la altura del pico, y cuya área coincide con la que se obtiene al integrar el perfil de la línea en consideración.

Williamson-Hall, en su tratamiento de limaduras de aluminio [6] proponen una aproximación en la que el ensanchamiento debido al tamaño de cristalita de una línea de Bragg en la posición θ_i , satisface la ecuación de Scherrer (con $K=1$)

$$\beta_D = \lambda / D \cos(\theta_i)$$

Mientras que el ensanchamiento debido a las micro-deformaciones está descrito por

$$\beta_\varepsilon = 4\varepsilon \tan\theta_i$$

donde D es el tamaño de cristalita en la dirección paralela al plano de difracción, ε es la máxima microdeformación y β es el ancho integrado del pico.

El ensanchamiento total del pico (β), se describe como la suma de las contribuciones anteriores, si se grafica el ensanchamiento total del pico en unidades recíprocas, β^* ($\beta \cos \theta / \lambda$)

$$\beta^* = (1 / D) + (4\varepsilon/\lambda) \sin\theta$$

por lo tanto, en esta expresión la contribución del tamaño al ensanchamiento es independiente de q ($q = 4\pi \sin(\theta) / \lambda$), mientras que el ensanchamiento producido por el strain aumenta con q , de donde la pendiente de la recta es proporcional a ε y la ordenada al origen es inversamente proporcional al tamaño. Este método, desarrollado para describir patrones de difracción provenientes de cristalitas de metales, supone que la contribución Lorentziana es inducida por el efecto de las microdeformaciones y tamaños simultáneamente.

La extracción de información estructural a partir de datos de difracción por polvos cristalinos creció enormemente por el desarrollo del método de Rietveld, el cual es un método de refinamiento del patrón de difracción completo a partir de un modelo estructural y de la asignación de una función matemática para describir la forma de línea.

La formulación original de Rietveld [7] y la de algunos de sus sucesores (por ej Thompson, Cox y Hasting, 1987) tratan las líneas de difracción como una función suave del espaciado, d , entre los planos cristalinos.

En los patrones de difracción de polvo generalmente se observan superposición de las líneas de difracción y anisotropías, las cuales pueden ser fuente de dificultad para obtener un modelo adecuado para describirlo.

El método de Rietveld es un método de refinamiento, no de resolución de estructuras, por lo cual éste requiere un modelo estructural inicial. El perfil, generalmente empleado en los ajustes isotrópicos, es la pseudo- Voight, cuya forma analítica es:

$$\eta L + (1-\eta)G$$

donde η es un parámetro de mezcla, L es la función Lorentziana y G es la función Gaussiana cuyas forma matemática son:

$$I_G(x) = I_0 \exp(-4 \ln 2 (x^2 / w_G^2))$$

$$I_L(x) = I_0 / [1 + 4(x^2 / w_L^2)]$$

Donde x es la posición 2θ (en radianes), I_0 es la máxima intensidad del pico, w es el ancho del pico cuando la intensidad toma la mitad de su valor máximo (FWHM) y β es el ancho integrado.

El patrón de difracción puede ser refinado como una función lineal de 2θ , y las variables de refinamiento son N_A y N_B : $\eta = N_A + N_B * (2\theta)$;

$$(C_4 / H_k) [1 + 4 * (2^{1/m} - 1) (2\theta_i - 2\theta_k)^2 / H_k^2]^{-m}$$

donde m tiene la forma :

$$m = N_A + N_B / 2\theta + N_C / (2\theta)^2$$

N_A , N_B y N_C , son variables refinables.

Los parámetros usados para controlar el ancho a mitad de altura (FWHM) son U, V, W, Y, I_G y X, donde los parámetro V y W provienen exclusivamente de la parte instrumental. Las componentes Gaussianas (H_G) y Lorentzianas (H_L) de la forma de pico tienen una dependencia angular dada por:

$$H_G^2 = U \tan^2\theta + V \tan\theta + W + I_G / \cos\theta,$$

$$H_L = X \tan\theta + Y / \cos\theta.$$

Los valores de U, X, Y e I_G que permiten obtener la función que mejor ajusta los datos experimentales son empleados para estimar el tamaño de cristalita y la deformación de la muestra, usando la aproximación de Desai y Young [8], que supone contribuciones Gaussiana y Lorentziana, tanto al tamaño, como al microstrain y viene dada por las siguientes expresiones:

$$\langle D \rangle = \lambda 180 / (Y - Y_0) \pi + I_G 180 / \pi$$

$$\langle \varepsilon \rangle = [(U - U_0)^{1/2} + (X - X_0)] \pi / 360$$

donde Y_0 , U_0 y X_0 son las contribuciones instrumentales a la forma de línea g.

Cuando el ancho de línea no varía como una función suave de la posición pueden existir anisotropía de forma en las cristalitas o anisotropía debida a las microdeformaciones. Existen distintas aproximaciones para el tratamiento de la anisotrop-

ía. En particular en esta tesis hemos empleado los modelos generales fenomenológicos incorporados en el programa FULLPROF (Rodríguez-Carvajal, 1990 [9]). El modelo fenomenológico de Stephens [10] para tratar la anisotropía en las microdeformaciones y una aproximación, también fenomenológica, que parte de la fórmula de Scherrer y escribiendo la inversa del tamaño como un desarrollo en serie de funciones armónicas esféricas tiene en cuenta la anisotropía de forma [11]. Por lo tanto para modelar el ensanchamiento anisotrópico, que tiene origen en la anisotropía de forma; se deben elegir, respetando las reglas de selección asociadas a las clases de Laue, las funciones armónicas y refinar los coeficientes del desarrollo basado en las mismas.

Strain anisotrópico: Modelo fenomenológico de Stephens

Stephens, en 1999, desarrolló un modelo para el tratamiento del ensanchamiento anisotrópico de la forma de línea proveniente de las microdeformaciones. En este modelo, el espaciado d entre los planos cristalinos para una dada reflexión definida por los índices de Millar hkl puede expresarse:

$$1/d^2 = M_{hkl} = \alpha_1 h^2 + \alpha_2 k^2 + \alpha_3 l^2 + \alpha_4 Dkl + \alpha_5 hl + \alpha_6 hk$$

donde α_i (con $i = 1-6$) son los parámetros métricos en el espacio recíproco. El ensanchamiento debido a las microdeformaciones aparece como una distribución de los parámetros métricos, donde cada grano individual tiene un conjunto de valores α_i que difieren de los valores promedios. Esos valores locales, no necesitan respetar la simetría de la muestra, pero los valores promedios sí. Luego, dependiendo de la simetría tendremos distintas condiciones para los coeficientes promedio. El modelo supone que los valores α_i tienen una distribución gaussiana $C_{ij} = \langle (\alpha_i - \langle \alpha_i \rangle)(\alpha_j - \langle \alpha_j \rangle) \rangle$, con $C_{ii} = \sigma^2(\alpha_i)$ la varianza de α_i . M_{hkl} es lineal en α_i , haciendo uso de estadística elemental, la varianza de M_{hkl} esta dada:

$$\sigma^2(M_{hkl}) = \sum_{ij} C_{ij} \partial M / \partial \alpha_i \partial M / \partial \alpha_j$$

que puede reescribirse:

$$\sigma^2(M_{hkl}) = \sum_{HKL} S_{HKL} h^H k^K l^L$$

Con los términos S_{HKL} definidos por $H+K+L = 4$.

Usando la ecuación de Bragg

$$\text{sen}(\theta) = \lambda / 2d = \lambda M^{1/2}/2$$

la contribución al ensachamiento anisotrópico de FWHM, será:

$$\Gamma_A = [\sigma^2 (M_{hkl})]^{1/2} \tan(\theta)/M_{hkl}$$

De acuerdo a la forma de línea que se elija para ajustar el perfil de difracción, se obtendrá una relación funcional entre el ensanchamiento anisotrópico y la parte Lorenziana y Gaussiana del perfil de línea.

Dependiendo del grupo cristalográfico, tendremos diferentes conjuntos de parámetros de microdeformaciones anisotrópicas, S_{HKL} , para ajustar. El uso de la aproximación fenomenológica de Stephens puede mejorar notablemente el ajuste, si hay deformaciones en la muestra. Se puede obtener estimaciones de la distribución de proyecciones de deformación tridimensionales de curiosas formas, las que todavía no tienen una interpretación física clara (Fig.1)

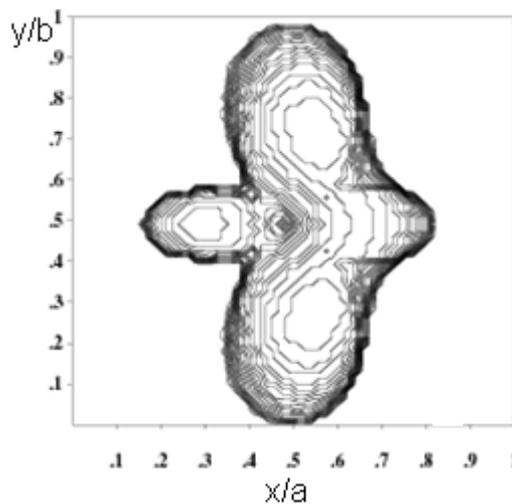


Figura 1. Distribución de deformación bi-dimensional. Muestra CuO comercial [12].

La caracterización microestructural a partir del análisis de los patrones de difracción mediante el empleo de distintas aproximaciones brinda una información promedio (en el tiempo y el espacio) que debe ser contrastada con otras técnicas experimentales que permitan obtener resultados promedio (por ejemplo técnicas de dispersión de rayos x) y locales (por ejemplo microscopias electrónicas de transmisión y barrido).

Otras aproximaciones para la caracterización microestructural a partir de datos de difracción de rayos X.

En estos últimos años se han desarrollado nuevos modelos para ajustar el patrón de difracción de rayos x para materiales no cristalinos, incluyendo los nanocristalinos. La nanopartícula o nanoestructura se supone formada por la cristalita y el borde de grano y se supone asimismo que el borde de grano es la superposición de la periferia de las cristalitas y una parte amorfa. Esta región se caracteriza por poseer una estructura cristalina desordenada y el contenido químico puede diferir del de la parte cristalina. Generalmente su espesor se estima en 1nm o 2nm. Sus interfaces, dos o tres capas atómicas, pueden o no presentar rugosidad. Este rasgo depende fuertemente del método de fabricación.

El método de Rietveld es incapaz de considerar otra dispersión que no sea la proveniente de la difracción de Bragg. No obstante, puede utilizarse para describir algunos materiales nanocristalinos, modelándolos como la superposición de diferentes fases. Es razonable asignar una fase cristalina para describir la parte interior de la cristalita y una fase menos cristalina para describir el borde de grano (incluyendo los efectos difusos –interfaz- en el “background”), por ejemplo, Guérault y Greneche [13] pudieron modelar en forma razonable los patrones de difracción de polvos de fluoruro de hierro y galio nanoestructurados con esta aproximación. Estos autores describen al grano con un orden cúbico y el borde de grano con un empaquetamiento al azar que comparte un vértice octaédrico con la parte ordenada.

Existe una clara tendencia a interpretar cuantitativamente los patrones de difracción, basándose en alguna aproximación. La limitación es que para construir un modelo necesitamos conocer la estructura cristalina.

Le Bail [14] en una crítica a los modelos fenomenológicos –por considerar que no poseen un claro fundamento físico y que el objetivo de los mismos es mejorar el ajuste de la función matemática propuesta para describir el perfil de las líneas de difracción– propone un método de descomposición que no utiliza un modelo estructural de referencia y determina la estructura por un método *ab initio* a partir de los datos de difracción de polvo.

Si bien el cuestionamiento de Le Bail es válido, el empleo de su método en sistemas de baja simetría es de muy difícil concreción. Los métodos fenomenológicos constituyen, por lo tanto, una mejor aproximación para la descripción de la microestructura que la mera aplicación de los modelos usuales isotrópicos, alguno de los cuales sólo tienen en cuenta la disminución del tamaño de grano para dar cuenta del ensanchamiento de las líneas de difracción.

II. Dispersión de rayos X de bajo ángulo

Las propiedades de materiales nanoestructurados no sólo dependen del tamaño, pequeñas variaciones de forma pueden inducir cambios importantes en las propiedades de dichos compuestos. Una de las técnicas utilizada para caracterizar morfológicamente a éstos materiales, es la dispersión de bajo ángulo (Small-angle X-ray, SAXS). Se denomina SAXS a la dispersión de rayos X cuando las medidas se confinan a ángulos menores a 10 grados. Esta técnica requiere un material con densidad electrónica heterogénea en escala nanométrica, permitiéndonos obtener información relevante de la forma, tamaños, distribución de tamaños y correlación espacial de la densidad electrónica heterogénea. Estas medidas proveen información relevante si el radio promedio es del orden de 5 a 500 veces la longitud de onda utilizada en el experimento. Generalmente los experimentos SAXS se realizan por transmisión. Los detalles de ésta técnica se incluyen en el apéndice A.

III. Microscopía electrónica.

La microscopía electrónica, ofrece una solución ideal a las dificultades presentadas por la limitada resolución de los microscopios ópticos. Las longitudes de onda utilizadas son menores a 1Å, de modo que es posible tener resolución atómica y, como en la microscopía óptica, el patrón de difracción puede ser transformado directamente en imagen usando lentes apropiadas.

En el microscopio electrónico los electrones son generados por emisión termoiónica del filamento de un cátodo (frecuentemente tungsteno), y “monocromatizados” por aceleración debida a un potencial V . Para un voltaje acelerador de 100eV, la longitud de onda es 0,037Å. Los electrones son dispersados por los potenciales atómicos de los átomos de la muestra, y, como en rayos X, los picos de-

crecen con $\sin\theta / \lambda$. En contraste con los rayos X y los neutrones, la dispersión de los electrones por la materia es muy fuerte ($f_e = 10^4 f_x$) y por lo tanto la difracción de electrones puede emplearse para estudiar muestras gaseosas. Sin embargo la interpretación de los resultados no es simple.

a- Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía de barrido consiste en el empleo de un haz de electrones angosto para barrer la superficie de la muestra en estudio. Cuando los electrones impactan sobre la superficie se generan diferentes señales, la detección de las mismas permite la obtención de imágenes o de la composición elemental de la muestra. Las tres señales que proveen la mayor parte de la información que puede obtenerse de una micrografía SEM son los electrones secundarios, los electrones retrodispersados y los rayos x. Los átomos que se encuentran en la superficie de la muestra emiten electrones secundarios cuya detección puede interpretarse fácilmente como una imagen de la superficie. El contraste de la imagen está determinado por la morfología de la superficie. Un haz fino permite obtener imágenes de alta resolución. Los electrones retrodispersados son los electrones “reflejados” por los átomos de la muestra. El contraste en la imagen está determinado por el número atómico de los elementos presentes en la muestra. La imagen, por lo tanto muestra la distribución de las fases químicas. Dado que estos electrones son emitidos desde el interior de la muestra la resolución de la imagen no es tan buena como la de los electrones secundarios. La interacción del haz primario con los átomos de la muestra origina transiciones electrónicas que dan lugar a la emisión de rayos x, los que tendrán la energía característica del átomo en el que se produjo la transición. La detección y medida de la energía permite realizar un análisis elemental (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy or EDS). EDS es un análisis cualitativo rápido o, si se emplean los estándares adecuados, es un análisis cuantitativo de la composición elemental de las muestras con una profundidad de muestreo de 1-2 μm . Los rayos x pueden también emplearse para levantar mapas de la distribución de los elementos en la superficie de la muestra.

Bibliografía

- [1] A.J.C.Wilson Mathematical theory of x-ray powder diffractometry, Philips Technical Library, Eindhoven (1963).
- [2] J. Timmers, R. Délhez, F. Tuinstra, F. Peerdeman; Accuracy in Powder Diffraction II, NIST Special Publication 846, ed. J. K Stalick, p. 217 (1992).
- [3] J. G Van Berkum, G. J. Sprong, T. H. de Keijser, R. Delhez, *Powd. Diff* 10, 2 (1995).
- [4] I. J. Langford Defect and Microstructure Analysis by Diffraction, eds. R. Snyder, J. Fiala, H. J. Bunge, IUCr/Oxford University Press, Oxford, 59 (1999).
- [5] B. E. Warren X-ray diffraction Addison –Wesley Pub.Co, Massachussets (1969).
- [6] G. K. Williamson, W. H. Hall. *Acta Metal* 1, 22 (1953).
- [7] R. A. Young, “The Rietveld Method”, Oxford University Press (1993).
- [8] R. A. Young, en: R. A. Young (Ed.), *The Rietveld Method*, Oxford University Press, Oxford, 1993, pp. 1 y referencias a partir de ésta.
- [9] J. Rodríguez-Carvajal. “FullProff: A program for Rietveld refinement and pattern matching analysis” Satellite Meeting on powder Diffraction of the XV Congreso the IUCr, Toulouse, France, p.127 (1990).
- [10] P. W. Stephens, *J. Appl. Crystallogr.* 32, 281 (1999).
- [11] M. Järvinen, *J.Appl.Crystallogr.* 26, 525 (1993).
- [12] A. E. Bianchi, L. Montenegro, R. Viña, G. Punte, *Powder Diffraction Suppl.* 23 (2) S81 (2008).
- [13] H. Guérault, J. M. Greneche, *J. Phys: Codens Matter* 12, 4791 (2000).
- [14] A. Le Bail, A. Jounneax, *J. Appl. Cryst.* 30, 265 (1997).

Capítulo 3.

Propiedades magnéticas de óxidos antiferromagnéticos nanoestructurados.

I. Modelos existentes.

El magnetismo del material nanoestructurado posee varias propiedades características que difieren del material volumétrico correspondiente. Por lo tanto, analizaremos cómo se modifica el mecanismo –basado en las interacciones de superintercambio entre vecinos cercanos- que en los materiales antiferromagnéticos produce el orden antiparalelo de los momentos magnéticos, al pasar del material másico al nanométrico.

Vamos a comenzar el capítulo dando una breve introducción al fenómeno de superintercambio (en el material volumétrico), presentando la evolución temporal de los fundamentos teóricos que han inspirado los modelos vigentes en la actualidad y conducido a las formulaciones matemáticas correspondientes.

Todos los tipos de magnetismo se originan en fenómenos cuánticos. La magnitud de las interacciones puramente magnéticas (dipolo-dipolo) no permite predecir los valores relativamente altos de las temperaturas de orden observadas en muchos materiales magnéticos, temperaturas que se corresponden con energías del orden de 0,1 eV, características de las excitaciones electrónicas en sistemas atómicos. La profundización en estos aspectos y el desarrollo de la teoría cuántica de la estructura electrónica de la materia condujo al reconocimiento de que las interacciones electrónicas (de naturaleza fundamentalmente electrostática) originan los ordenamientos magnéticos colectivos. El efecto combinado de la interacción coulombiana y el principio de exclusión de Pauli entre dos átomos con espines \mathbf{S}_1 y \mathbf{S}_2 se introduce a través de un potencial de interacción efectivo de la forma:

$$V = -J(R_{12}) \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (1)$$

donde $J(R)$ es la energía de intercambio. Su valor será importante y permitirá explicar ordenamientos ferro y aniferromagnéticos siempre y cuando exista un solapamiento entre las funciones de onda correspondientes a los estados fundamentales de los átomos 1 y 2.

Está claro que el comportamiento magnético colectivo de materiales aisladores constituidos por átomos magnéticos cuyos electrones están localizados y no son vecinos más próximos (como sucede en muchos óxidos y halogenuros de metales

de transición) no puede ser predicho por la interacción de intercambio directa dada por la ecuación (1).

El primero en abordar el desarrollo de un modelo para explicar el fenómeno que se conoce actualmente como interacción de superintercambio fue Kramer [1], quien propuso una interacción indirecta entre los átomos magnéticos mediada por los aniones.

Anderson, en 1950 [2], revisa la propuesta de Kramer y encuentra que la convergencia es pobre. El modelo de Kramer es equivalente a darle algún peso en la función de onda total a configuraciones electrónicas en las que los aniones tienen una componente paramagnética. Partiendo de esta idea, Anderson, utilizó un sistema de cuatro electrones en una molécula lineal para explicar la interacción de super-intercambio. En el estado fundamental hay un electrón en cada catión (d_1 y d_2) y dos electrones en el mismo estado p en el catión no magnético (no tiene en cuenta los momentos orbitales que supone bloqueados). Las hipótesis con las que trabaja son: las funciones de onda d no se superponen; existe una probabilidad distinta de cero de que uno de los electrones p del catión pase a un estado de uno de los cationes, probablemente a un estado s , y que ese estado esté acoplado magnéticamente con el estado d de dicho ión magnético.

Con el fin de encontrar una convergencia más rápida, Anderson en 1959 [3] introdujo los orbitales moleculares formados por una combinación lineal de los orbitales $3d$ de los cationes con los orbitales p de los iones negativos que intervienen en el fenómeno, combinación que originan los orbitales moleculares ligantes y antiligantes. Los primeros están principalmente ocupados por los electrones de los iones negativos, mientras que en los segundos existe una alta probabilidad de encontrar a los electrones $3d$, los cuales proveen el magnetismo al sistema. Debido a la superposición de los orbitales es posible la transición entre estados. No obstante, la repulsión Coulombiana tenderá a impedir tal transición. En este modelo, la perturbación de segundo orden provee una interacción de intercambio antiferromagnética que tiene la forma:

$$(4t^2/U) \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \text{ (Hamiltoniano de Hubbard)} \quad (2)$$

donde t es la matriz de transición de un electrón perteneciente a un átomo hacia un átomo vecino, y U es la energía de interacción Coulombiana entre electrones

diferentes en un mismo átomo. En el límite de $U \ll t$, el electrón puede moverse a través del cristal, dando origen a los electrones de conducción. En contraste, si $t \ll U$, la repulsión predomina e impide la formación de bandas y el material será un aislador. Para este caso Anderson demuestra que la tendencia a la localización da lugar a la interacción antiferromagnética que denomina superintercambio. La interacción de super-intercambio proviene de la energía de perturbación en el límite aislante. Existe una gran dificultad para evaluar el signo y la magnitud de la energía de intercambio a partir de los principios de la mecánica cuántica, por lo cual Goodenough y Kanamori [4] desarrollaron reglas semiempíricas para explicar la ocupación de los niveles d dictadas por la teoría de campo ligantes.

El principal rasgo de la interacción de super-intercambio es que el enlace del ión magnético (con capas d parcialmente llenas) – ligando – ión magnético forme un ángulo de 180° el cual produce un orden antiferromagnético. Por otro lado, si el enlace ión magnético - ligando – ión magnético forma un ángulo de 90° , el orden será ferromagnético y la interacción será mucho más débil.

Los materiales antiferromagnéticos, también pueden ser entendidos usando el modelo de Weiss (aproximación de campo medio), dividiendo el material en dos subredes de espines opuestos, las cuales interaccionan mutuamente. La magnetización de las subredes puede fluctuar debido a la energía de anisotropía magnética (de origen magneto cristalina, de forma o magneto elástica) la que puede ser de magnitud comparable a la energía térmica.

Dormann et al [5] consideraron que las propiedades peculiares de nanopartículas y nanoestructuras podían interpretarse en función del tamaño finito y efectos colectivos inducidos por la zona entre las partículas y / o las interacciones entre granos.

Las investigaciones en magnetismo nanoestructurado, con tamaños cada vez menores, plantean un desafío en cuanto a la estabilidad magnética de las partículas debido a la agitación térmica.

Los materiales magnéticos poseen una temperatura crítica, T_{cr} que separa al estado ordenado del desordenado. La energía a la cual el orden desaparece por agitación térmica satisface la ecuación

$$k_B T_{cr} = E_m,$$

dónde E_m es la intensidad de interacción magnética y k_B es la constante de Boltzmann.

En los materiales magnéticos blandos, por debajo de la temperatura crítica, el orden producido por las interacciones magnéticas es casi independiente de la temperatura, mientras que a temperatura ambiente éstas compiten con la agitación térmica. En contraste, los materiales magnéticos duros, a temperatura ambiente, están ordenados microscópicamente, debido a las interacciones electrostáticas entre dominios. Esas regiones ordenadas tienen dimensiones del orden de 10^7 distancias interatómicas y están separadas por las paredes de Bloch. El sistema adoptará la configuración de mínima energía, que pesará contribuciones de energía de intercambio, anisotropía y paredes de dominio, que determinarán el tamaño y la forma de los dominios.

Cuando el tamaño del cristal decrece, la competencia entre la energía magneto elástica y el costo energético requerido para crear una pared de dominio induce estructuras de monodominios, cuyos tamaños oscilan entre 20-800nm.

En las nanoestructuras, que usualmente son monodominios, se considera que los momentos atómicos se mueven coherentemente, por lo cual el momento magnético será: $\mu = N \mu_{at}$, donde μ_a es el momento magnético atómico y N es el número de átomos magnéticos que forman a la nanoestructura. Como N es grande se puede despreciar la cuantización y tratar clásicamente al espín.

Generalmente la anisotropía magnética se supone uniaxial y la expresión de la energía de anisotropía es:

$$E(\theta) = K V \text{sen}^2\theta \quad (3)$$

donde K es la constante de anisotropía magnética, V es el volumen de la partícula y θ es el ángulo entre la dirección de magnetización y el eje de fácil magnetización. De la expresión anterior vemos que la energía de anisotropía tiene dos mínimos uno en 0 y el otro en π , separados por una barrera de energía de altura KV, como se muestra en la Figura 1.

Se utiliza una ley de tipo Arrhenius para describir la relajación magnética temporal de estos monodominios magnéticos.

$$M(t) = M_0 \exp(-t/\tau) \quad (4)$$

En la ecuación anterior M_0 es la magnetización inicial y τ es el tiempo promedio

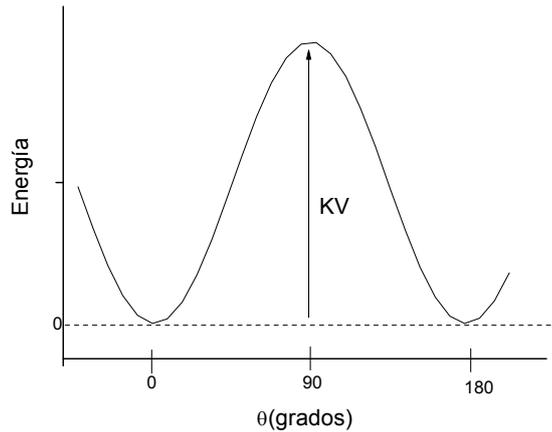


Figura 1. Dependencia angular de la barrera de energía para campo magnético externo nulo.

requerido para invertir la magnetización de la subred, el que está dado en forma aproximada por la expresión de Néel-Brown [6,7]

$$\tau = \tau_0 \exp (KV / K_B T) \quad (5)$$

donde K_B es la constante de Boltzman y T la temperatura.

El factor τ_0 tiene un valor típico en el rango de $10^{-13} - 10^{-9}$ s y, generalmente presenta dependencia con la temperatura, el tamaño de partícula y la anisotropía magnética. Está asociado a la frecuencia de tentativas de saltos del momento magnético de la partícula entre los sentidos opuestos del eje de fácil magnetización.

El comportamiento magnético depende de la relación existente entre el tiempo utilizado para efectuar la medida, τ_m , y el tiempo de relajación del sistema, τ . Para tiempos de mediciones mucho mayores al tiempo de relajación, el sistema llega al equilibrio termodinámico, en el caso contrario se observan propiedades cuasiestáticas del sistema y a este régimen se lo conoce como bloqueado. La temperatura que separa esto dos regímenes se llama temperatura de bloqueo T_B . Por lo tanto el valor de la temperatura de bloqueo depende de la técnica experimental empleada para determinarlo.

Numerosos estudios de magnetización en nanopartículas antiferromagnéticas han mostrado que la magnetización y la susceptibilidad de estos materiales en presencia de campos son considerablemente mayores que la correspondiente a los

materiales volumétricos. Néel [8], en 1961 sugirió que esto podría originarse en la presencia de un número finito de átomos descompensados. En su primer modelo los espines descompensados, estaban localizados al azar en la red. Posteriormente propuso que si el interior de la red se supone libre de defectos, los espines descompensados se hallan en la superficie. Como ya hemos mencionado en la introducción, recientemente se ha sugerido que el momento magnético en las partículas antiferromagnéticas podría provenir de la magnetización termoinducida [9]. Esta contribución se ve reflejada en el hecho de que las dos subredes que forman al material magnético no son estrictamente antiparalelas en los estados excitados, incrementándose el momento neto cuando aumenta la temperatura. Por lo tanto, en partículas antiferromagnéticas, el momento magnético total tendrá ambas contribuciones: espines descompensados y momentos termoinducidos.

Típicamente, las curvas de magnetización en función de la temperatura, para temperaturas superiores a la de bloqueo y para partículas no interactuantes, se ajustan con la función de Langevin (Figura 2)

$$\langle M \rangle_T = M_0(T) L(\mu B_{\text{ext}} / k_B T) + \mu_0 \chi_{\text{AF}} B_{\text{ext}} \quad (6)$$

donde M es la magnetización, $M_0(T)$ es la magnetización de saturación a la temperatura T , μ_0 es la permeabilidad del vacío, χ_{AF} es la susceptibilidad antiferromagnética y $L(\mu B_{\text{ext}} / k_B T)$ tiene la forma dada en la expresión 7 y presentada en la Figura 2.

$$L(\mu B_{\text{ext}} / k_B T) = \coth(\mu B_{\text{ext}} / k_B T) - (k_B T / \mu B_{\text{ext}}) \quad (7)$$

Esta aproximación resulta buena, si la energía Zeeman ($\sim \mu B_{\text{ext}}$) es mucho mayor que la energía de anisotropía ($\sim k_B T$). En el caso de partículas ferromagnéticas o ferrimagnéticas, esta aproximación normalmente se verifica, ya que las partículas tienen momentos magnéticos grandes. En partículas antiferromagnéticas sólo podrá usarse cuando la energía de anisotropía sea despreciable. Las partículas antiferromagnéticas poseen momentos magnéticos relativamente pequeños por lo cual la energía Zeeman es frecuentemente pequeña comparada con la energía de anisotropía, hecho que da lugar a desviaciones de la función de Langevin, que pueden ser significativas [10].

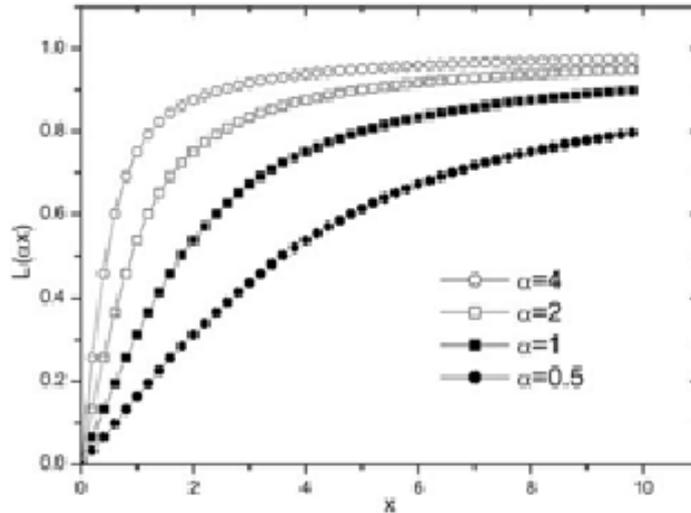


Figura 2: Gráfico de la función de Langevin $L(\alpha x) = \coth(\alpha x) - \alpha x$ vs x , para distintos valores de α .

Si la muestra de partículas no interactuantes es mono dispersa, la magnetización medida enfriando sin campo magnético (ZFC) en función de la temperatura, tendrá un máximo a la temperatura de bloqueo, Figura 3. Sin embargo, es importante recalcar que la susceptibilidad magnética en un antiferromagneto tiene un máximo para la temperatura de Néel, transición del estado paramagnético al estado antiferromagnético. Por lo cual hay que ser cuidadoso al asignar el máximo.

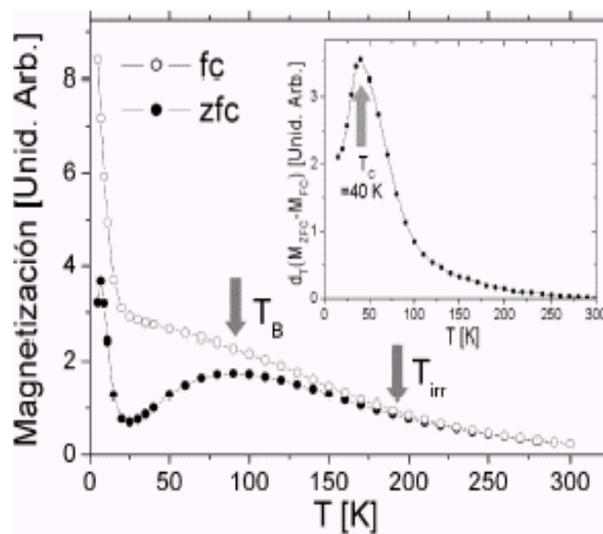


Figura 3. Medidas ZFC-FC para partículas de $(\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{70}\text{B}_{30}$ dispersadas en un polímero. Se muestra la temperatura de irreversibilidad y la temperatura de bloqueo. Tomado de la referencia [11].

Debajo de la temperatura de bloqueo o de la temperatura de Néel, las muestras antiferromagnéticas exhiben un débil ferromagnetismo. Se han observado delga-

dos lazos de histéresis cuando se grafica $M(H)$. Cuando las medidas de M se realizan aplicando un campo magnético durante el proceso de enfriamiento (FC), los lazos de histéresis frecuentemente exhiben el fenómeno de anisotropía de intercambio (H_E), es decir un corrimiento del origen del lazo de histéresis.

Mencionaremos algunos aspectos fenomenológicos y modelos existentes en la literatura para describir este fenómeno.

II. Anisotropía de intercambio

La comprensión de este fenómeno, aun sigue siendo un desafío, pese, a que el mismo ha sido descubierto medio siglo atrás por Meiklejohn y Bean [12]. Probablemente el número de variables que intervienen tales: como la estructura de la interfaz, las distintas orientaciones de los espines con respecto a la interfaz, la intensidad del campo con la que se mide, entre otras, no han sido tenidas en cuenta en forma adecuada de modo de poder obtener una descripción satisfactoria.

El rasgo característico es el corrimiento del origen del lazo de histéresis de $H = 0$ a $H \neq 0$, ilustrado en la Figura 4. El mismo, se origina en el fenómeno de anisotropía de intercambio entre dos materiales magnéticos con diferente orden, cuando están en contacto.

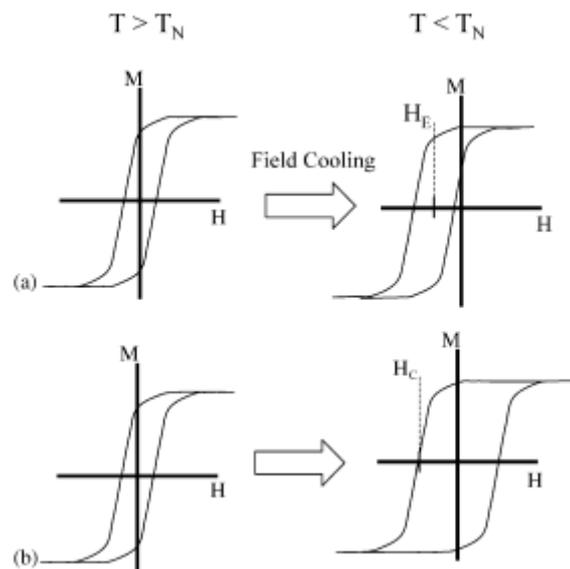


Figura 4. Representación esquemática de los principales efectos de anisotropía de intercambio: (a) corrimiento del lazo de histéresis, (b) aumento del campo coercitivo, publicada por J. Nogués *et al*, [13].

Si la dirección del campo (en la medida efectuada enfriando la muestra bajo la acción de un campo magnético), es definida como positiva, en general, H_E será ne-

gativo. Sin embargo, de acuerdo con la literatura existente sobre el tema [13] se ha encontrado en medidas realizadas enfriando con campos, que cuando éstos son suficientemente grandes, el lazo de histéresis se desplaza en el mismo sentido que el campo aplicado. La magnitud del campo que se necesita para producir una anisotropía de intercambio positiva, depende fuertemente de la microestructura de la muestra, así como de la interfaz de acoplamiento [14].

Otro rasgo característico de este fenómeno es que H_E depende del número de medidas realizadas con la misma muestra (“training effect”), decreciendo su valor cuando el número de medidas aumenta [15]. Es importante destacar que este fenómeno es más importante en el material antiferromagnético policristalino o en sistemas pequeños, que en monocristales o películas delgadas.

En pequeñas partículas antiferromagnética, los espines desacoplados de la superficie proveen el ferromagneto. Un extenso trabajo de revisión del tema, enfatizando los resultados experimentales, ha sido realizado por Nogués y Shuller [16-17]. En los primeros modelos [18] y en la “imagen intuitiva” que describe Nogués proponen una configuración colineal entre los espines del ferromagneto y del antiferromagneto y la interfaz, pudiendo tener tanto un acoplamiento ferromagnético a través de la interfaz ($J_{F/AF} > 0$) como un acoplamiento antiferromagnético ($J_{AF} < 0$). Con este modelo se predicen valores de H_E mucho mayores que los observados experimentalmente. En el artículo de “review” de Kiwi [19], se resumen las principales características y modelos existentes. En 1967 Néel [20] publicó un modelo que se aplica a sistemas constituidos por una capa antiferromagnética, que posee una débil anisotropía, acoplada a través de la interfaz con un ferromagneto delgado. Este modelo supone que la magnetización es uniforme en ambos materiales. Veinte años después de la publicación de Néel [20], Malotemoff [21], propone un modelo para la anisotropía de intercambio, basado en una interfaz rugosa con momentos compensados y descompensados. La pared rugosa eleva el momento magnético, produciendo una anisotropía uniaxial, que sería la causante de la asimetría de los lazos de histéresis. Seguidamente, Mauri *et al.* [22] presentaron un modelo en el cual suponen que: la interfaz del ferromagneto es perfectamente lisa, la magnetización del F y el AF son paralelas, el espesor del F es mucho más pequeño que las paredes de dominio en F, existen paredes de dominio en el interior del AF. En 1997, Koon [23] explicó el problema de la anisotropía de intercambio en películas delgadas utilizando el modelo de Heisenberg suponiendo que las

redes magnéticas son ortogonales. Fue el primero en suponer un orden magnético como el mencionado. Schulthess y Butler [24], combinaron los modelos de Malzemoff y Koon, en 1999. En 2001, Kiwi *et al.* [19] propusieron un modelo, para sistemas donde la anisotropía del AF es muy grande, luego el costo energético de crear paredes en el AF es considerable. En su modelo suponen que los espines en el AF están levemente inclinados por debajo de la temperatura de Néel.

Stiles y Mc Michael [25] adoptan una aproximación conceptualmente diferente. Los espines descompensados provienen de la energía de anisotropía uniaxial y consideran al AF como un monodominio. Recientemente Mata *et al.* [26] propusieron un modelo cuántico que permite predecir un valor adecuado para describir la anisotropía de intercambio. Ninguno de los modelos anteriores es cerrado, no existe un completo entendimiento de la influencia de la rugosidad o dependencia del tamaño de partícula sobre los valores de la anisotropía de intercambio. Se ha observado, en películas, que H_E es inversamente proporcional al espesor del F [27], pero poco se sabe de la relación sobre el espesor (o tamaño) del AF. Si el espesor del AF es superior a 20nm, H_E es independiente del espesor, pero si el espesor disminuye aparece una dependencia que se ve condicionada por el hecho de que para que el fenómeno aparezca debe verificarse que $K_{AF} t_{AF} \geq J_{int}$.

Otro tema interesante que ha sido muy poco estudiado, es la dependencia de la temperatura de Néel y de bloqueo con el espesor de la película o tamaño de partícula. La temperatura de bloqueo es la temperatura a la cual desaparece la anisotropía de intercambio, $H_E = 0$, (no confundir con la que aparece en el modelo de superparamagnetismo). Esta puede ser mucho menor que el valor que posee para el material volumétrico o aproximadamente igual. Otros factores que influyen en la temperatura de bloqueo son la estequiometría [28] o la presencia de fases múltiples [29].

Otro parámetro que caracteriza al lazo de histéresis es el campo coercitivo. Este es fuertemente afectado por la anisotropía de intercambio. El campo coercitivo usualmente aumenta debajo de la temperatura de bloqueo, lo cual probablemente esté relacionado con la anisotropía del AF. El incremento de la coercitividad debajo de la temperatura de bloqueo, puede comprenderse fácilmente. En el caso de un antiferromagneto con pequeña anisotropía, cuando el ferromagneto rota éste arrastra a los momentos AF de manera irreversible, por lo cual se origina un incremento en la coercitividad del FM. Si la anisotropía del AF es importante, se

desacopla del FM, éste no gobierna el movimiento de los momentos en el material AF y consecuentemente la coercitividad se reduce.

Bibliografía.

- [1] H. A. Kramers Physica 1 182 (1934).
- [2] P. W. Anderson Phys. Rev. 79, 2 (1950).
- [3] P. W. Anderson Phys. Rev. 115, 1 (1959).
- [4] http://www.scholarpedia.org/article/Goodenough-Kanamori_rule,
http://www.scholarpedia.org/wiki/index.php?title=GoodenoughKanamori_rule&oldid=50219http://www.scholarpedia.org/article/Talk:GoodenoughKanamori_rule,
Phys. Rev. B 54, 3011 (1996).
- [5] Magnetic Properties of Fine Particles, edited by J. D. Dormann y D. Fiorani (elsevier, New York, 1992).
- [6] L. Néel. Ann Geophys 5, 99 (1949).
- [7] W. F. Bragg. Phys. Rev. 130, 167 (1963).
- [8] L. Néel. C. R. Acad. Sci. Paris 252, 4075 (1961).
- [9] D. E. Madsen, S. Mørup. Phys. Rev. B 74, 014405 (2006).
- [10] M. S. Seehra, A. Punnoose, Phys. Rev. B, 64 132410 (2001).
- [11] M. Knobel, L. M. Socolovsky, J. M. Vargas. Revista Mexicana de Física E 50, 8 (2004).
- [12] W. P. Meiklejohn, C. P. Bean, Phys. Rev. 102 **pag** (1956).
- [13] J. Nogués, D. Lederman, T.J. Moran, I.K Schuller, Phys. Rev. Lett. 76, 4624 (1996).
- [14] J. Phys: Condens. Matter 19, 213202 (2007).
- [15] E. Falcomer, S. H. Charp, J. Appl. Phys. 53, 184 (1972).
- [16] J. Nogués, I. K Schuller, J. Magn. Mater. 192, 203 (1999).
- [17] J. Nogués, J. Sort, V. Langis, V. Skmryev, S. Suriñach, J. S. Muñoz, M. D. Baró. Physics Report 422, 65 (2005).
- [18] W. P. Meiklejohn, J. Appl. Phys, 33, 1328 (1962).
- [19] M. Kiwi, J. Magn. Mater. 234, 584 (2001).
- [20] L. Néel, Ann. Phys. Paris 2, 61 (1967).
- [21] A. P. Malozemoff, Phys. Rev. B 37, 7673 (1988).

- [22] D. Mauri, H. C. Siegman, P.S. Bagus, E. Kay, J. Appl. Phys. 62, 3047(1987).
- [23] N. C. Koon, Phys.Rev.Lett. 78, 4865 (1997).
- [24] T. C. Schulthess, W.H Butler, J.Appl.Phys. 85, 5510 (1999).
- [25] M. D. Stile, R. D. McMichael, Phys. Rev. B 59, 3722 (1999).
- [26] G. J. Mata, E. Pestana, H. Dreysse, M. Kiwi, Physica B 398, 262-266 (2007).
- [27] Review: W. H : Meiklejhon, J.Appl: Phys. 33, 1328 (1962).
- [28] Y.Tsuchiya, K. Josuge, S. Yamaguchi, N. Nakayama; Mater. Trans. JIM 38, 91 (1997).
- [29] M. Tsunoda, Y. Tsuchiya, M. Konoto, M. Takahashi, J. Magn. Mater. 171, 29 (1997).

Capítulo 4.

Hematita, estructura y propiedades magnéticas

I. Estructura cristalina

La hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, es isoestructural con el corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), cristaliza en el grupo espacial $R\bar{3}c$ H y presenta una celda unidad hexagonal con seis fórmulas, cuyos parámetros son $a = 5.0342(3) \text{ \AA}$ y $c = 13.7483(4) \text{ \AA}$, $V=301,75 (1) \text{ \AA}^3$ [1]. La estructura puede ser descrita como un empaquetamiento hexagonal compacto de aniones O_2^- en la dirección $[001]$. Es decir las capas de aniones son paralelas al plano (001) , como se muestra en la Figura 1, y los cationes Fe^{3+} ocupan de manera ordenada $2/3$ de los huecos octaédricos, de modo que se ocupan dos huecos consecutivos en el plano (001) , dejando uno vacante.

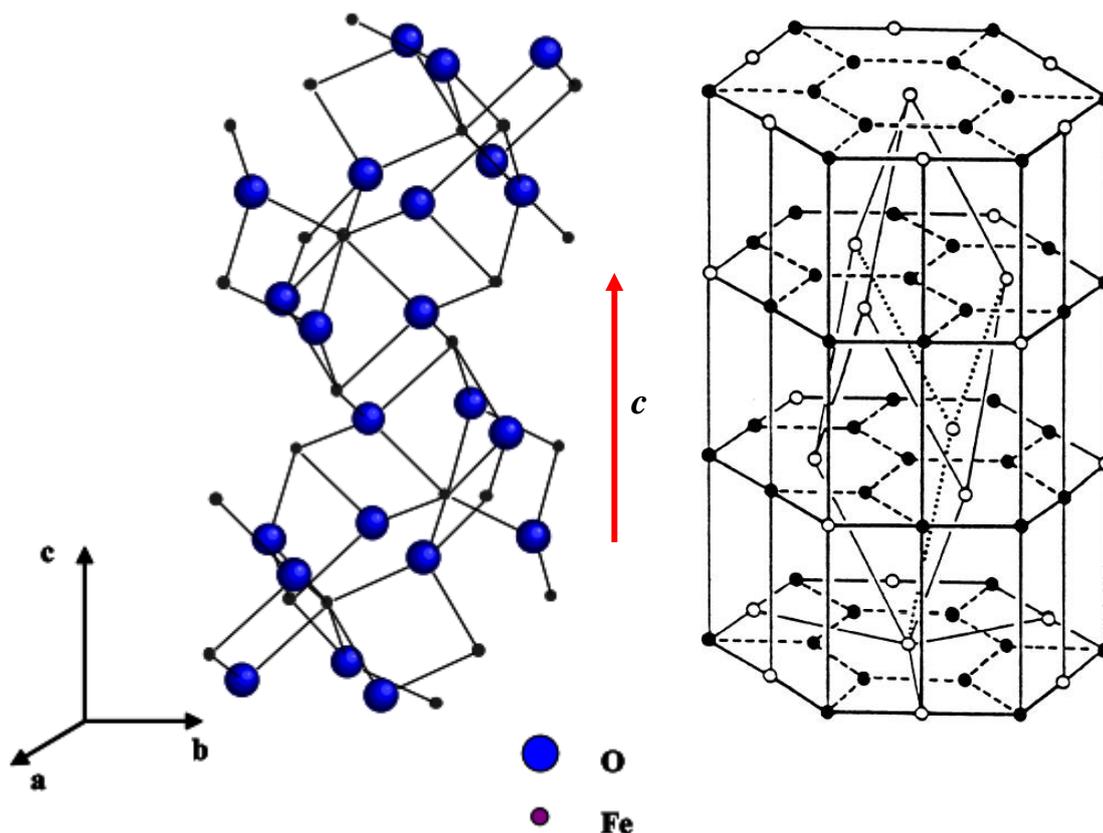


Figura 1. Izquierda: Representación según el modelo de esferas.
Derecha: celda unidad exagonal y primitiva (trigonal).

La estructura de la hematita se puede representar también por octaedros FeO_6 , que comparten aristas con tres octaedros vecinos del mismo plano y una cara con

un octaedro de un plano adyacente, como se muestra en la Figura 2. La unión por caras a lo largo de c induce una distorsión respecto del empaquetamiento ideal dado que los cationes de los octaedros que comparten caras se repelen originando una distorsión trigonal de los octaedros. Tanto en la hematita natural como en la sintética los aniones suelen estar reemplazados por grupos oxidrilo (OH^-). La hematita hidroxilada, de fórmula $\text{Fe}_{2-x/3}(\text{OH})_x\text{O}_{3-x}$, se denomina hidrohematita o protohematita.

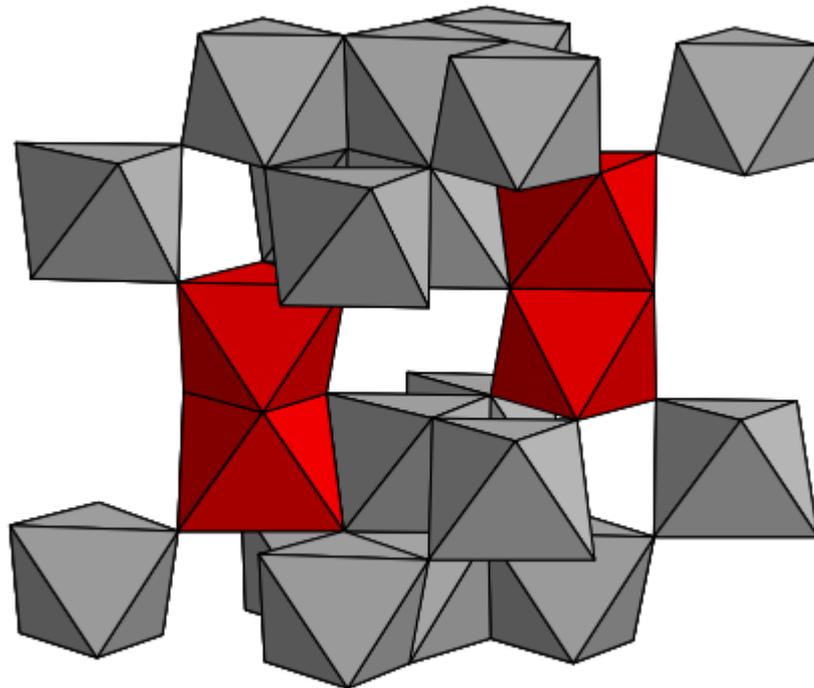


Figura 2. Estructura cristalina de la hematita representación del apilamiento de poliedros, en rojo poliedros que comparten caras.

II. Propiedades magnéticas másicas

La hematita es un antiferromagneto con una temperatura de Néel de $\approx 955\text{K}$. Entre 263 K y 950 K los espines de los cationes Fe^{3+} se alinean en el plano basal, perpendicular al eje c , dando lugar a un ferromagnetismo débil causado por una interacción de intercambio anisotrópica que produce una pequeña inclinación de los espines, $\delta/2 \approx 10^{-3}\text{rad}$. Figura 3 (b) y detalle esquemático Figura 4 [2].

A $T_M = 263\text{ K}$, T_M , los espines experimentan una transición de reorientación, la transición de Morin, que los lleva a alinearse a lo largo del eje c en un estado anti-ferromagnético puro.

De acuerdo con la bibliografía [2 y referencias a partir de ésta] la transición de Morin, tiene lugar debido a la competencia entre dos contribuciones anisotrópi-

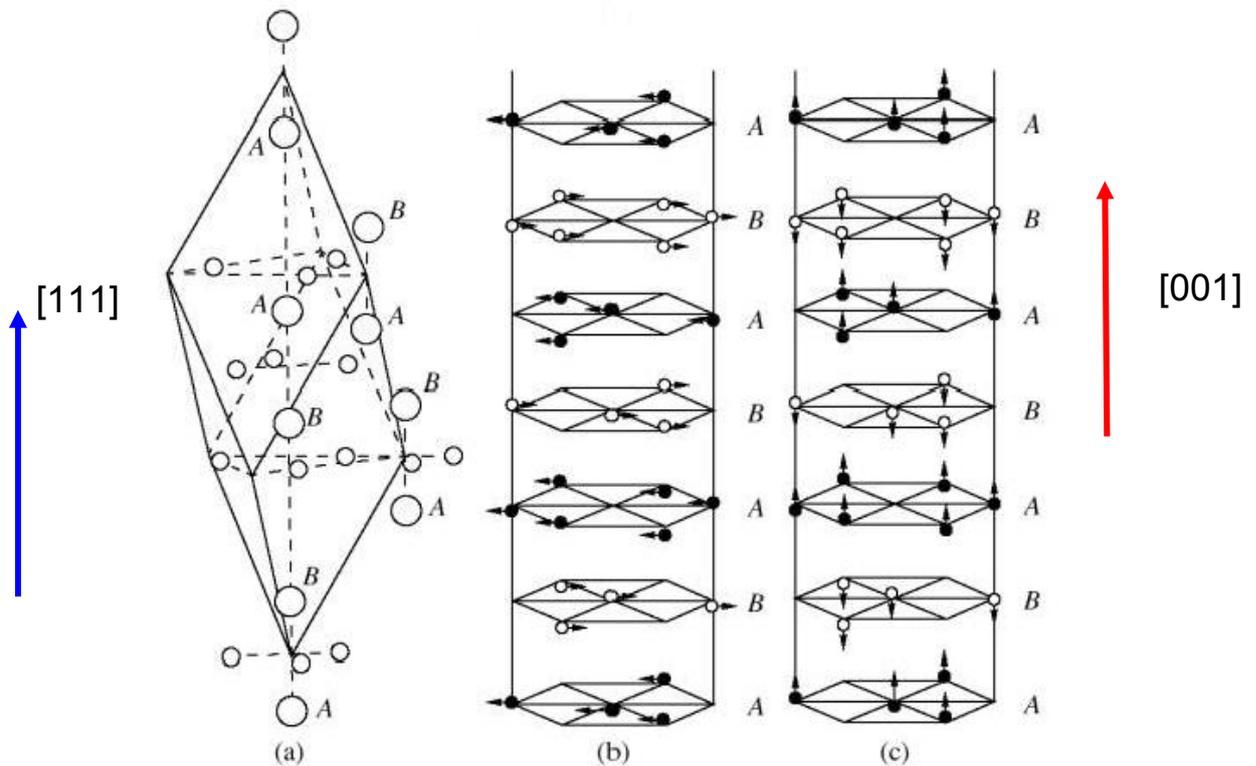


Figura 3. (a) Celda primitiva y nomenclatura de los planos, (b) detalle del ordenamiento de espines para $263 \leq T \leq 950\text{K}$, (c) ordenamiento de espines para $T \leq 263\text{K}$.

cas a la energía del sistema que presentan distinta dependencia con la temperatura,:

- 1) la energía dipolar de largo alcance
- 2) La estructura fina local

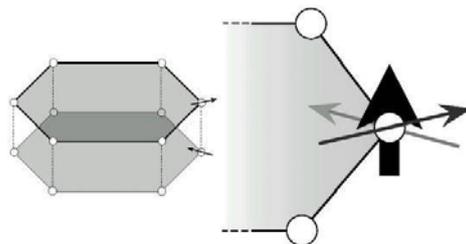


Figura 4. Detalle del apartamiento de los espines del Fe^{3+} del plano (001).

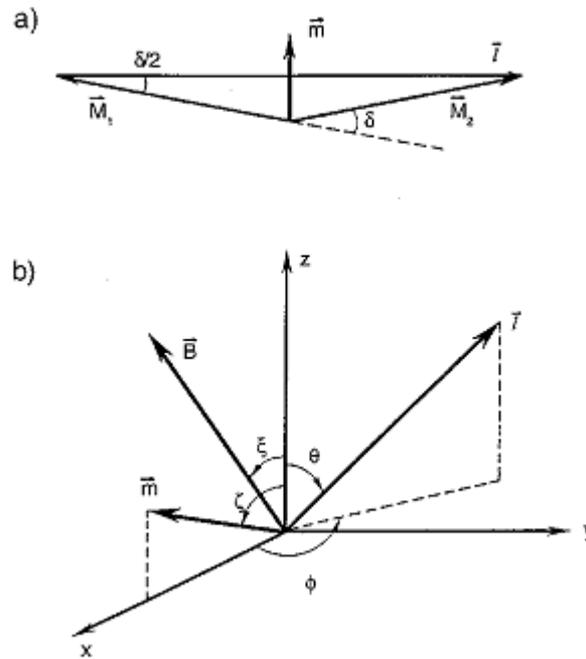


Figura 5. a) Angulo δ entre los momentos magnéticos de las dos subredes (\mathbf{M}_1 y \mathbf{M}_2), $\mathbf{m} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2$ magnetización resultante;
 b) definición de los ángulos en coordenadas polares esféricas con la dirección z coincidente con el eje perpendicular al plano (111).

A pesar de la gran cantidad de trabajos que han abordado estudios sobre las causas y condiciones que influyen en la modificación o supresión de la transición de Morin, el tema es aún materia de discusión con relación a la dependencia de ambos términos con distintos parámetros [3-4], especialmente cuando se trata de sistemas donde la longitud de coherencia estructural es del orden de las decenas de nanómetros.

Estudios existentes en la bibliografía [5-9] han mostrado que la transición de Morin se altera (o no se produce) cuando el sistema es modificado mediante:

- aplicación de presión
- dopaje con impurezas iónicas
- incorporación de grupos OH o agua
- reducción del tamaño de grano
- modificación de la morfología de las partículas que lo componen
- recocidos a distintas temperaturas

Energía magnética del estado WF.

Debido a la simetría de la estructura cristalina, la energía magnética de anisotropía de la hematita es más compleja que la estimación dada por la expresión mostrada en la ecuación 3, del capítulo 3. A continuación, basándonos en la referencia [2] presentaremos un breve resumen de las propiedades magnéticas de la hematita. La energía magnética por unidad de volumen debida a la interacción de intercambio puede escribirse como:

$$F_E = J_e \mathbf{M}_1 \cdot \mathbf{M}_2 - \mathbf{D} \cdot (\mathbf{M}_1 \times \mathbf{M}_2) \quad (1)$$

Donde $|\mathbf{M}_1| = |\mathbf{M}_2| = M$, J_e es el coeficiente de campo medio relacionado a la interacción de intercambio isotrópica y \mathbf{D} es un vector constante en la dirección [111].

En presencia de un campo magnético, \mathbf{B} , aparece el término Zeeman que tendrá la forma:

$$F_Z = -\mathbf{B} \cdot (\mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2) \quad (2)$$

La energía de la anisotropía magnetocristalina másica se espera que refleje la simetría del cristal por lo tanto es razonable suponer una contribución uniaxial

$$F_U = -\frac{K_1}{2} (\cos^2 \theta_1 + \cos^2 \theta_2) - \frac{K_2}{2} (\cos^4 \theta_1 + \cos^4 \theta_2) \quad (3)$$

donde K_1 y K_2 son las constantes de anisotropía y θ_1 y θ_2 son los ángulos polares entre \mathbf{M}_1 y \mathbf{M}_2 y la dirección [111] respectivamente. A temperatura ambiente $|K_2| \ll |K_1|$ [2].

La reorientación de espín que tiene lugar a la temperatura de Morin está relacionada con el cambio de signo de K_1 de positivo por debajo de T_M a negativo al superar dicha temperatura [2].

La simetría séxtuple del plano basal puede tomarse en cuenta mediante la siguiente expresión para la anisotropía magnetocristalina:

$$F_B = \frac{K_B}{2} (\sin^6 \theta_1 \cos 6\phi_1 + \sin^6 \theta_2 \cos 6\phi_2) \quad (4)$$

donde ϕ_1 y ϕ_2 son los ángulos azimutales de los momentos magnéticos M_1 y M_2 , respectivamente y K_B es la energía de anisotropía correspondiente al plano basal. El valor de K_B es muy pequeño comparado con los valores de K_1 y K_2 .

$$F = F_E + F_Z + F_U + F_B \quad (5)$$

El término de anisotropía de intercambio en la ecuación (1) es el responsable de la pequeña inclinación de la magnetización de las subredes en el estado WF. Si el campo magnético aplicado diera lugar a una segunda contribución a la inclinación, el ángulo de inclinación resultante, δ , que fuera definido en la Figura 5, estaría dado por [2,10]:

$$\sin \delta \approx \frac{1}{J_e M} [B \cos(\zeta - \xi) + DM(\sin^2 \zeta - \cos^2 \theta)^{1/2}], \quad (6)$$

donde ζ , ξ y θ son los ángulos entre la dirección [111], la magnetización resultante, $\mathbf{m} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2$, el campo aplicado y el vector $\mathbf{l} = \mathbf{M}_2 - \mathbf{M}_1$, respectivamente. En el estado WF $K_1 < 0$ y por lo tanto el vector \mathbf{l} yace en el plano basal, $\theta = \pi/2$. Para campo aplicado cero la expresión (6) se reduce a:

$$\sin^2 \delta \approx \left(\frac{D}{J_e}\right)^2 \sin^2 \zeta. \quad (7)$$

El mayor ángulo de inclinación $\delta_0 = D/J_e$ se obtiene cuando \mathbf{m} está en el plano basal. Dado que $\delta_0 \ll 1$ el cambio en la energía uniaxial de anisotropía durante la rotación de \mathbf{m} fuera del plano será despreciable. En campo aplicado cero la energía necesaria para rotar \mathbf{m} un ángulo ζ fuera del plano basal estará dada por el cambio en la densidad de la energía de intercambio (ecuación 1), la que puede escribirse:

$$F_m \approx -K_D \sin^2 \zeta, \quad (8)$$

donde $K_D = (M/D)^2/2J_e$. A partir de la expresión (8) encontramos que para una partícula con un volumen V habría una barrera de energía $K_D V$ para una rotación de \mathbf{m} fuera del plano (111). Si $M = 9.0 \times 10^5 \text{ JT}^{-1} \text{ m}^{-3}$, $MD = 2.0 \text{ T}$ y $MJ_e = 900 \text{ T}$ para hematita másica [2,11,12] podemos estimar el valor de $K_D = 2.0^3 \text{ J m}^{-3}$. Si se aplica al sistema en el estado WF un campo, B , suficientemente grande de modo que \mathbf{m} se alinee con el campo encontramos, a partir de la ecuación (6) que:

$$m = 2M \sin \frac{\delta}{2} \approx \frac{1}{J_e} (B + DM \sin \zeta) \quad (9)$$

donde $0 < \zeta < \pi$, $\xi = \zeta$, $\theta = \pi / 2$ y $\delta_0 \ll 1$. Si B se aplica en el plano basal la magnetización estará dada por: $M = \rho(\sigma_0 + \chi B)$, donde ρ es la densidad, $\chi = (\rho J_e)^{-1}$ es la susceptibilidad másica observada y $\sigma_0 = DM / \rho J_e$ es la magnetización espontánea por unidad de masa. Para $B = 0$ la magnetización espontánea en el plano basal es $m_0 = \rho \sigma_0$.

III. Comportamiento magnético del material nanoestructurado.

Diversos estudios existentes en la bibliografía muestran que el comportamiento magnético másico se modifica drásticamente al variar el tamaño y la forma de las partículas que constituyen el material y que los tratamientos térmicos también influyen en el comportamiento magnético [8-9].

Se ha encontrado en particular que la temperatura a la que se produce la transición de Morin disminuye al disminuir el tamaño de grano [7] y que no tiene lugar el reordenamiento de espín en partículas con diámetro promedio de aproximadamente 20 nm [13-14].

Además de esta restricción en el tamaño de partícula, se ha encontrado que las

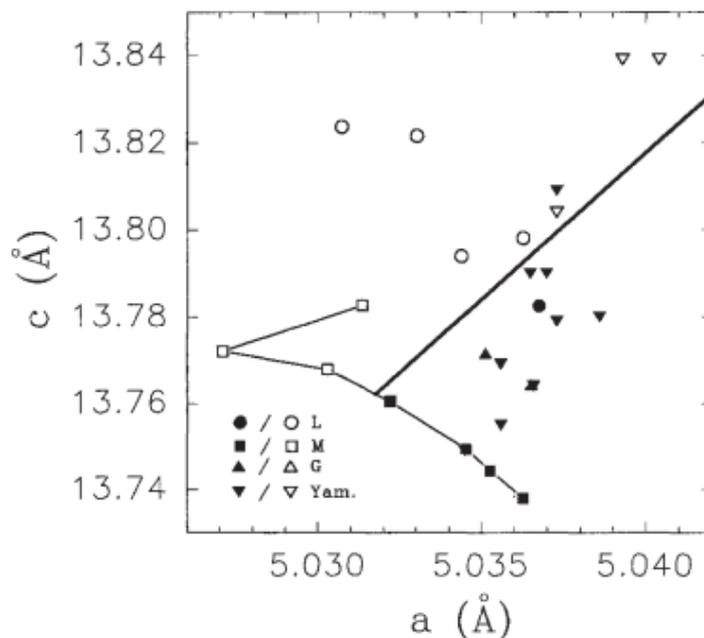


Figura 6. Gráfico que relaciona las constantes de celda con la ocurrencia de la transición de Morin. La línea gruesa delimita las zonas en las que se produce la transición de Morin. Los símbolos llenos corresponden a muestras que presentan la Transición de Morin para $T_M > 4,2K$, los vacíos corresponden a muestras que no se ordenan antiferro por encima de 4,2K.

dimensiones de la celda unidad y el contenido de grupos oxhidrilo (o agua) en la muestra son factores determinantes e interdependientes para posibilitar la transición de reorientación de espines en la hematita.

Dang et al [8] determinaron que en hematita sintética la transición de Morin no está relacionada con la observada en el material másico mediante un solo parámetro físico o estequiométrico sino que se necesita recurrir al menos a dos grados de libertad para establecer las zonas en las que es factible que la transición se produzca, como se muestra en la Figura 6.

Energía magnética del estado WF.

La anisotropía magnética del estado WF en nanopartículas de hematita es más compleja que en el material másico. Idealmente la simetría séxtuple del plano basal debería dar lugar a seis mínimos de energía de acuerdo con la ecuación 4, pero, por ej., en el caso de los estudios realizados por Bødker et al [15] el valor de $T_{Bm} = 143 \pm 5$ K, observado por espectroscopía Mössbauer es muy grande para poder ser atribuido a la débil anisotropía magnetocristalina de la hematita másica en el estado WF ($K_B \sim 1 \text{ Jm}^{-3}$) [2]. Esto sugiere que debe existir otra contribución a la anisotropía en el plano basal y que ésta debe ser mayor. La anisotropía magnetoelástica originada por tensiones suele dominar la anisotropía magnetocristalina excepto para monocristales muy cuidadosamente preparados y montados [2]. Esta contribución a la anisotropía es uniaxial en el plano basal [2] y puede ser suficientemente importante como para superar a las otras contribuciones como por ejemplo las de forma y de superficie en nanopartículas.

Se puede por lo tanto suponer que las contribuciones magnetocristalinas a la densidad de energía, F_U y F_B para la hematita másica, dadas por las ecuaciones 5 y 6 pueden reemplazarse por

$$F_{UB} = -K_1 \cos^2 \theta + K_{Bu} \sin^2 \theta \sin^2 \phi, \quad (10)$$

donde $\phi \approx \phi_2 + \phi_0 \approx \pi - \phi_2 + \phi_0$ donde ϕ_0 es el ángulo entre el eje del cristal y cualquier eje en el plano basal y K_{Bu} es la constante de anisotropía efectiva en el plano basal. Bødker et al [15] demostraron que $\theta \approx \pi/2$. La magnitud $K_D V$ dada en la ecuación (8) sigue siendo válida para obtener la barrera de energía para la rota-

ción de \mathbf{m} fuera del plano basal. Debemos remarcar aquí que tal rotación de \mathbf{m} sólo da lugar a pequeños cambios en θ y ϕ . El cambio de F_{UB} durante tal rotación es por lo tanto despreciable comparado con $K_D V$. Este tipo de rotación da lugar a un comportamiento superparamagnético en las medidas de magnetización pero no en los resultados de espectroscopia Mössbauer, puesto que las fluctuaciones de la dirección de magnetización de las subredes es despreciable. Otro tipo de rotación, que se manifiesta como un comportamiento superparamagnético tanto en las medidas de magnetización como en las de espectroscopia Mössbauer, implica una rotación de 180° de la magnetización de la subred en el plano basal superando la barrera de energía $K_{Bu} V$. Si $K_{Bu} V$ difiere de $K_D V$ podemos esperar barreras de energía diferentes a partir de medidas de espectroscopia Mössbauer y de magnetización. En las medidas de magnetización esperamos ver un "cross-over" de una relajación magnética bidimensional a baja temperatura por encima de la barrera más baja a una relajación magnética más isotrópica a alta temperatura. El primer y segundo tipo de rotaciones se corresponden con los dos modos de alta y baja frecuencia observadas por resonancia magnética electrónica en el estado WF de la hematita [2].

Bibliografía

- [1]. M. Yu Antipin, V. G. Tsirelson, M. P. Flugge, R. G. Gerr, Yu. T. Struchkov, R. P. Ozerov, Doklady Akademii Nauk SSSR' 281, 854 (1985). Código Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) versión 2009, 2: 22505.
- [2] A. H. Morrish, *Canted Antiferromagnetism: Hematite* (World Scientific, Singapore, 1994).
- [3] F. Jiao, A. Harrison, J. C. Jumas, A. V. Chadwick, W. Kockelmann, P. G. Bruce, J. Am. Chem. Soc. 128, 5468 (2006).
- [4] D. E. Madsen, S. Mørup, Phys. Rev. B 74, 014405 (2006).
- [5] R. D. Zysler, D. Fiorani, A. M. Testa, M. Godinhoc, E. Agostinelli, L. Suber. J. Magn. Mater. 29, 204 (1999).

- [6] R.D. Zysler, D. Fiorani, A.M. Testa, E. Agostinelli, L. Suber, M. Godinho. Phys. Rev B 68, 212408 (2003).
- [7] E. Van San, E. De Grave, R.E. Vandenberghe, H. Odesseyn, L. Datas, V. Barron, A. Rousset, Phys. Chem. Miner. 28, 488 (2001).
- [8] M. Z. Dang, D. G. Rancourt, J. E. Dutrizac, G. Lamarche, R. Provencher, Hyperfine Interact. 117, 271 (1998).
- [9] J. F. Bengoa, M. S. Moreno, S. G. Marchetti, R. E. Vandenberghe, R. C. Mercader, Hyperfine Interact. 161, 177 (2005).
- [10] B.R. Morrison, A.H. Morish, G.T. Troup, Phys. Status Solidi B 56, 183 (1973).
- [11] P.J. Flanders, J.P. Remeika, Philos. Mag. 11, 1271 (1965).
- [12] E. Kren, P. Szabo, G. Konozos, Phys. Lett. 19, 306 (1965).
- [13] W. Kunding, H. Bömmel, G. Constabaris, R. H. Lindquist, Phys. Rev. 142, 327 (1996).
- [14] J. Jacob, M. AbdulKhadar, J. Magn. Mater. 322, 614 (2010).
- [15] F. Bødker, M. F. Hansen, C. B. Koch, K. Lefmann, S. Mørup, Phys. Rev. B 61, 6826 (1961).

Capítulo 5.

Producción y caracterización microestructural de partículas pseudocúbicas de hematita (α -Fe₂O₃)

I. Preparación de las muestras

Con el objeto de aportar al conocimiento de la relación entre la microestructura, el tamaño y la forma de las partículas y las propiedades magnéticas de las hemáticas sintéticas, siguiendo la metodología propuesta por Sugimoto *et al.* [1], con pequeños cambios, se sintetizaron partículas pseudocúbicas de α -Fe₂O₃ de 1,8 μ m de lado (muestra original, Figura 1). A tal fin se mezclaron 100cm³ de NaOH, 5,4 molar, con 100cm³ de FeCl₃, 2 molar, durante 5 minutos. El gel se mantuvo a 373K durante doce días y finalmente fue lavado y centrifugado varias veces para eliminar el NaCl y secado a 353K. Posteriormente dichas partículas se sometieron a los siguientes tratamientos térmicos: 473K, 573K, 673K, 773K y 873K. A la muestra original la rotularemos Ho y a las tratadas: H473, H573, H673, H773 y H873, respectivamente.

El análisis elemental de todas las muestras, realizado por espectroscopía de absorción atómica en un equipo Varian AA240, indicó que todas contienen Fe y O y un máximo de Na como impureza de 920 ppm.

La posible existencia de agua o grupos oxidrilos en las muestras fue controlada mediante análisis termogravimétrico (TGA), empleando un Shimadzu TGA-50, y espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) empleando un Bruker IFS66 con una resolución de 1 cm⁻¹ mediante la adición de 32 corridas.

II. Caracterización de las muestras.

Microscopia de barrido

Las micrografías fueron obtenidas con un microscopio de barrido (SEM) Phillips 505 siguiendo procedimientos normales. La Figura 1a corresponde a la muestra Ho (muestra de partida) y la 1b a la H873. Ho esta constituida por partículas de tamaño uniforme de aproximadamente 1,8 μ m de lado con morfología pseudocúbica en coincidencia con los resultados de Sugimoto *et al.* [1]. Los distintos tra-

tamientos térmicos no producen cambios morfológicos ni de tamaño en las partículas como puede verse en la Figura 1b.

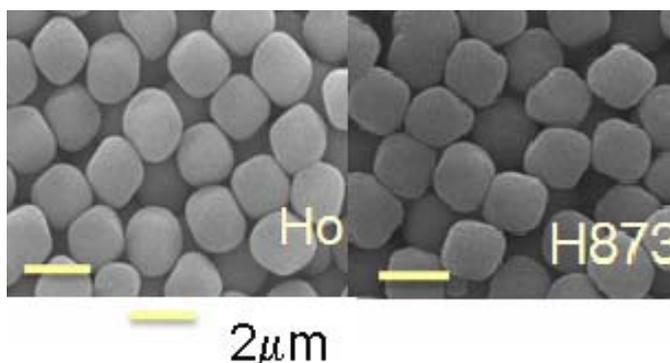


Figura 1 (izquierda) microscopía electrónica de barrido para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{Ho})$ (derecha) microscopía electrónica de barrido para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a 873K (H873).

Difracción de rayos x

Los patrones de difracción de todas las muestras, que se presentan en la Figura 2, se obtuvieron a temperatura ambiente utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5406\text{\AA}$), en un difractómetro Phillips PW-1710 con monocromador de haz de salida. Los datos fueron colectados en el rango $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$, con un paso de $0,02^\circ$ y con una razón de conteo no menor a 15 segundos por paso.

Dichos patrones muestran que el único compuesto en todas las muestras es la hematita. El ancho de las líneas de difracción indica que las partículas son policristalinas como las obtenidas por Shindo *et al.* [2] y Rath *et al.* [3].

III. Obtención de parámetros microestructurales mediante distintos modelos.

Los datos de difracción fueron analizados por el método de Rietveld, (programa Fullprof, [4]) usando para ajustar la forma de línea una función pseudo Voigt. El modelo estructural y la notación empleada para numerar los átomos corresponde a la nomenclatura de Blake *et al.* [5]. En la Tabla 1 pueden verse los valores obtenidos para los distintos parámetros cuando se emplea un modelo isotrópico para el tratamiento del tamaño de cristalita y de las microtensiones residuales.

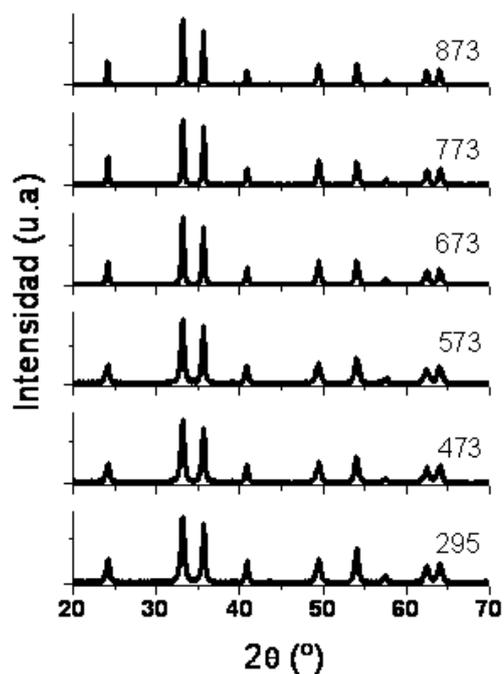


Figura 2. Patrones de difracción de rayos X para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a las temperaturas mencionadas

Muestra	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	$\langle D \rangle$ (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-4}$)
293	5.0364(1)	13.7819 (1)	302.75(1)	35.2 (1)	5.5(1)
473	5.0358(1)	13.7685(1)	302.38(1)	32.2(2)	6.0(1)
573	5.0353(1)	13.7581(1)	302.09(1)	36.8(3)	6.0(1)
673	5.0347(1)	13.7527(1)	301.90(1)	42.7(2)	5.7(1)
773	5.0349(1)	13.7543(1)	301.97(1)	56.7(3)	1.8(1)
873	5.0349(1)	13.7508(1)	301.89(1)	66.3(2)	$4.2 (1) \times 10^{-2}$

Tabla 1. Parámetros de celda, tamaño de cristalita y deformación, ajuste isotrópico.

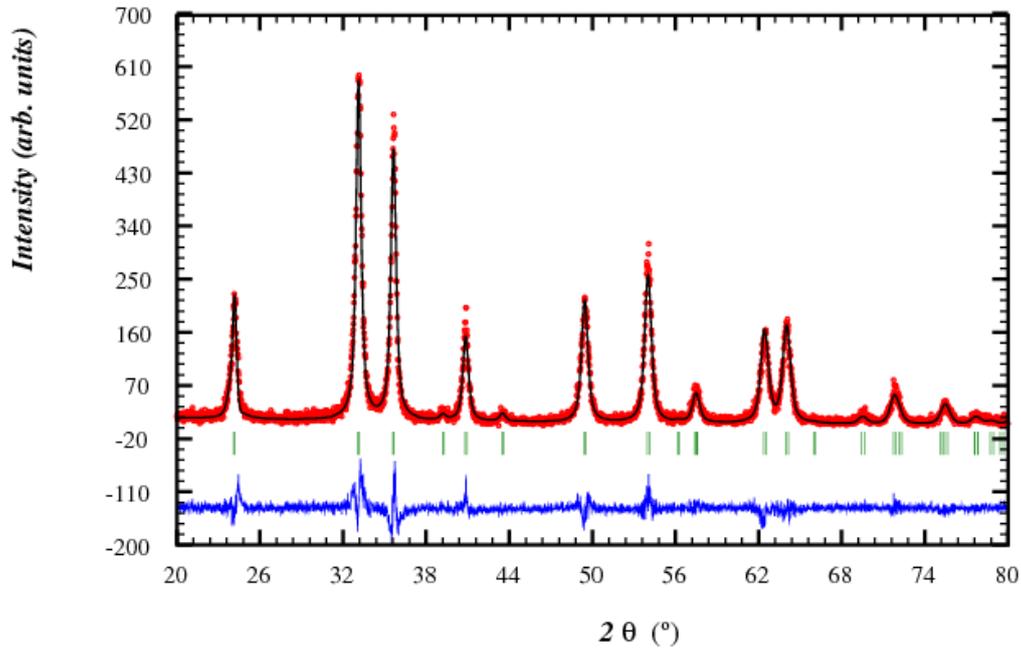


Figura 3. Análisis de Rietveld para la muestra original, parámetros microestructurales isotrópicos

Este modelo no dio lugar a un ajuste satisfactorio (ver Figura 3), el análisis del ancho de línea en función de 2θ muestra que el ensanchamiento no es una función lineal del ángulo de difracción, por lo tanto se incluyeron en el modelo, en forma separada y conjunta, las contribuciones al ensanchamiento de las líneas provenientes de la anisotropía de forma de las cristalitas y las debidas a la anisotropía en las microtensiones residuales.

La anisotropía proveniente de las microtensiones se introdujo siguiendo el modelo fenomenológico de Stephens [6].

Para describir el tamaño anisotrópico, se utilizó el modelo fenomenológico, descrito en el capítulo 2, en el cual se utiliza la fórmula de Scherrer [7] y se describe al ensanchamiento como una combinación lineal de armónicos esféricos con la simetría del grupo espacial, conocido como modelo de Järvinen [8]. La aproximación empleada supone que la anisotropía de tamaño contribuye a la componente Lorentziana de la función Voigt y la contribución Gaussiana se introduce mediante un parámetro mixto de ajuste [8-9].

La Tabla 2 muestra los valores obtenidos para los parámetros de red (parámetros hexagonales: a y c), el volumen V , de la celda unitaria; el dominio coherente de difracción promedio, $\langle D \rangle$; el parámetro de micro-deformación promedio, $\langle \varepsilon \rangle$, y cuatro ángulos Fe-O-Fe, que describen los caminos de superintercambio entre dos átomos magnéticos de Fe no equivalentes. Dang *et al* [10] obtuvieron resultados

opuestos, encontraron una expansión anisotrópica del volumen de la celda, “a” crece mientras que “c” decrece, al aumentar la temperatura. Esta diferencia podría provenir de la presencia de los grupos SO_4^- que Dang *et al* [10] encuentran en sus muestras, mientras que nuestras muestras no presentan contaminación de los reactantes.

	Muestras					
	Ho	H473	H573	H673	H773	H873
A (Å)	5.0387 (1)	5.0374 (1)	5.0372 (1)	5.0358 (1)	5.0356 (1)	5.0356 (1)
C (Å)	13.7871 (1)	13.7670 (1)	13.7660 (1)	13.7541 (1)	13.7518 (1)	13.7515 (1)
V (Å ³)	303.13 (1)	302.54 (1)	302.49 (1)	302.06 (1)	301.98 (1)	301.98 (1)
$\langle D \rangle$ (nm)	16.8 (1.8)	16.6 (2.6)	17.0 (2.8)	22.9 (4.8)	31.3 (7.1)	52.6 (11.8)
$\langle \varepsilon \rangle$ ($\times 10^{-4}$)	26.1 (5.9)	30.9 (7.7)	30.8 (7.1)	24.3 (1.9)	24.6 (2.8)	27.0 (3.4)
$\text{Fe}_1\text{-O}_3\text{-Fe}_2$	93.82 (4)	93.87 (4)	93.88 (4)	94.16 (4)	94.28 (4)	94.10 (4)
$\text{Fe}_6\text{-O}_4\text{-Fe}_7$	86.26 (8)	86.27 (8)	86.20 (8)	87.46 (8)	87.69 (6)	87.14 (8)
$\text{Fe}_2\text{-O}_7\text{-Fe}_6$	131.65 (7)	131.64 (7)	131.63 (7)	132.04 (7)	132.13 (7)	131.88 (7)
$\text{Fe}_1\text{-O}_1\text{-Fe}_6$	119.87 (6)	119.82 (6)	119.83 (6)	118.21 (6)	117.89 (6)	118.67 (6)

Tabla 2. Parámetros obtenidos del análisis de Rietveld de todas las muestras. Se empleó la aproximación anisotrópica para la contribución de forma y microtensiones.

El ajuste anisotrópico provee el mejor modelo para copiar el patrón de difracción, Figura 4. Los tamaños que se obtienen con dichos ajustes difieren, en promedio, en un 50% de los valores obtenidos empleando el modelo isotrópico para la descripción de la microestructura (Tabla 1). Es importante notar que en particular para las muestras Ho, H473 y H573 el tamaño pesado promedio $\langle D_V \rangle$ es en este caso inferior a 20 nm, mientras que a partir del ajuste isotrópico (Tabla 1) los correspondientes valores son superiores a 30nm.

IV- Discusión de los resultados

Las derivadas de las medidas de TGA se presentan en la Figura 5, a partir de estos resultados puede determinarse que la muestra de partida Ho pierde un 3,65% de su peso cuando el tratamiento térmico es superior a 1173 K. El 90% de la pérdida ocurre en forma continua hasta que se alcanzan los 743K. La pérdida de pe-

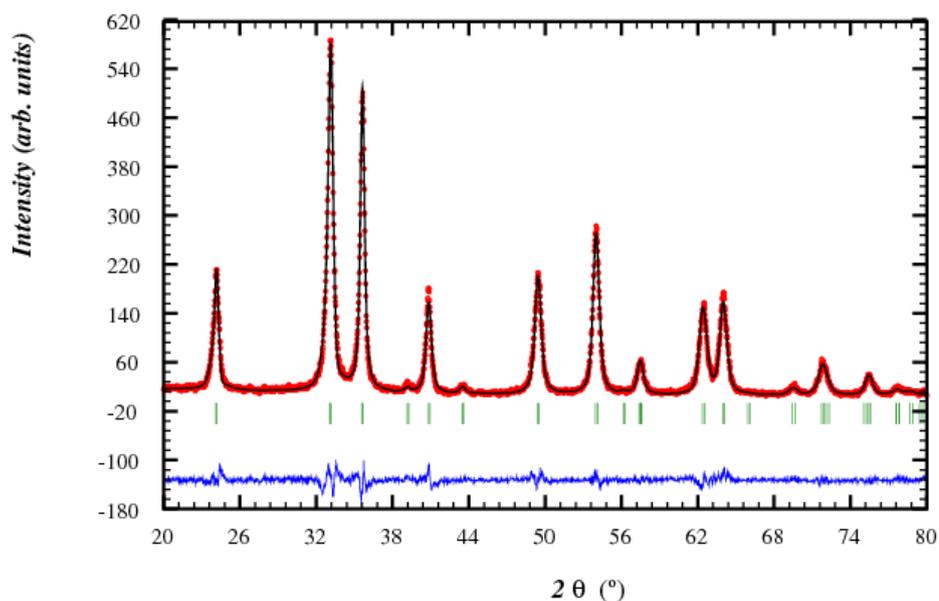


Figura 4. Análisis de Rietveld para la muestra original, parámetros microestructurales anisotrópicos.

so tiene un máximo a 328K. Considerando que H473 se sometió a una calcinación previa a 473K antes del estudio TGA, y que Ho había perdido el 1,95% de su peso al aumentarse su temperatura por encima de 473K, se esperaba que H473 tuviera una pérdida en peso de 1,70%. Sin embargo el valor experimental encontrado fue 3,61%, lo cual nos induce a pensar que la muestra había reabsorbido agua de la atmósfera después del tratamiento de recocido. Similar comportamiento fue encontrado en la muestra H573. Contrariamente, H673, H773 y H873 no experimentan reabsorción de agua. Una posible explicación para estos resultados es que el proceso de sinterizado, que de acuerdo con los análisis de DRX sucede en el rango 573-673K podría llevar a la desaparición de los espacios entre cristalitas, hecho que limitaría la absorción de moléculas de agua. Esta conclusión concuerda con las medidas de área BET las cuales ponen de manifiesto una reducción del área específica de $29\text{m}^2\text{g}^{-1}$, para Ho, a $6\text{m}^2\text{g}^{-1}$, para H873. Por otro lado, en todas las muestras con tratamiento térmico, hemos detectado otros dos máximos correspondientes a regiones de pérdida de peso, en las zonas de 573–613K y de 903–963 K.

De acuerdo con Dang et al. [10] la pérdida del H_2O presente en las partículas tiene lugar por encima de 473K y la pérdida de los grupos OH (oxidrilos no estequiométricos) y la consecuente disminución de las vacancias catiónicas asociadas pueden ser detectadas por encima de 1273K [11].

Los oxidrilos no estequiométricos aparecen en las posiciones de los O dentro de la estructura de la hematita, asociados con las vacancias de Fe^{3+} en la red [12]. Para investigar la existencia de grupos OH, usamos la técnica de FT-IR (Figura 6)

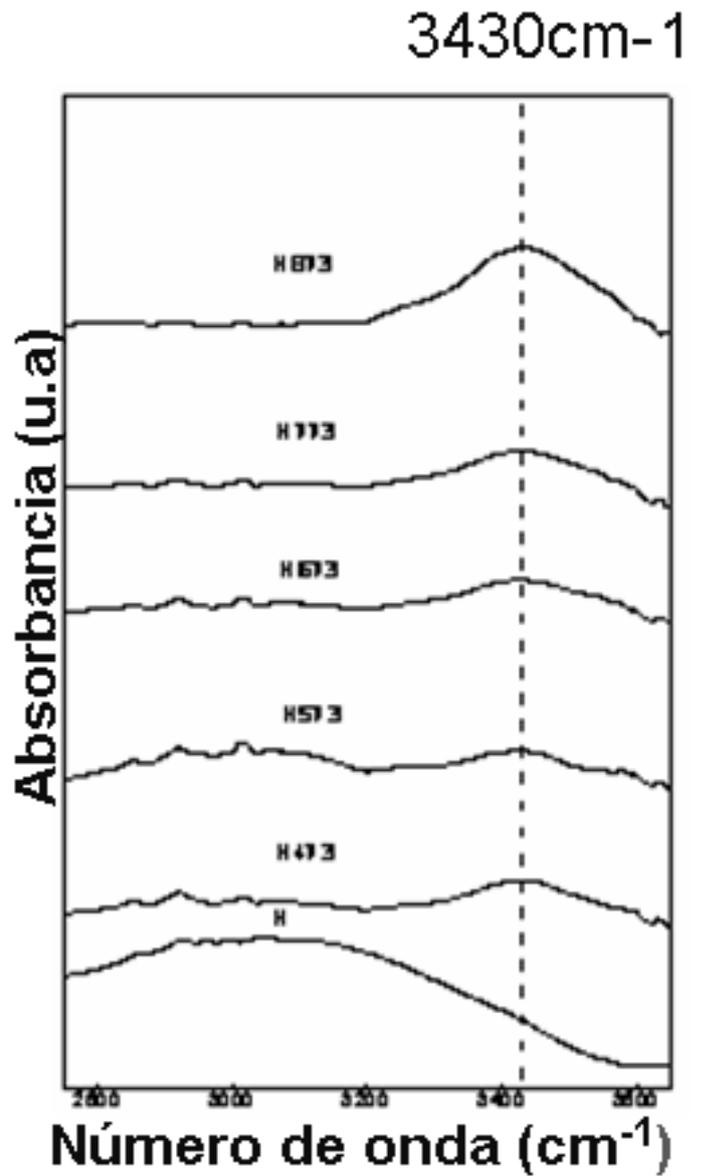
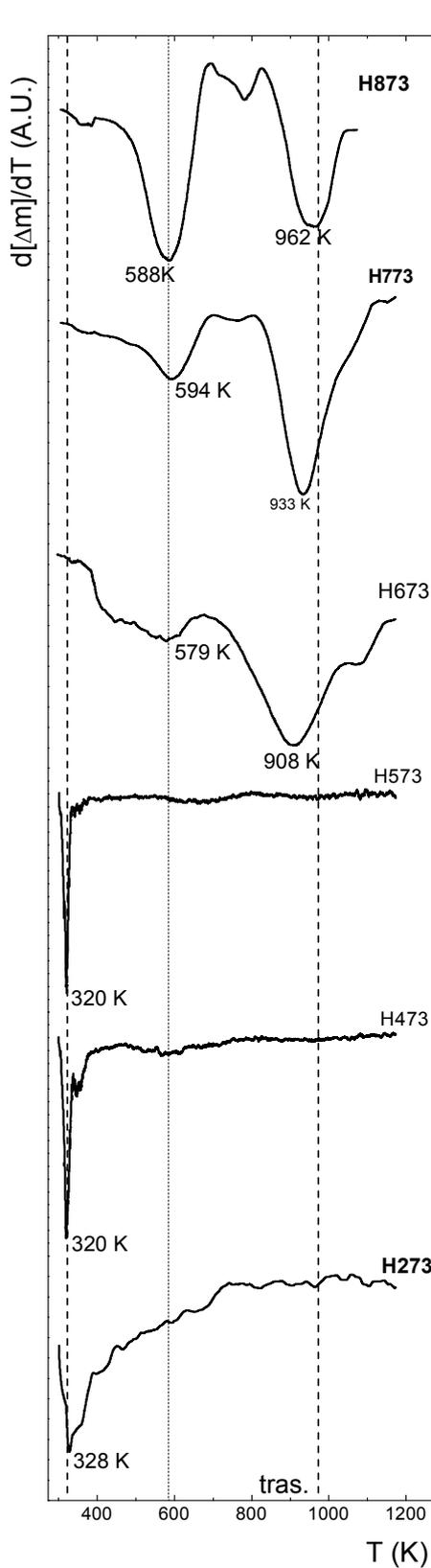


Figura 6. Espectro IR de todas las muestras en el rango $2750 - 3650 \text{ cm}^{-1}$.

Figura 5. Derivadas de TGA para todas las muestras.

Todas las muestras presentan dos bandas centradas en 482 y 569 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones de estiramiento características del Fe-O en la hematita [13]. Además todas ellas exhiben un pico ancho centrado alrededor de 3430 cm^{-1} , generalmente asociado a los estiramientos de oxidrilos no estequiométricos [13]. La presencia de estos grupos detectados por FT-IR después del tratamiento térmico a altas temperaturas, aún a 873K, es coherente con los resultados de TGA.

Consecuentemente, usando los valores de TGA y la fórmula estructural dada por Dang et al. [10], $\text{Fe}_{(2-x/3)}\text{O}_{(3-x)}(\text{OH})_x$, podemos sugerir la estequiometría para todas las muestras, la que se exhibe en la Tabla 3. Siguiendo la nomenclatura de Dang et al. [10], Ho, H473 y H573 pueden clasificarse como proto-hidrohematita y las restantes muestras como hidrohematita.

Muestras	Pérdida de peso total (%) (± 0.01)	Pérdida de peso para $T > 523 \text{ K}$ (%) (± 0.01)	Fórmula estequiométrica
H273	3.65	1.33	$\text{Fe}_{1,957}\text{O}_{2,870}(\text{OH})_{0,130} (0,213.\text{H}_2\text{O})$
H473	3.61	1.31	$\text{Fe}_{1,957}\text{O}_{2,872}(\text{OH})_{0,127} (0,212.\text{H}_2\text{O})$
H573	2.25	0.94	$\text{Fe}_{1,970}\text{O}_{2,911}(\text{OH})_{0,089} (0,116.\text{H}_2\text{O})$
H673	0.35	0.34	$\text{Fe}_{1,989}\text{O}_{2,968}(\text{OH})_{0,032}$
H773	0.20	0.17	$\text{Fe}_{1,995}\text{O}_{2,984}(\text{OH})_{0,016}$
H873	0.06	0.06	$\text{Fe}_{1,998}\text{O}_{2,994}(\text{OH})_{0,006}$

Tabla 3. Resultados termogravimétricos y fórmulas estequiométricas.

La pérdida de H_2O y de grupos OH, detectados por TGA y FT-IR, produce cambios dentro de las partículas pseudocúbicas pero no altera el tamaño de partícula ni su morfología (como lo ponen de manifiesto las micrografías SEM). La pérdida de agua tampoco modifica sustancialmente la estructura cristalina (como muestran los resultados de DRX). El proceso de sinterizado de las muestras aumenta el contacto entre las nanocristalitas, disminuyendo el número de canales llenos con agua absorbida (como es revelado por las medidas de área BET).

Bibliografía

- [1] T. Sugimoto, K. Sakata, A. Muramatsu. J. Colloid Interface Sci. 159, 372 (1993).

- [2] D. Shindo, S. Aita, G. Park, T. Sugimoto, Mater. Trans., JIM, 34, 1226 (1993).
- [3] C. Rath, K. K. Sahu, S. D. Kulkarni, S. Anand, S. K. Date, R. P. Das, N. C. Mishra Appl. Phys. Lett. 75, 4171 (1999).
- [4] Rodriguez-Carvajal, M. T. Fernandez-Diaz, J. L. Martinez, J. of Physics: Condensed Matter 3, 3215 (1991).
- [5] R.L. Blake, R.E. Hessevick, T. Zoltai, L. Finger, Refinement of the hematite structure, Amer. Mineral. 51, 123 (1966).
- [6] P.W. Stephens, J. Appl. Crystallogr. 32, 281 (1999)
- [7] P. Scherrer, "Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen," Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 26 pp 98-100, (1918).
- [8] M. Järvinen, J. Appl. Crystallogr. 26, 525 (1993)
- [9] A. Leineweber, E. J. Mittemeijer. J. Appl. Cryst. 37, 123 (2003).
- [10] M. Z. Dang, D. G. Rancourt, J. E. Dutrizac, G. Lamarche, R. Provencher, Hyperfine Interact. 117, 271 (1998).
- [11] E. Wolska, Zeits für Cristal 154, 69 (1981).
- [12] D. Walter; Temochim Acta 445,195 (2006).
- [13] H. D. Ruan, R. L. Frost, J. T. Kloprogge, L. Duong; Spectrochim Acta A, 58, 967 (2002).

Capítulo 6

Propiedades magnéticas de partículas pseudocúbicas de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

I. Magnetización en función de la temperatura

Como describiéramos en los capítulos 4 y 5, las propiedades magnéticas y estructurales de la hematita son afectadas por el tamaño de partícula, grado de cristalinidad, presión, dopaje y presencia de grupos OH y aguas. En este capítulo estudiaremos la respuesta magnética de las partículas cuya preparación y caracterización se describiera en el capítulo 5.

En la Figura 1, se muestran las medidas de susceptibilidad AC tomadas en el rango 200 - 325 K para todas las muestras preparadas y caracterizadas. Las mismas se obtuvieron en un susceptómetro Lake Shore 7130 usando un campo de 1 Oe de amplitud y una frecuencia de 825 Hz. Las curvas que representan la variación de la susceptibilidad en función de la temperatura, $\chi'(T)$, para las muestras sometidas a tratamientos térmicos a temperaturas menores a 573K son suaves, en todo el rango de temperatura medido, indicando la ausencia de transición de Morin en dicho rango. En cambio, cuando la temperatura del tratamiento térmico es mayor, observamos un salto importante en el valor de la susceptibilidad, del que se obtiene información de la temperatura de transición.

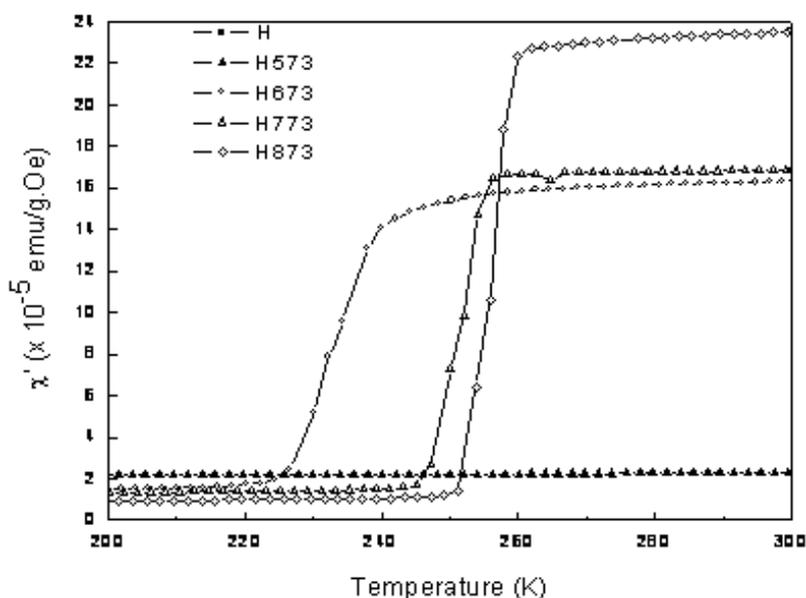


Figura 1. Medidas de susceptibilidad AC para todas las muestras.

El ancho del intervalo de temperaturas en el que se produce el salto decrece con el incremento de la temperatura del tratamiento térmico como puede verse también en la Figura 1.

En la Tabla 1, se resumen los valores de las temperaturas a las cuales se completa la transición de Morin y del ancho en temperatura del proceso.

Muestras	T_M Susceptibilidad AC (K)	ΔT_M Susceptibilidad AC (K)
Ho	----	----
H473	----	----
H573	----	----
H673	232 ± 2	36 ± 5
H773	252 ± 2	18 ± 3
H873	257 ± 2	12 ± 2

Tabla 1. Temperatura y ancho de la transición de Morin.

Estos resultados concuerdan con los obtenidos por espectroscopía Mössbauer en las mismas muestras [1] y presentados en la Tabla 2. Los resultados Mössbauer ponen de manifiesto la ausencia de la transición de Morin aún bajando la temperatura hasta 4,2 K [1]. Las diferencias en los valores exhibidos en las tablas 1 y 2 se deben a las distintas ventanas de tiempo de los experimentos.

Si bien varios autores coinciden en determinar que para partículas con tamaños de grano menores a 20 nm la transición no se manifiesta hasta 5K [2-3] hay algunas discrepancias en la literatura con relación al tamaño mínimo de los nanocristales que suprime la transición (ver por ej. [4] y referencias a partir de ésta). Por otra parte algunos autores han encontrado que el grado de cristalinidad de los nanocristales es más importante que el tamaño para que la transición de Morin se manifieste ([5] y referencias a partir de ésta).

II. Relación estructura-propiedad. Dependencia del modelo empleado en la caracterización microestructural

De acuerdo con los resultados presentados en el capítulo 5 (Tabla 2) y al modelo propuesto por Dang *et al* [3] si a las muestras H673, H773 y H873 se las incluyera en el gráfico de c vs a (Figura 2) se ubicaría en la zona en la cual se espera ob-

servar la transición de Morin. Los parámetros de celda de las muestras Ho, H473 y H573 corresponden a la misma región del gráfico, sin embargo estas muestras

Muestras	T_M Mössbauer (K)	ΔT_M Mössbauer (K)
Ho	----	----
H473	----	----
H573	----	----
H673	230 ± 5	20 ± 4
H773	241 ± 4	10 ± 3
H873	245 ± 4	8 ± 4

Tabla 2. Temperatura y ancho de la transición de Morin

no exhiben la transición de Morin, hecho que concuerda con el tamaño de los dominios de difracción determinado a partir de los ajustes con el modelo de microestructura anisotrópica, $\langle D \rangle \leq 20$ nm. Por lo tanto el modelo de Dang *et al.* [3] no se condice con nuestros resultados.

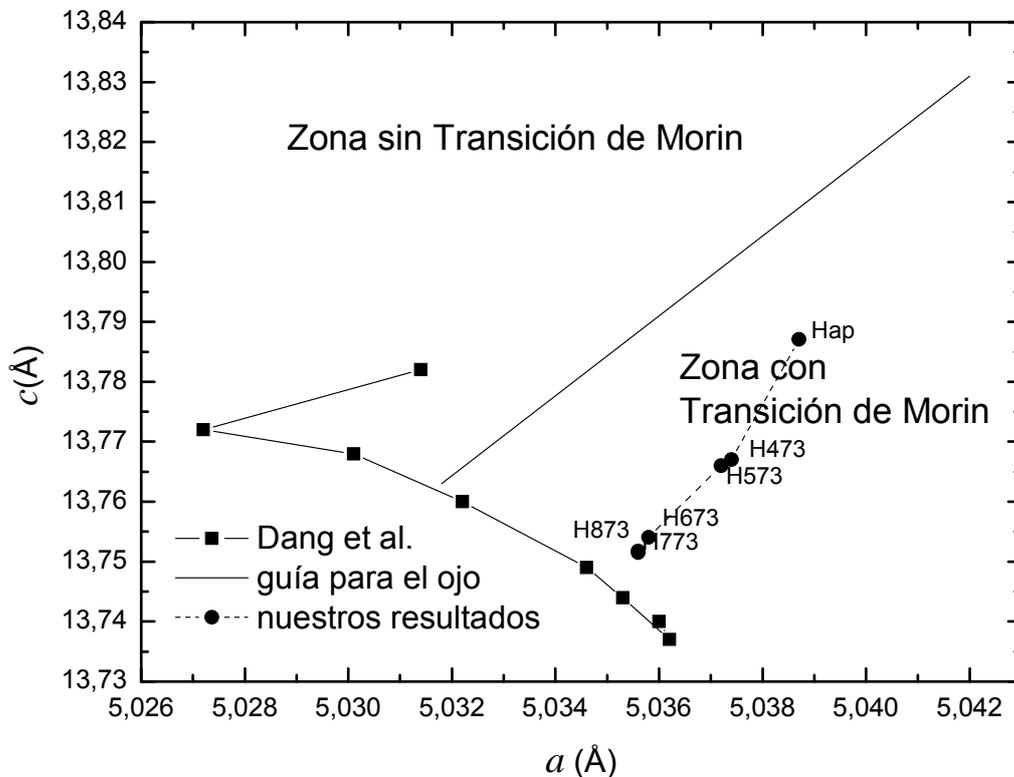


Figura 2. Ubicación de las presentes medidas en el diagrama de Dang *et al.* [3], (las líneas son una guía para mirar).

III. Análisis y Discusión de los resultados

Una posible explicación para los resultados obtenidos puede basarse en el análisis de los caminos magnéticos de superintercambio en la hematita. En el capítulo previo, la Tabla 2 muestra que los ángulos Fe-O-Fe permanecen constantes cuando la temperatura del tratamiento térmico llega hasta 573K, pero para temperaturas superiores los ángulos cambian, tres de ellos aumentan y uno (de $\approx 119^\circ$) decrece. La estabilización de la configuración aniferromagnética está relacionada con el mecanismo de superintercambio, de acuerdo con éste los espines netos de dos sitios del Fe estarán acoplados en forma antiparalela mediante la superposición de las correspondientes nubes electrónicas de los orbitales 3d con las de los orbitales 1s y 1p de los oxígenos que los conectan. Este mecanismo es más efectivo cuando el ángulo toma valores próximos a 180° [6-7], mientras que su contribución energética disminuye a medida que el ángulo decrece como ha sido determinado en el caso de la hematita [8]. En este compuesto hay cuatro caminos de superintercambio Fe-O-Fe cuya geometría hemos analizado para todas las muestras en el capítulo anterior (Tabla 2). Cada uno puede ser relacionado con una constante de intercambio J_i diferente, dos de ellas J_1 y J_2 , poseen valores pequeños ya que sus ángulos son próximos a 90° ($86-87^\circ$ y $93-94^\circ$) mientras que las otras son apreciablemente mayores, sus ángulos son 119° (constante de intercambio J_3) y 131° (constante de intercambio J_4), teniendo en cuenta las consideraciones anteriores el campo de intercambio puede estimarse mediante la ecuación:

$$H_E = \mathbf{S}/\mu_B (3J_3 + 6J_4) \quad (1)$$

donde \mathbf{S} es el espín neto y μ_B el magnetón de Bohr. La ecuación (1) refleja que J_4 está comprendida en un número de caminos de intercambio dos veces mayor que J_3 . Además J_4 es mayor que J_3 , dado que el ángulo asociado a J_4 es mayor. Basándonos en nuestros resultados, los ángulos varían con el tratamiento térmico y se facilitaría el mecanismo de superintercambio para temperaturas mayores a 573K. El aumento de la interacción de superintercambio conduciría a la estabilización de la fase antiferromagnética y por lo tanto a la aparición de la transición de reorientación de espín (transición de Morin) y al aumento de la temperatura a la que ésta se produce. Si bien la tendencia indicaría una posible influencia de estos cambios estructurales y microestructurales –que estaría relacionada con la pérdi-

da de aguas y de oxidrilos no estequiométricos y reparación de vacancias como fuera determinado por TGA y FTIR– la magnitud de dichos cambios no parece suficiente para justificar la variación en el comportamiento magnético de las muestras sometidas a tratamientos a temperaturas mayores a $T > 573\text{K}$. Por lo tanto debemos buscar otra explicación para la modificación del comportamiento magnético de las muestras tratadas a $T > 573\text{K}$.

De acuerdo con estudios previos existentes en la literatura el comportamiento magnético de nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y otras partículas antiferromagnéticas, es afectado por la interacción entre las partículas [9-12]. Para investigar esta fuente de contribución en las presentes muestras vamos a analizar la anisotropía de la rotación de las subredes fuera y dentro del plano (111). Siguiendo a Mørup y colaboradores [13], la constante de anisotropía efectiva está dada por

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{1}{2K_{BU}} + \frac{1}{2|K_1|} \quad (2)$$

donde K_1 y K_{BU} son las constantes de anisotropía para la rotación de la magnetización de las subredes fuera y dentro del plano (111), respectivamente. Como viéramos en el capítulo 4 para hematita másica la variación de K_1 se modela usando la teoría del campo medio, en la que K_1 es aproximadamente constante y positiva para temperaturas menores a 150 K, y para temperaturas mayores decrece en forma aproximadamente lineal al aumentar T hasta aproximadamente 500K. K_1 cambia su signo de positivo a negativo a la temperatura de la transición de Morin, $T = T_M$. Para nanopartículas T_M toma un valor menor que para el material másico y la transición esta ausente hasta 5K para partículas menores de 20nm [14-17]. En la ref. [13] se mostró que para partículas de hematita de 16nm $-K_1$ es tan grande que los vectores de magnetización de las subredes deben considerarse confinados en el plano basal. Por lo tanto la contribución de $|K_1|^{-1}$ en la Ecuación (2) puede ser despreciada.

El ángulo θ entre las direcciones de la magnetización de las subredes y el eje [001] puede deducirse a partir del corrimiento del momento cuadrupolar, 2ε , obtenido del espectro Mössbauer [1] mediante la siguiente ecuación:

$$2\varepsilon = \varepsilon_0(3 \cos^2\theta - 1) \quad (3)$$

donde $\varepsilon_0 = 0.200\text{mms}^{-1}$. Por lo tanto si $-K_1$ es muy grande, la magnetización de las subredes permanecerá en el plano basal $\theta = 90^\circ$ y $2\varepsilon = -0.200\text{mms}^{-1}$ para todas las temperaturas.

En las muestras en estudio Ho, H473 y H573, que no presentan la transición de Morin, el valor de 2ε es muy similar entre ellas pero difiere de -0.200mms^{-1} . A modo de ejemplo, $2\varepsilon = -0.110 \pm 0.003\text{mms}^{-1}$ para Ho a 4.2 K. A partir de la ecuación 2 el ángulo θ en esta muestra es 67° , indicando una magnetización de subred fuera del plano basal en 23° . Este resultado está de acuerdo con el valor encontrado por Frandsen y Mørup [19] para nanopartículas interactuantes de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de 8 nm. Estos autores mostraron que el mecanismo de interacción de intercambio entre partículas puede dar lugar a la rotación de la magnetización de la subred fuera de la dirección definida por la anisotropía y estimaron la energía neta de la interacción de intercambio entre las partículas como:

$$E_{\text{int}} = -2K_1V \cos\theta \quad (4)$$

donde V es el volumen del dominio de difracción coherente.

La E_{int} estimada a partir de la ecuación (4) para Ho con un tamaño de cristalita de $\sim 20\text{nm}$ (Tabla 2, capítulo 5), es de $2.6 \times 10^{-20} \text{ J}$ ($E_{\text{int}}/k = 1873 \text{ K}$). Esta energía se calculó empleando el valor de K_1 estimado por Bødker et al. [20] para nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de 20 nm, $K_1 = -7900 \text{ Jm}^{-3}$. Estos autores supusieron que el acoplamiento de intercambio entre cristalitas es similar al que da lugar a la interacción de intercambio entre átomos de Fe en la hematita másica. La constante de intercambio promedio (J/k) para los caminos de superintercambio es $\sim -20 \text{ K}$. Por lo tanto la energía de intercambio promedio entre pares de iones Fe^{3+} es $\sim 125\text{K}$ [13]. En el caso en el que la cristalita estuviera conectada a cristalitas vecinas solo por aproximadamente 15 puentes [$(E_{\text{int}}/k)/125\text{K} \approx 15$], con la misma constante de acoplamiento que entre partículas, este valor sería suficiente para producir la rotación de la subred de magnetización 23° fuera del plano basal. Probablemente más pares de átomos estén comprendidos en el acoplamiento de intercambio y es probable que la mayoría de ellos tengan una constante de acoplamiento menor que la que hemos supuesto [13].

En las muestras en estudio, H673 es la primera que muestra la transición de Morin. En este caso el ángulo $\theta = 0^\circ$ por debajo de 230 K, y por lo tanto, a partir de la ecuación (4), podemos estimar $E_{\text{int}} \approx 6.62 \times 10^{-20} \text{ J}$, o bien, $E_{\text{int}}/k \approx 4794 \text{ K}$.

Consecuentemente, si hubiera 40 puentes de intercambio entre cristalitas vecinas la energía magnética de intercambio sería suficiente para superar la barrera de energía debida a la anisotropía forzando a la magnetización de la subred a tomar la dirección [001] y permitiendo que tenga lugar la transición de Morin.

La discusión anterior está de acuerdo con los resultados experimentales, dado que para temperaturas de recocido $T \geq 673$ la reabsorción de agua observada a partir de los resultados de DTA y FTIR no tiene lugar y los canales entre las cristalitas han desaparecido, echo que permite el aumento de puntos de contacto, “puentes”, entre los dominios de dispersión coherentes vecinos.

Cuando la temperatura de recocido se aumenta por encima de 673K las cristalitas comienzan a sinterizarse. Ambos efectos, la desaparición de los canales y el sinterizado, están avalados por la disminución del área específica y el aumento del volumen promedio aparente de las cristalitas. Este último hecho induce una disminución de K_1 y, como consecuencia, se espera que la transición de Morin se produzca a mayor temperatura y el ancho de la transición disminuya en acuerdo con lo observado.

Bibliografía.

- [1] J. F. Bengoa, M. S. Moreno, S. G. Marchetti, R. E. Vandenberghe, R. C. Mercader, *Hyperfine Interact.* 161, 177 (2005).
- [2] F. Bødker, S. Mørup, *Europhys. Lett* 52 217 (2000).
- [3] M. Z. Dang, D. G. Rancourt, J. E. Dutrizac, G. Lamarche, R. Provencher, *Hyperfine Interact.*, 117, 271 (1998).
- [4] R. D. Zysler, D. Fiorani, A. M. Testa, L. Suber, E. Agostinelli, M. Godinho *Phys. Rev B* 68, 212408 (2003).
- [5] M. Vasquez-Mansilla, R. D. Zysler, C. Arciprete, M. Dimitrijewits, D. Rodriguez-Sierra, C. Saragovi. *J. Magn. Mater.* 224, 39 (2001).
- [6] J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids* 10, 87 (1959).
- [7] J. B. Goodenough. *Magnetism and the Chemical Bond* (John Wiley & Sons Inc., New York), (1963).
- [8] M. Catti, G. Valerio, R. Dovesi, *Phys. Rev. B* 51 7441, (1995).

- [9] S. Mørup, D. E. Madsen, C. Frandsen, C. R. H. Bahl, M. F. Hansen, J. Phys.: Condens. Matter 19, 213202 (2007).
- [10] C. Frandsen, S. Mørup. J. Magn. Magn. Mater. 266, 36 (2003).
- [11] 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, 234 (1999).
- [12] E. Winkler, R. D. Zysler, M. Vasquez-Mansilla, D. Fiorani, D. Rinaldi, M. Vasilakaki, K N Trohidou. Nanotechnology 19, 185702 (2008).
- [13] M. F. Hansen, C. B. Koch, S. Mørup. Phys. Rev. B 62, 1124 (2000).
- [14] A. H. Morrish, Canted Antiferromagnetism: Hematite (World Scientific, Singapore, 1994).
- [15] W. Kunding, H. Bömmel, G. Constabaris, R. H. Lindquist, Phys. Rev. 142, 327 (1966).
- [16] D. Schorer, R. Nininger, Jr, Phys Rev Lett. 19, 632 (1967)
- [17] R. Nininger jr, D. Schorer, J. Chem. Solids 39, 137 (1978).
- [19] C. Frandsen, S. Mørup, Phys. Rev. Lett. 94, 027202 (2005).
- [20] F. Bødker, M. F. Hansen, C. B. Koch, K. Lefmann, S. Mørup, Phys. Rev. B, 61, 6826 (1961).

Capítulo 7

Oxido cúprico, estructura y propiedades magnéticas

I. Estructura cristalina

La estructura del óxido cúprico, conocido como tenorita, fue estudiada por Tunell (Tunell et al, 1935) [1] y refinada por Åsbrink y Norrby [2], a partir de datos de difracción de rayos X de monocristal, quienes observaron irregularidades en los parámetros térmicos de los átomos de Cu que atribuyeron a vibraciones anómalas de los iones Cu^{2+} . Estudios posteriores han relacionado estas anomalía con vacancias de Cu^{2+} [3].

La estructura es monoclinica, la celda primitiva contiene dos moléculas de óxido cúprico, mientras que la celda unidad posee cuatro moléculas de CuO , el grupo espacial asociado es el C2/c .

Los parámetros de la celda cristalográfica unitaria son:

a partir de datos de monocristal [2]

$$a = 4,6837\text{Å} \quad b = 3,4266\text{Å} \quad c = 5,1288\text{Å} \quad \text{y} \quad \beta = 99,54^\circ \quad (T=293\text{K})$$

a partir de datos de muestras policristalinas (JCPDS, 1999):

$$a = 4,685\text{Å} \quad b = 3,423\text{Å} \quad c = 5,132\text{Å} \quad \text{y} \quad \beta = 99,42^\circ$$

Las posiciones de los cuatro iones de cobre en la celda unitaria se especifican a continuación: (1) $(1/4, 1/4, 0)$, (2) $(3/4, 3/4, 1/2)$, (3) $(1/4, 3/4, 1/2)$, (4) $(3/4, 1/4, 1/2)$; mientras que los oxígenos están localizados en los siguientes sitios : (1) $(0, y, 1/4)$, (2) $(1/2, 1/2+y, 1/4)$, (3) $(0, y, 3/4)$, (4) $(1/2, 1/2-y, 3/4)$, donde la variable y toma valores comprendidos entre: $0,4160 < y < 0,4184 \pm 13$ (Gmelin, 1992 [4]). En la Figura 1, se esquematiza la celda unitaria cristalográfica proyectada a lo largo del eje c .

El ión Cu^{2+} presenta una coordinación plana casi cuadrada con los cuatro O vecinos más próximos. El entorno 3D del Cu está constituido por 6 oxígenos formando un octaedro irregular, como se muestra en la Figura 2a, mientras que el del oxígeno es tetraédrico como se muestra en la Figura 2b.

Cada ión Cu^{2+} está rodeado por 12 Cu^{2+} , los cuales se agrupan en seis pares relacionados por un centro de inversión.

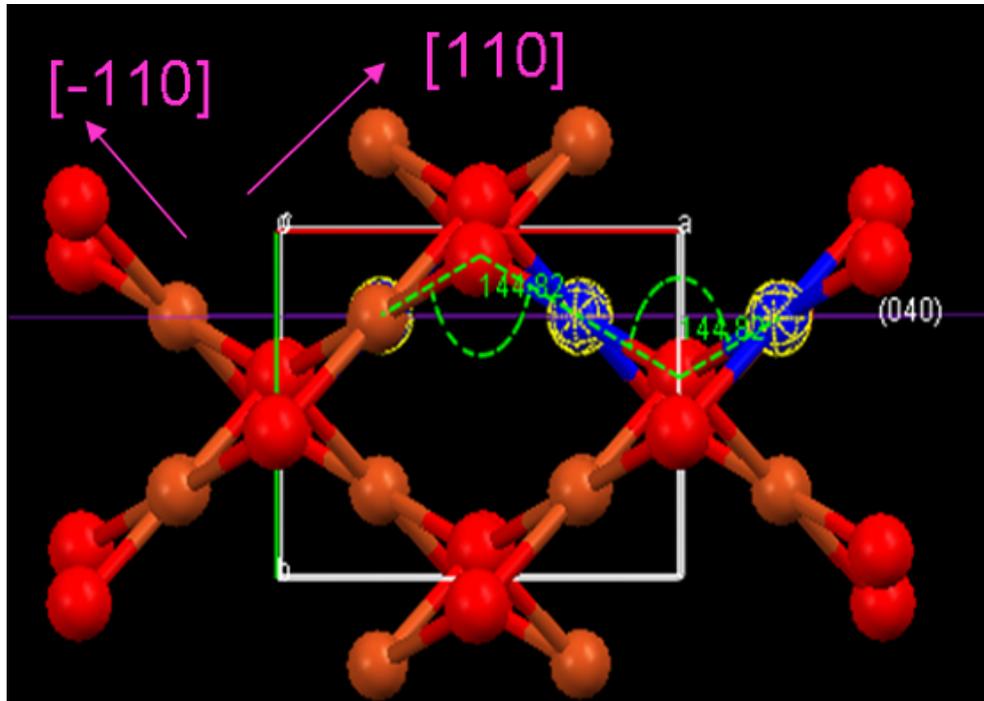


Figura 1. Celda unitaria del CuO . Las esferas marrones representan a los átomos de Cu , las rojas son oxígenos. Se muestra el camino de superintercambio más intenso.

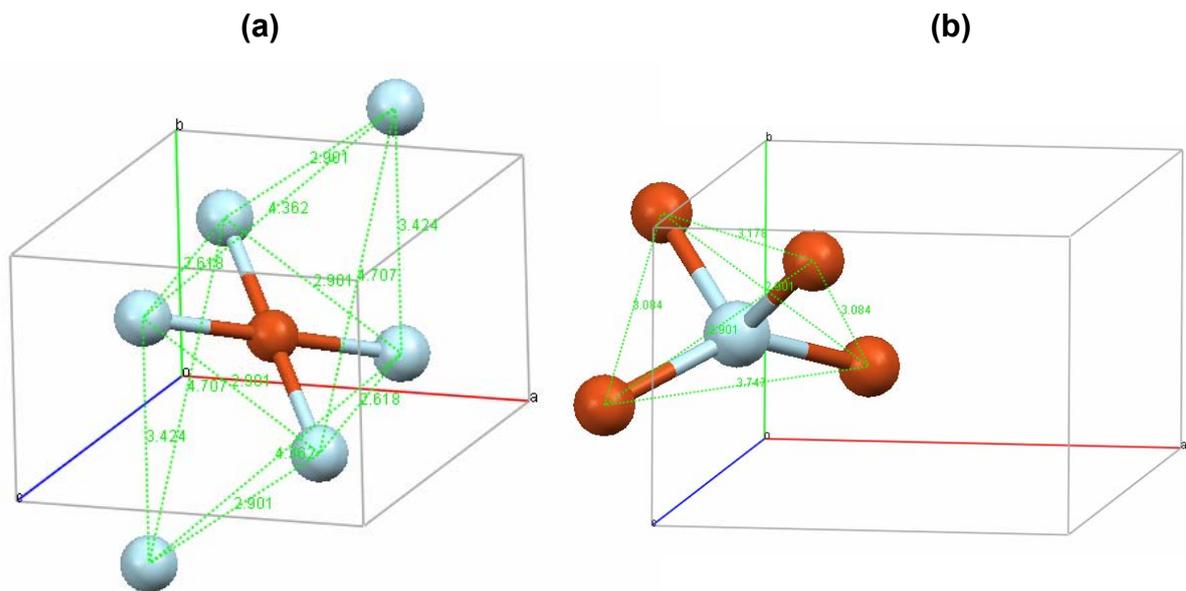


Figura 2. Entorno de los iones Cu^{2+} (a) y O^{2-} (b)

La estructura del CuO se describe usualmente en la bibliografía como consistente de enlaces Cu-O-Cu formando un zig-zag a lo largo de las direcciones $[101]$ y $[10\bar{1}]$, tal como se muestra en la Figura 3. El ángulo formado por la secuencia Cu-O-Cu es de $109,8^\circ$ para la dirección $[101]$ y de $145,8^\circ$ para la dirección $[10\bar{1}]$. Los ángulos formados por las ligaduras Cu-O-Cu para otras direcciones son menores a $109,8^\circ$.

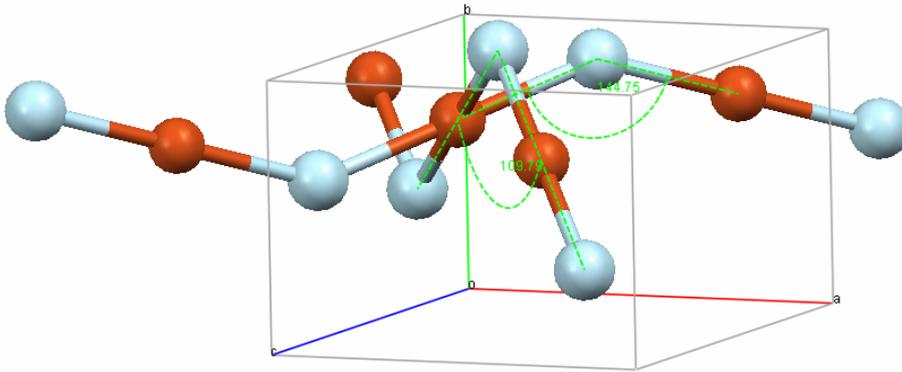


Figura 3. Enlaces Cu-O-Cu, en las direcciones $[101]$ y $[10\bar{1}]$.

La estructura puede también describirse como constituida por cintas formadas por CuO_4 que comparten aristas y se desarrollan a lo largo de las direcciones $[110]$ y $[\bar{1}10]$ y que se cruzan en la dirección $[001]$ compartiendo un ión O^{2-} [5,6] como se muestra en la Figura 4

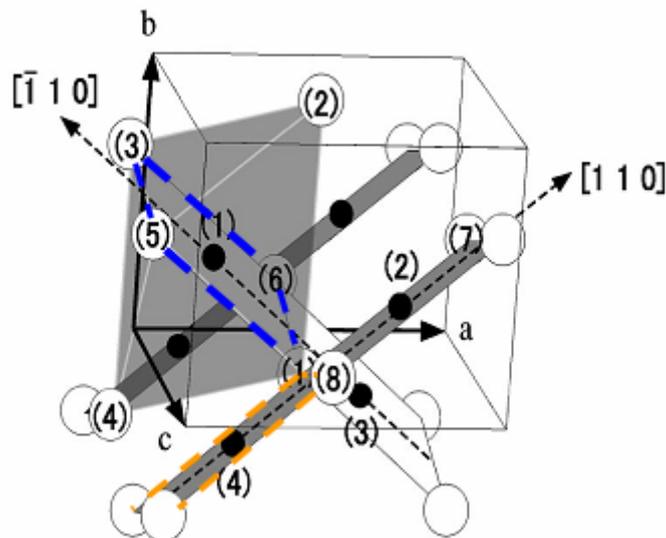


Figura 4. Enlaces Cu-O-Cu $[110]$ y $[\bar{1}10]$ que se cruzan en la dirección $[001]$ compartiendo un ión O^{2-}

Como las cintas no son perpendiculares cada Cu^{2+} está conectado con los 10 Cu^{2+} más próximos por 4 clase de enlaces Cu-O-Cu: Cu(1)-O-Cu(2), Cu(1)-O-Cu(3), Cu(1)-O-Cu(4) y Cu(1)-O-Cu(5), ver Figura 5. Cada ión Cu^{2+} tiene otros 2 vecinos Cu^{2+} que no están conectados mediante un enlace Cu-O-Cu.

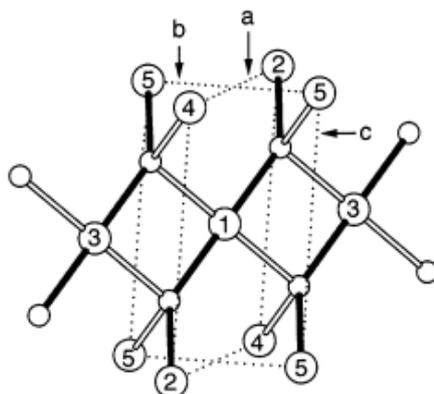


Figura 5. Conexiones de ión Cu^{2+} .

La relación entre las dos cintas puede ser representada por los ángulos de intersección y distorsión θ_1 y θ_2 , donde θ_1 es el ángulo entre las direcciones en las que corren las dos cintas y θ_2 el ángulo entre los lados de los paralelogramos convergentes en el ión O^{2-} en que se intersecan. Debe notarse que la precisión estadística de θ_1 es mucho mayor que la de θ_2 dado que la posición y del O tiene una precisión menor. El ángulo θ_1 puede ser determinado directamente a partir de las constantes de red a y b a partir de la fórmula: $\cos \theta_1 = (b^2 - a^2) / (a^2 + b^2)$. El cambio en los parámetros de red está directamente relacionado con el cambio en las posiciones de los cationes Cu^{2+} .

II: Propiedades magnéticas másicas

En la bibliografía hay una extensa variedad de trabajos de investigación dedicados al estudio de las propiedades magnéticas del óxido cúprico. A mediados del siglo pasado, la atención fue puesta en la comprensión de la susceptibilidad mag

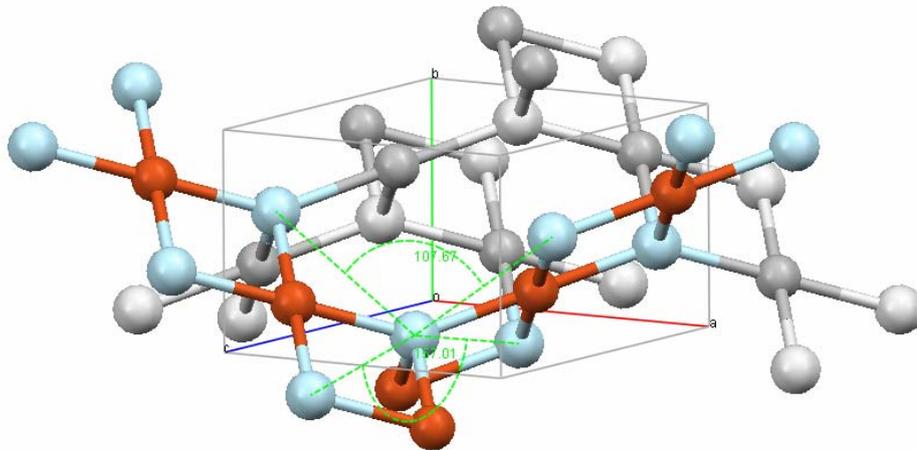


Figura 6. La estructura de escaleras de paralelogramos orientadas según $[\bar{1}10]$ y $[110]$, de acuerdo con la interpretación de Yamada y colaboradores [6]. La orientación relativa de estas escaleras se expresa por medio de los ángulos de intersección θ_1 y de distorsión θ_2 marcados.

nética [7]. Esta se aparta del patrón general que comparten los óxidos de los metales de transición 3d (principalmente MnO, FeO, CoO, y NiO). Existe una estrecha relación entre la susceptibilidad magnética y la estructura cristalina. Mientras que el MnO, FeO, CoO, y NiO cristalizan en una estructura cúbica del C1Na, el CuO es el único que lo hace en una de menor simetría (celda monoclinica).

Por la similitud que existe entre la coordinación de Cu en este compuesto y en los superconductores de alta temperatura crítica, en la década del noventa se produjo un gran caudal de trabajos sobre el CuO. En la actualidad, un nuevo espectro de propiedades apareció con la fabricación de películas, nano hilos, nanopartículas, y nanoestructuras.

Realizaré un breve resumen de lo que se sabe de las propiedades magnéticas volumétricas, antes de describir lo que se publicó sobre este óxido binario nanoestructurado (ó nanopartículado).

El CuO presenta dos transiciones magnéticas próximas, una transición de segundo orden paramagnética-antiferromagnética a una fase incommensurable a la temperatura de Néel de 231K, la cual es seguida de una transición de primer orden a una fase commensurable a una temperatura de 213K. Estas anomalías magnéticas fueron detectadas en experimentos de calor específicos [8] y en experimentos de dispersión de neutrones [9]. Ambas transiciones aparecen nítidas en

las medidas de calor específico, pero para observarlas en las medidas de susceptibilidad, es necesario orientar las muestras. La dependencia de la susceptibilidad a temperaturas mayores que la temperatura de Néel también presenta un comportamiento anómalo exhibiendo un máximo ancho en torno a 550K [10]. La mayoría de los investigadores opina, que el origen del mismo provendría de la presencia de una cadena unidimensional (1D) (o 2D [10]) antiferromagnética que se mantiene por encima de la temperatura de Néel.

Para temperaturas mayores a la temperatura de Néel, el ión Cu^{2+} , posee un momento intrínseco $S=1/2$, estos momentos se alinean a lo largo del eje \mathbf{b} , mientras que para temperaturas menores a 231K, el material posee un orden tridimensional antiferromagnético, con un momento magnético de $0,68 \mu_B$ por ión de Cu^{2+} , el origen de este valor de μ mucho menor que el del ión libre es tema de investigación. La celda magnética y la celda unitaria no son coincidentes, ambas se hallan relacionadas por la transformación: $\mathbf{a}_m = \mathbf{a} + \mathbf{b}$, $\mathbf{b}_m = \mathbf{b}$, $\mathbf{c}_m = \mathbf{a} - \mathbf{c}$

Ha sido identificado un fuerte acoplamiento antiferromagnético en la dirección $[10\bar{1}]$, mediante el camino de superintercambio constituido por los enlaces Cu-O-Cu que forman un ángulo de $145,8^\circ$. Las interacciones de intercambio 1D de las otras cadenas del CuO, pueden ser consideradas débiles porque sus ángulos están mucho más cerca de 90° que de 180° . Sin embargo existe una competición entre el ángulo de enlace y la longitud de los enlaces. Todos los monóxidos de los metales de transición 3d, con excepción de éste son antiferromagnetos 3D.

El rol de los enlaces Cu—Cu y Cu—O es crucial en el entendimiento de las propiedades de la tenorita. En 2004, Yamada et al [6], al realizar medidas de difracción de rayos x de alta resolución en un extenso rango de temperatura; encontraron una transición de fase cristalina a 800K. Este estudio fue utilizado para explicar anomalías eléctricas y magnéticas observadas, que parecen relacionarse con modificaciones de las características estructurales. Por lo tanto parecería que para entender algunas de las propiedades resultaría importante analizar cambios en la distancias Cu—Cu a lo largo de la dirección de ordenamiento de los espines, $[10\bar{1}]$, en comparación con otras direcciones, en particular con la $[101]$ (Cu(1)—Cu(2)).

Entonces, las principales características estructurales a investigar son:

- a) el cambio en los ángulos θ_1 y θ_2

- b) las variaciones en las distancias Cu-Cu, principalmente a lo largo de la dirección $[10\bar{1}]$ y $[101]$
- c) Los cambios en la simetría del poliedro de coordinación del Cu.

III. Comportamiento magnético del material nanoestructurado

Existe una apreciable variación de las propiedades magnéticas con el cambio de tamaño de las partículas, estos cambios son consecuencia del cambio relativo del número de espines en la superficie.

Probablemente, el rasgo más relevante sea el cambio de la temperatura de Néel en función del tamaño del antiferromagneto estudiado [11-14]. Existen modelos teóricos que tratan de explicar este aspecto, Lang et al. [15] propusieron un modelo unificado que permite calcular la dependencia de la temperatura Néel y Curie con el tamaño de partícula; Punnoose et al., analizaron esta dependencia para nanopartículas de CuO [16-17]. Con el decrecimiento del tamaño de partícula, el aumento de la celda unidad y del eje monoclinico b , se observa un decrecimiento de la temperatura de Néel. Sin embargo, Mishra et al. [17], encontraron que en el caso de CuO molido mecánicamente, la temperatura de Néel del carozo se incrementa con la reducción del tamaño de cristalita comportamiento también observado para nanocristalitas antiferromagnéticas de MnO [21].

Cuando el material esta constituido por nanopartículas (o en forma de nanoestructura) presenta rasgos característicos de los materiales ferromagnéticos [16-20]. Se sabe que la forma de la curva M vs H, o la forma del lazo de histéresis, tiene origen en distintos aspectos; los más relevantes son el área de la superficie de la partícula y la anisotropía magnética [22]. Dependiendo del método de fabricación, se obtienen lazos de histéresis con valores muy diferentes para el campo coercitivo, H_c , y para la magnetización remanente. Es interesante indicar que el comportamiento magnético no sólo depende del tamaño sino también de la forma de las partículas o zonas de difracción coherente. El valor de H_c también se ve afectado por las micro - deformaciones y defectos.

La presencia de anisotropía de intercambio, H_E , fue observada por varios autores en nanopartículas [16-17], nanoestructuras [18] y nanovarillas [21] de CuO.

Este fenómeno indica una interacción entre una superficie, con alguna clase de ordenamiento magnético proveniente de los espines descompensados generados por las deformaciones mecánicas y el núcleo antiferromagnético. El valor del corrimiento del lazo de histéresis también depende del método de obtención de la nanopartícula, nanoestructura o nanovarilla.

Bibliografía

- [1] G. Tunell, E. Posniak, C. J. Ksanda, *Z Kristallogr (Germany)* 90, 120, (1935).
- [2] S. Åsbrink, L. J. Norrby, *Acta Cryst B*, 8 (1970).
- [3] C. Carel, M. Mouallem-Bahout, J. Gaudé, *Solid State Ionics* 117, 47 (1999)
- [4] E. Gmelin, *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 30, 596 (1992).
- [5] J. Koo, M.H. Whangbo, *Inorg. Chem.* 42, 1187; (2003).
- [6] H. Yamada, X-G Zheng, Y Soejima, M. Kawaminami *Phys. Rev.* 69, 104104 (2004).
- [7] M. O'Keeffe, F. S. Stone, *J. Phys. Chem. Solid (GB)* 23, 2471 (1963).
- [8] B. N. Brockhouse. *Phys. Rev.* 94, 781, (1954).
- [9] J. H. Hu, H. L. Johnston. *J Am. Chem. Soc.* 75, 2471 (1953).
- [10] T. Shimizu, T. Matsumoto, A. Goto, T. V. Chandrasekhar Rao, K. Yoshimura, K. Kosuge, *Phys. Rev. B* 68, 224433, (2003).
- [11] T. Ambrose, C. L. Chien, *Phys. Rev. Lett.* 76, 1743 (1996).
- [12] Y. Tang, D. J. Smith, B. L. Zink, F. Hellman, A. E. Berkowitz. *Phys. Rev. B* 67, 054408 (2003).
- [13] E. N. Abarra, K. Takano, F. Hellman, A. E. Berkowitz *Phys. Rev. Lett.* 77, 3451 (1996).
- [14] D. Alders, L. H. Tjeng, F. C. Voogt, T. Hibma, G. A. Sawatzky, J. W. Chen, J. Vogel, M. Sacchi, S. Iacobucci, *Phys. Rev. B* 57, 11623 (1998).
- [15] X. Y. Lang, W. T. Zheng, Q. Jiang, *Phys. Rev. B* 73, 224444 (2006).
- [16] A. Punnoose, H. Magnone, M. S. Seehra. *Phys. Rev. B* 64, 174420 (2001).
- [17] M. S. Seehra, A. Punnoose. *Solid State Commun.* 128, 299, (2003).
- [18] S. R. Mishra, J. Losby, I-Dubenko, S. Roy, N. Ali, K. Marasinghe; *J. Magn. Mater.* 279, 111 (2004).
- [19] I. V. Colosovsky, I. Mirebeau, G. Andrade, D. A. Kurdyukov, Yu. Kumzerov, S. B. Vakhrushev, *Phys. Rev. Lett.* 86, 5783 (2001).

- [20] G. Narsinga Rao, Y.D. Yao and J.W. Chen, J. Appl. Phys. 105, 093901 (2009).
- [21] H-M Xiao, L-P Zhu, X-M Liu, S-Y Fu, Solid State Commun. 8847, 1 (2006).
- [22] B.D. Cullity, in M.Cohen (Ed), Introduction to Magnetic Materials, Addison-Wesley, pp.240 (1972).

Capítulo 8.

Estudio de la microestructura de óxido cúprico comercial y de nanoestructuras de óxido cúprico producidas mediante diferentes caminos de síntesis.

I. Preparación de las muestras

Como mencionáramos en los capítulos anteriores, un aspecto importante ligado con el tamaño finito de las partículas o de las cristalitas en las nanoestructuras, es la determinación de la interrelación entre el tamaño, las microtensiones, el borde de grano y la estructura interna del grano. Estas características de las nanopartículas y nanoestructuras dependen fuertemente del método utilizado para su obtención.

En el presente, existe en el mundo, un caudal importante de investigaciones para perfeccionar y desarrollar nuevas técnicas experimentales que produzcan nanopartículas y nanoestructuras: litografías, molido mecánico, reacción sólido-sólido, método sol-gel, reducción de óxidos usando H_2 , condensación de gases, deposición de agregados, etc. Cada una de ellas posee ventajas y desventajas, por ejemplo, el molido mecánico es una técnica muy usada, ya que es fácil de emplear, económica y rápida pero no siempre ofrece uniformidad y total repetitividad. Control en el tamaño y uniformidad de las partículas pueden ser obtenidos usando deposición a partir de haces de moléculas o agregados moleculares, pero esta técnica no es accesible para todos por su alto costo.

En este trabajo de tesis tratamos de aportar al conocimiento de las variables relacionadas con la preparación de las muestras por métodos de bajo costo que influyen en el comportamiento magnético de nanoestructuras de CuO mediante un detallado estudio de la microestructura de las mismas. A tal fin preparamos y estudiamos muestras obtenidas por molienda mecánica controlada empleando distintos molinos y distintas cantidades de masa manteniendo la relación masa de la bola masa de polvo constante y comparamos sus características con las de nanopartículas obtenidas por reacción sólido-sólido.

Las muestras obtenidas por molienda mecánica se produjeron partiendo de óxido cúprico pro-análisis CERAC.

Las rotuladas S_{ij} ($i = \mathbf{A-B}$; $j = \mathbf{1-5}$), fueron fabricadas por molienda controlada, manteniendo la relación masa bola-masa polvo fija, en 14/3, pero cambiando la cantidad de masa. La masa que usamos para el conjunto **A** fue de 345 mg y para

el **B** de 109 mg. Se empleó un molino vertical de acero operado a una frecuencia de 50Hz con una amplitud $A = 7,54\text{mm}$ variando el tiempo total de molido. Para evitar un aumento de temperatura en las muestras, el proceso de molido mecánico fue realizado en ciclos de 15 minutos de molienda seguidos por 15 minutos de descanso. A continuación se incluye la descripción de los tiempos totales de molienda y la nomenclatura empleada para rotular las muestras: S_{i1} (60'), S_{i2} (210'), S_{i3} (360'), S_{i4} (540') y S_{i5} (720').

Otro conjunto de muestras, rotuladas como S_{Cj} (con $j = 1, 2, 3, 4$ y 5), fueron obtenidas en idénticas condiciones que las muestras S_{Aj} , salvo que el molino utilizado fue un molino vibratorio horizontal y el cilindro es de una aleación de acero y cromo.

Las rotuladas como SSR_i con $i = \mathbf{C}, \mathbf{D}$ obtenidas por reacción sólido-sólido, fueron sintetizadas en un solo paso de reacción sólida a temperatura ambiente [1]*. La muestra **D** fue sometida a diferentes tiempos de molido mecánico SRR_{Dj} ($j= 1-4$), donde j describe diferentes periodos de tiempos; $SRR_{D1} = 15'$, $SRR_{D2} = 30'$, $SRR_{D3} = 60'$, $SRR_{D4} = 120'$.

A partir de la muestra S_{B1} , se obtuvieron las muestras S_{B1k} con $k = 1,2,3$ que corresponden a los siguientes tratamientos térmicos: S_{B11} , S_{B1} fue tratada en aire durante 1320' a 720K, S_{B12} : S_{B1} tratada durante 1200' a 923K en aire, S_{B13} : S_{B1} fue tratada 120' a 1223K en aire.

II. Caracterización: Resultados experimentales

Difracción de rayos x

Para la obtención de los datos de rayos X utilizamos radiación $CuK\alpha$ ($\lambda = 1.5406$ Å), en un difractor Phillips PW-1710 provisto de monocromador de salida. Los datos fueron colectados a temperatura ambiente en el rango $20^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ con un paso de 0.02 grados y un conteo no menor de 15 segundos por paso. El análisis de Rietveld de los datos se realizó usando el programa Fullprof [2]. El cero del equipo fue controlado con una pastilla de polvo de silicio y se empleó LaB_6 como patrón para determinar la función respuesta experimental del instrumento. Los patrones de difracción obtenidos se muestran en las figuras 1-4.

* Se agradece a la Dra. S. J. Stewart el haber facilitado las muestras producidas por reacción sólido-sólido.

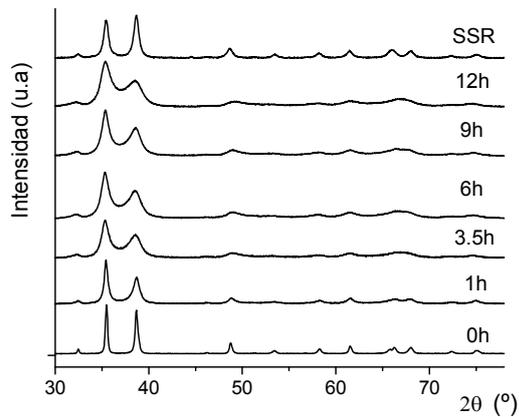


Figura 1. DRX del conjunto de muestras S_{Ai} y de la muestra SSR a temperatura ambiente.

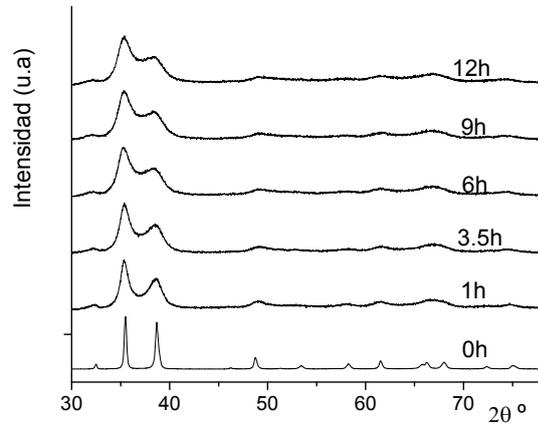


Figura 2. DRX del conjunto de S_{Bi} a t.a

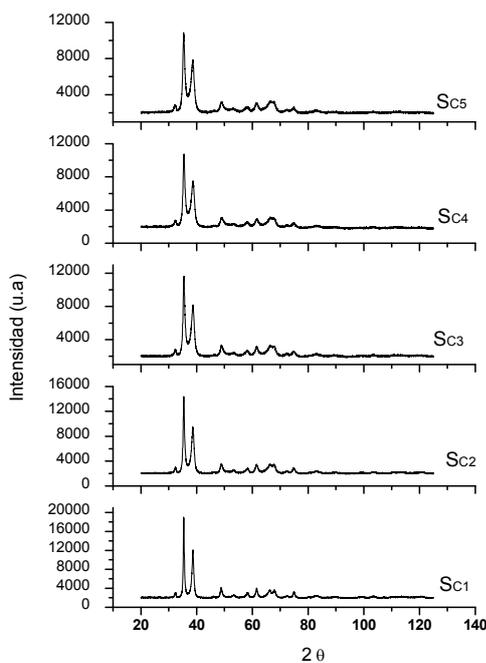
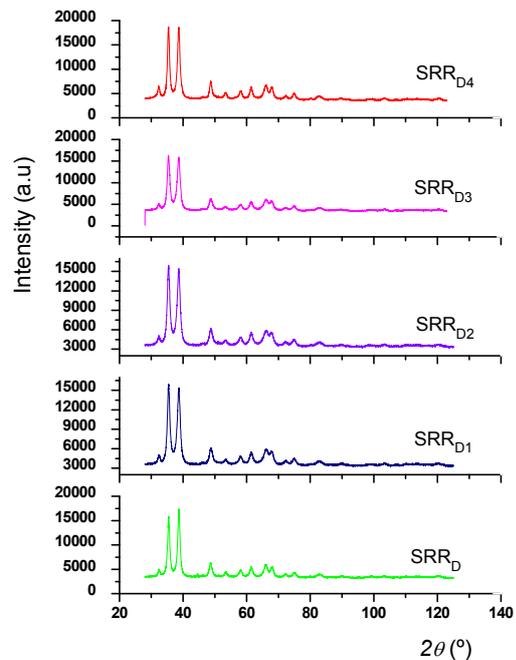


Figura 3. DRX de S_{Cj} a temperatura ambiente. **Figura 4** DRX de SRR_{Dj} a tempera ambiente.



Dispersión de rayos x de bajo ángulo.

Los experimentos de bajo ángulo fueron realizados en todas las muestras (excepto en el conjunto rotulado como S_{B1k}) en la línea D11A del Laboratorio Nacional de Luz Síncrotrón (LNLS), Brasil. La longitud de onda usada fue, $\lambda = 1.757\text{\AA}$. El rango de valores de q para las muestras S_{Ai} , SSR_c y SSR_{Dj} fue $0.01 \leq q \leq 0.3 \text{\AA}^{-1}$

mientras que para las S_{Bj} $0.019 \leq q \leq 0.6 \text{ \AA}^{-1}$. Realizamos experimentos de WAXS (dispersión de rayos X a alto ángulo) y de SAXS en función de la temperatura [3]. El tratamiento de los datos de SAXS fue realizado con el programa TRAT1D [4], con los valores de intensidad corregidos por la absorción de la muestra. Las curvas de dispersión de rayos x a bajo ángulo obtenidas se muestran a continuación:

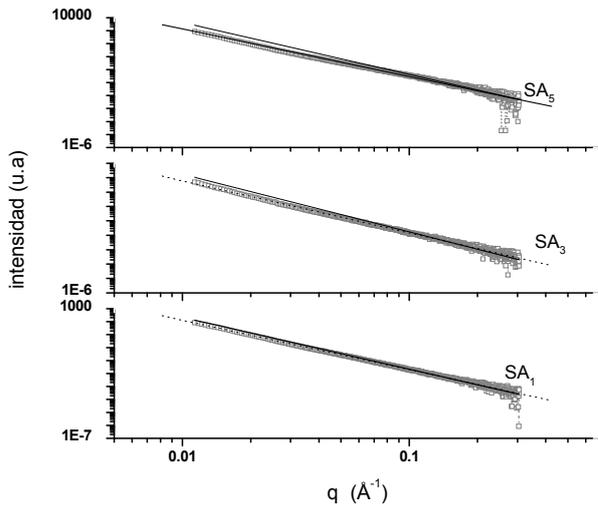


Figura 5. Curvas de SAXS de la serie S_{Aj} .

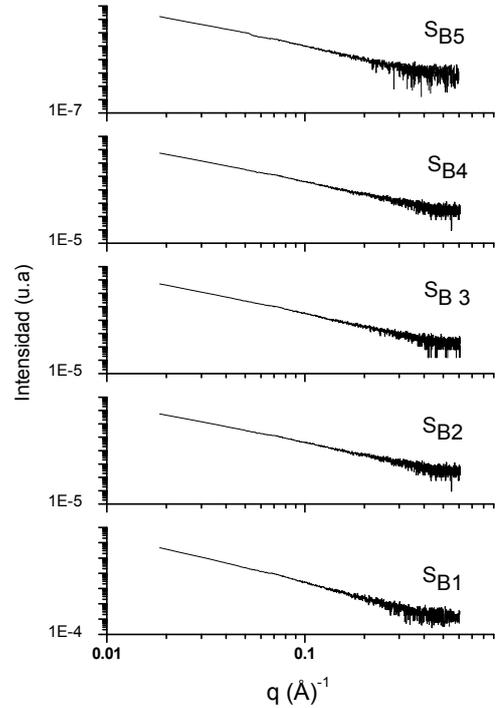


Figura 6. Curvas de SAXS de la serie S_{Bj} .

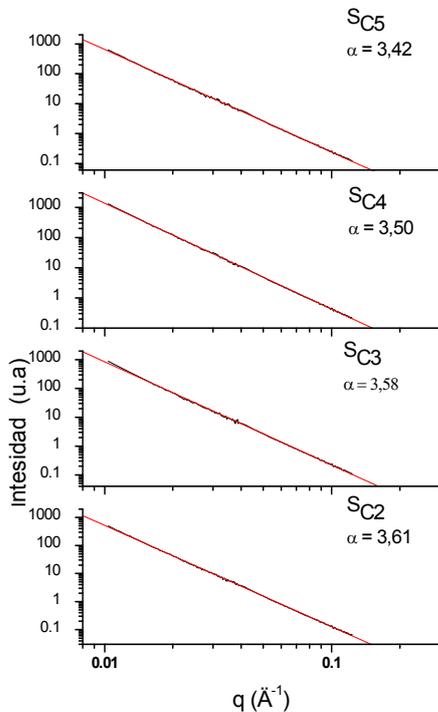


Figura 7 Curvas de SAXS de S_{Cj} .

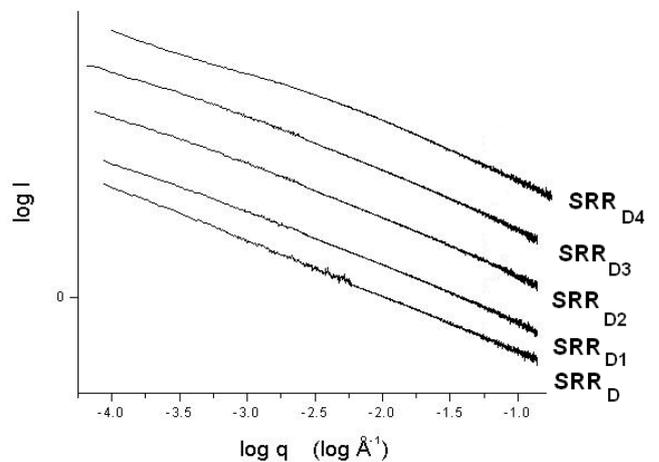


Figura 8. Curvas de SAXS de SRR_{Dj} .

Microscopía de Barrido (SEM)

Las micrografías efectuadas para analizar la morfología de las muestras y determinar la posible existencia de contaminación fueron realizadas utilizando dos tipos distintos de microscopios electrónicos de barrido, (a) un Philips 505 SEM, trabajando a 20 KV, equipado con un detector EDAX (S-UTW), (b) un SEM-EDS, marca Zeiss, modelo Supra 40, 20 kV. El primero fue empleado para el análisis de las muestras SSR_D detectándose contaminación con Cl como se describe en la sección de análisis de resultados. El segundo fue empleado para analizar las muestras S_{Cj} preparadas con diferentes tiempos de molienda, a fin de garantizar que los resultados obtenidos no estuviesen distorsionados por la presencia de impurezas. Las micrografías obtenidas para muestras de las distintas series se exhiben a continuación.

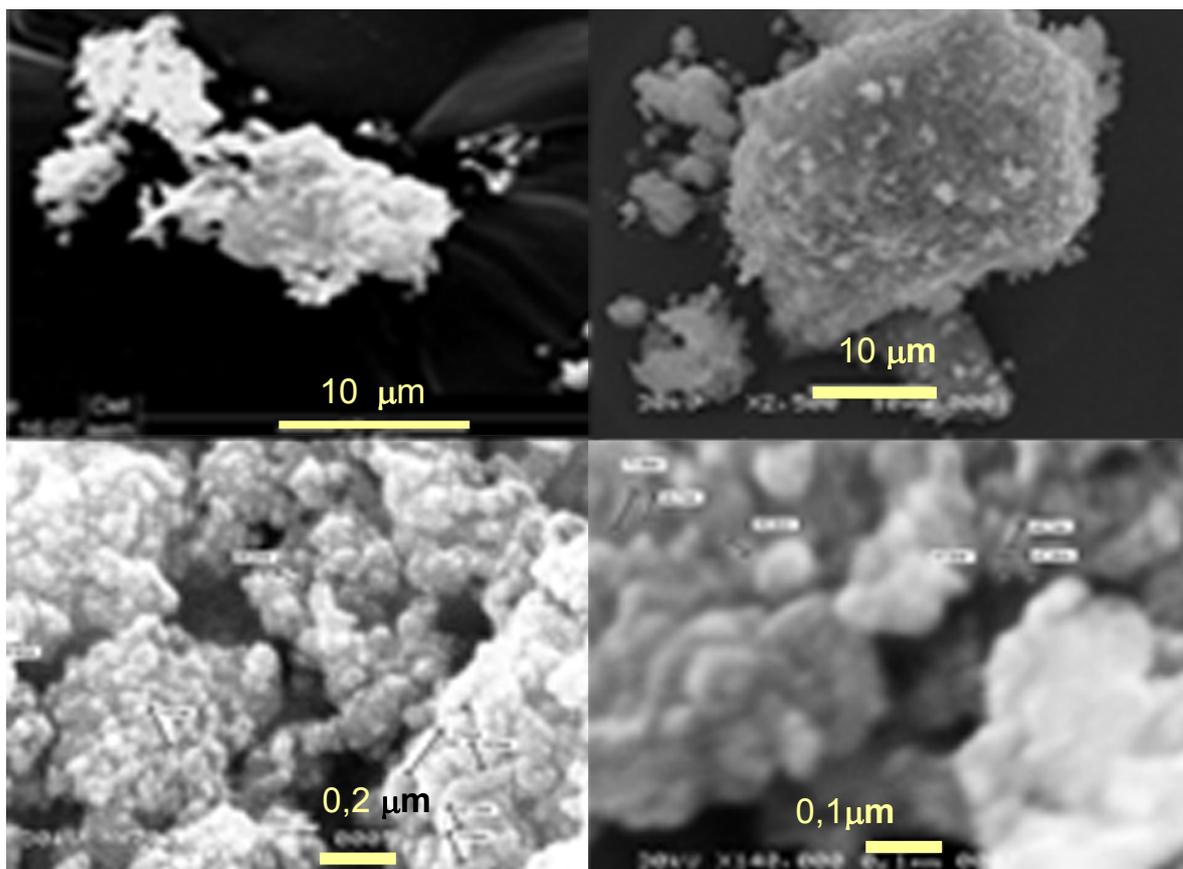


Figura 9. Microscopía de barrido para: SRR_D y SRR_{D1}

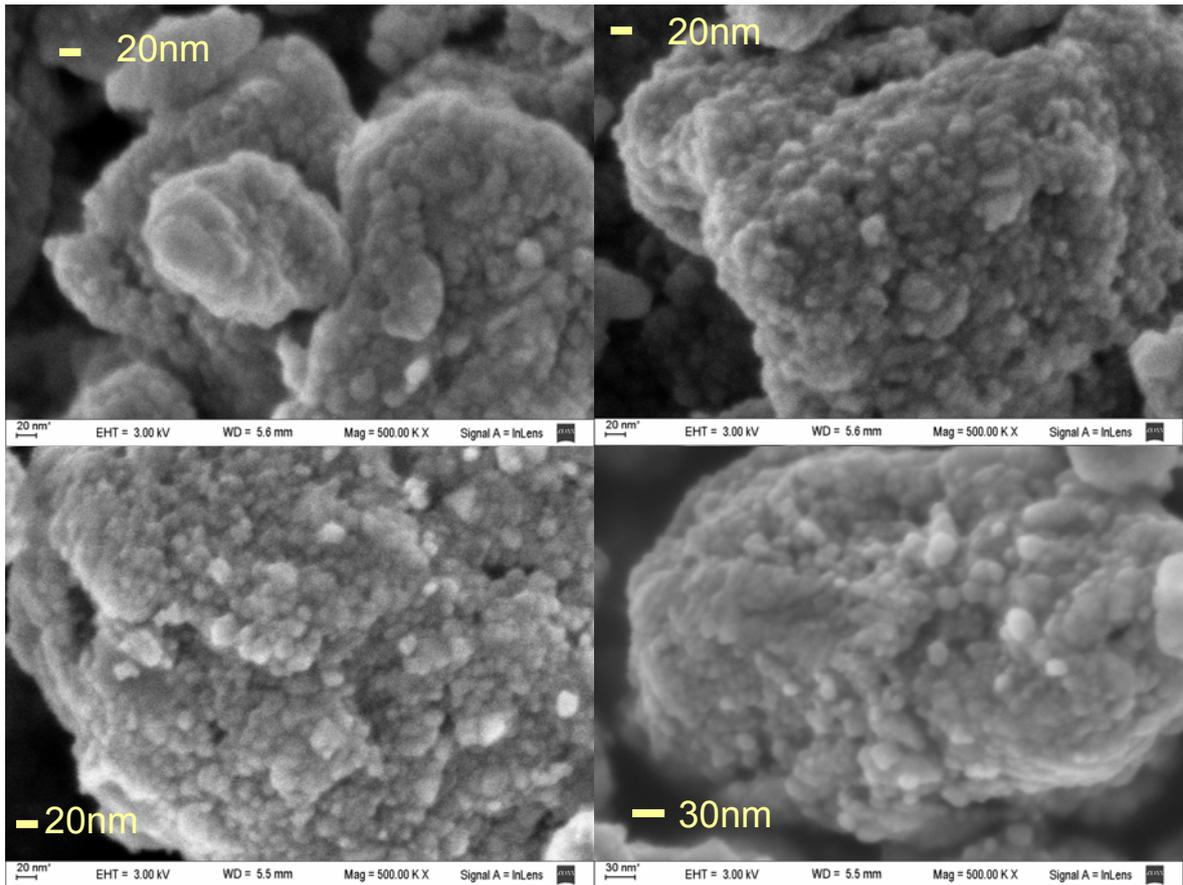


Figura 10. Microscopia de barrido para: superior izquierda S_{C2} , superior derecha S_{C3} ; inferior izquierda S_{C4} , derecha S_{C5} .

Los estudios de EDAX realizados obtenidos de las distintas muestras nos permiten afirmar que dentro de la resolución de los instrumentos, del orden del 1%, los elementos presentes son Cu y O; salvo en el conjunto SSR_{Dj} en el que se detectó contaminación de Cl. Los resultados se muestran en el apéndice B.

III. Obtención de parámetros microestructurales mediante distintos modelos y técnicas experimentales.

A) Análisis de los resultados de DRX mediante un modelo que supone isotropía de la forma de las cristalitas y de las microtensiones

Debido a la existencia de reflexiones superpuestas en los patrones de difracción debimos deconvolucionar las contribuciones de cada reflexión (mirar Figura 12) y por lo tanto no fue posible emplear el método estándar de Williamson y Hall [5]

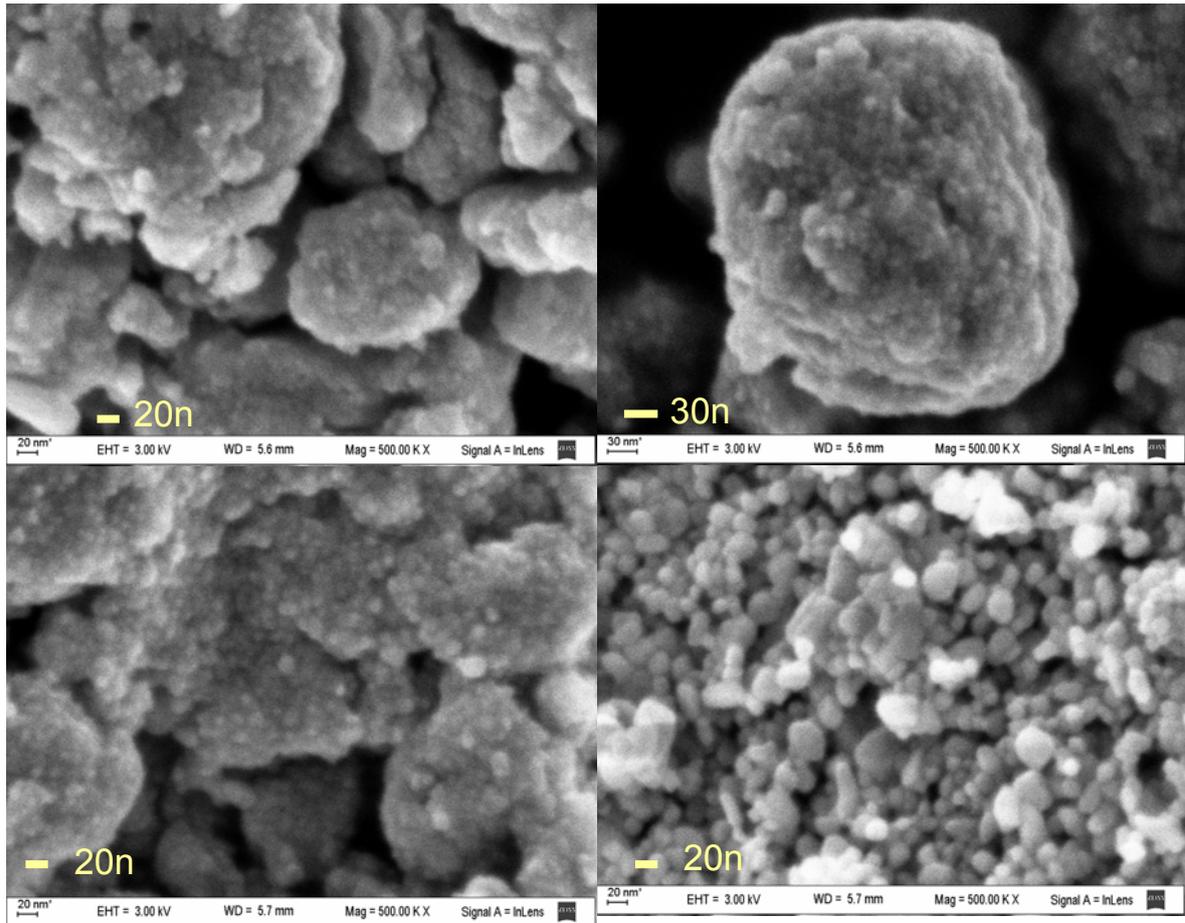


Figura 11. Microscopia de barrido para: superior izquierda S_{B1} , superior derecha S_{B3} , inferior izquierda S_{B4} e inferior derecha SSR_C .

para determinar el tamaño de cristalita y la presencia de deformaciones. El tamaño medio de cristalita $\langle D \rangle$, y la deformación promedio, $\langle \tilde{\epsilon} \rangle$, se determinaron a partir del análisis de Rietveld de los datos de DRX obtenidos a temperatura ambiente (t.a.) usando el modelo de Desai y Young [6] descrito en el capítulo 2. La función pseudo Voigt modificada fue la que proveyó el mejor ajuste del perfil de línea. El modelo inicial de estructura fue el propuesto por Åsbrink & Norrby [7]. La Figura 12 muestra un ajuste de Rietveld típico. Los resultados relevantes obtenidos se resumen en la Tabla 1. En ella se ve un decrecimiento de $\langle D \rangle_v$ y un consistente aumento de $\langle \tilde{\epsilon} \rangle$ con el tiempo de molienda, t_m . Los valores $\langle D \rangle_v$ disminuyen de $\approx 76,3(1)$ nm, para el material policristalino de partida hasta $21(1)$ nm y $9,5(1)$ nm para las muestras S_{Aj} y S_{Bj} respectivamente. Después de 540 minutos de tratamiento mecánico $\langle D \rangle_v$ alcanza un valor estable dentro del error experimental en ambos conjuntos de muestras. Mayores tiempos de tratamientos mecánicos sólo producen pequeños cambios en las microdeformaciones $\langle \tilde{\epsilon} \rangle$. En las

muestras S_{A_j} el valor de las microdeformaciones aumentan regularmente con el tiempo de molido mecánico t_m , alcanzando, en la muestra S_{A5} , aproximadamente 10 veces el valor correspondiente al polvo comercial (CCP) 0,003(1). En las muestras S_{B_j} , probablemente debido a que la cantidad de polvo es menor, el efecto de la deformación sobre el valor de $\langle \tilde{\epsilon} \rangle$ es muy notable aún al tiempo más reducido (60min), donde el valor de las microdeformaciones alcanza siete veces el valor encontrado en CCP. Posteriores molidos inducen incrementos relativamente pequeños en las microdeformaciones ($\approx 25\%$) y disminuciones de $\langle D \rangle_v$ aproximadamente en un 40% para los conjuntos S_{A_j} y S_{B_j} , mientras que el grupo S_{C_j} muestra una reducción del 17%. En concordancia con otros autores, nosotros también observamos una expansión en la celda unitaria con el decrecimiento del tamaño de cristalita, 2% en el grupo S_{A_i} , un 3% en el S_{B_j} y 0,4% en el S_{C_j} . Además la estequiometría del oxígeno se reduce en 15% con t_m . En estudio de óxidos covalentes o parcialmente covalentes, otros autores, no sólo informaron expansión de la red, sino transformaciones a fases de alta simetría cuando el tamaño de partícula disminuye (mirar por ejemplo la referencia [8]). Ayyub *et al* [9] han encontrado para un importante número de óxidos, incluyendo varios cupratos de alta T_c , una monótona reducción en el contenido de O con la reducción del tamaño. Sin embargo ellos concluyeron que el aumento de la movilidad del O y su reducción no aparecería como un resultado directo de la reducción del tamaño. Ellos explican la expansión de la celda cómo debida a la menor efectividad de los enlaces covalentes, la cual es causada por la reducción de la longitud de coherencia estructural

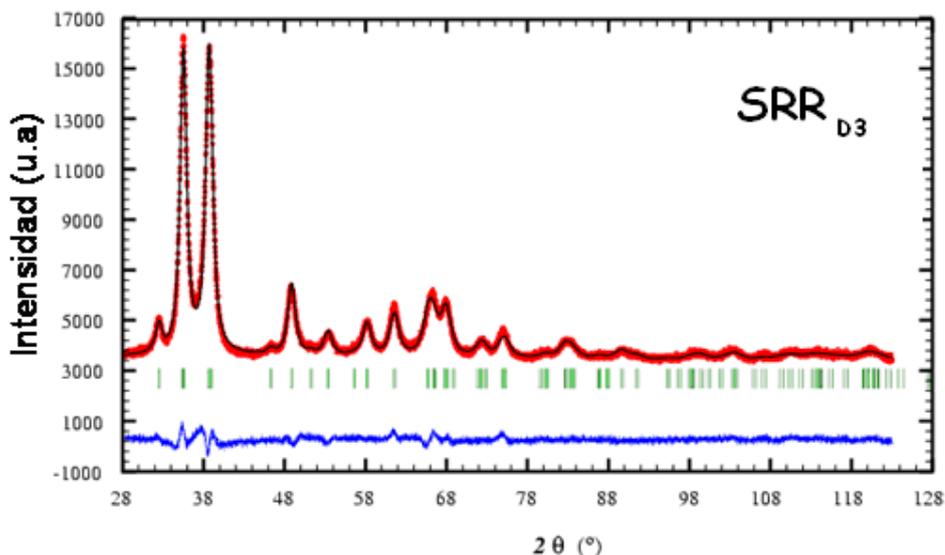


Figura 12. Patrón de difracción y ajuste de Rietveld para la muestra SSR_{D3} .

de los arreglos atómicos. Ninguna de nuestras muestras presenta una fase más simétrica, pero (como se discutiera anteriormente), si presentan expansión de la red.

Una detallada comparación de todos los valores obtenidos de $\langle D \rangle_v$, $\langle \tilde{\epsilon} \rangle$ y V_C , parecería (figuras 13 y 20) indicar que la reducción de $\langle D \rangle_v$ no puede ser la única causa para la expansión de la celda. La influencia de las microdeformaciones en la expansión de la celda fue explorada por varios autores [10], uno de los modelos propuestos relaciona la expansión con efectos no lineales causados por el campo de deformación. Las muestras fabricadas por molienda, se ven sometidas a una severa deformación plástica, por lo que, aparecen defectos, dislocaciones y deformaciones, en un amplio rango. El diferente grado de microdeformaciones presente en las distintas muestras, que generalmente no se tiene en cuenta en los análisis de los resultados de DRX, puede resultar un factor importante en las modificaciones de las propiedades macroscópicas.

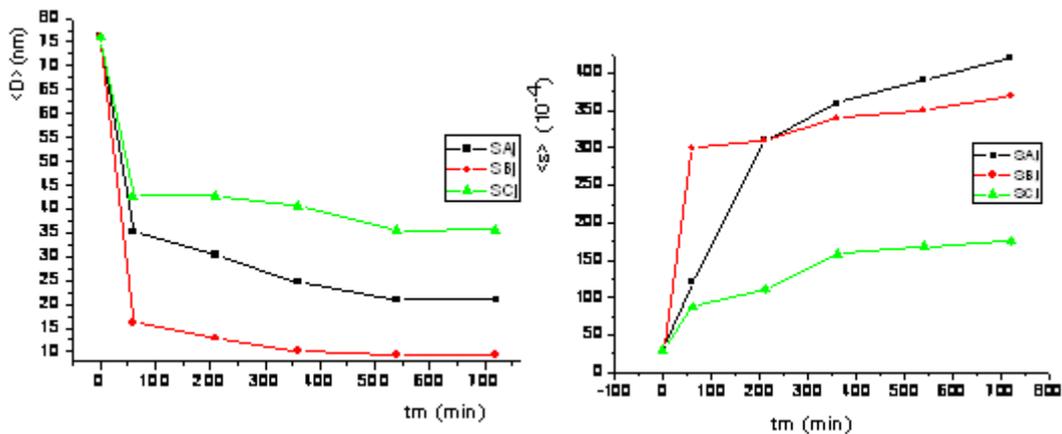


Figura 13. Comportamiento de $\langle D \rangle_v$ y $\langle \tilde{\epsilon} \rangle$ en función del tiempo de molienda para los resultados obtenidos con los ajustes isotrópicos.

La comparación de los resultados correspondientes a las muestras S_{B3} , S_{B4} y S_{A5} , nos permite apreciar que el valor del volumen de la celda de S_{A5} se halla entre los valores encontrados para las muestras S_{B3} y S_{B4} , aunque el tamaño de grano promedio de S_{A5} , $\langle D \rangle_v$, duplica los valores encontrados para S_{B3} y S_{B4} . Por otro lado, S_{A5} presenta un $\langle \tilde{\epsilon} \rangle$ 20% mayor que los de S_{B3} y S_{B4} . Además observamos cambios en la estequiometría del CuO. El oxígeno se reduce $\approx 15\%$ en la muestra S_{A_j} y $\approx 20\%$ en la muestra S_{B_j} . Estos resultados sugieren que el incremen-

to del volumen como función del tiempo de molido no sólo depende de $\langle D \rangle_v$, sino también del grado de las microtensiones y de la ocupación del oxígeno. Los resultados encontrados para la muestra SSR (Tabla 1), refuerzan esta idea. El análisis de Rietveld de los datos de difracción para esta muestra conduce a un valor de $\langle D \rangle_v$ similar al obtenido para las muestras S_{A4} y S_{A5} . Sin embargo, en contraposición con las muestras obtenidas por molido mecánico, la muestra obtenida por SSR no presenta microdeformaciones ni alteración en la estequiometría (los ajustes no detectan deficiencia de oxígeno, hecho confirmado por las medidas SEM, ver Apéndice B), Además, el valor de su volumen es sólo el 0,3 % más alto que el valor de CPS, $81,250 (1) \text{ \AA}^3$, es decir la diferencia está dentro del error experimental.

Muestra	$\langle D \rangle_v$ (nm)	$\langle \tilde{\epsilon} \rangle$	$V_c (\text{\AA}^3)$	n_o
S_{A1} (1)	35.1(1)	0.012(1)	81.214(1)	0.94(1)
S_{A2} (3.5)	30.4(1)	0.031(1)	81.454(1)	0.90(2)
S_{A3} (6)	24.6(1)	0.036(1)	81.830(2)	0.86(1)
S_{A4} (9)	21.0(7)	0.039(1)	81.899(1)	0.84(1)
S_{A5} (12)	21.0(5)	0.042(1)	82.620(1)	0.88(2)
S_{B1} (1)	16.1(2)	0.030(1)	82.105(1)	0.82(2)
S_{B2} (3.5)	12.9(3)	0.031(1)	82.302(1)	0.82(2)
S_{B3} (6)	10.0(2)	0.034(1)	82.584(1)	0.80(1)
S_{B4} (9)	9.5(2)	0.035(1)	82.702(1)	0.80(1)
S_{B5} (12)	9.5(2)	0.037(1)	83.166(1)	0.80(1)
S_{C1} (1)	42.7(1)	0.0087 (1)	81.058(5)	0.98(1)
S_{C2} (3.5)	42.7(1)	0.0111(1)	81.063(5)	0.98(1)
S_{C3} (6)	40.6(1)	0.0158(1)	81.301(5)	0.97(1)
S_{C4} (9)	35.4 (1)	0.0168(1)	81.337(5)	0.94(1)
S_{C5} (12)	35.6(1)	0.0175(1)	81.358(5)	0.94(1)
SSR _C	21.0(1.0)	0	81.319(1)	1
SSR _D	21.0(1.0)	0.007	81.365(1)	

Tabla 1. Tamaño medio de las cristalitas, $\langle D \rangle_v$, valor de la microdeformación promedio, $\langle \tilde{\epsilon} \rangle$, volumen de la celda unidad, V_c , y número de ocupación de los átomos de oxígeno, n_o , en las distintas muestras estudiadas.

Detalles geométricos de las distintas muestras estudiadas obtenidos a partir de los ajustes empleando el modelo de microestructura isotrópica.

Dado que las propiedades macroscópicas magnéticas están relacionadas con la geometría de los caminos de superintercambio y el contenido de oxígeno, se realizó un análisis de la variación del entorno del Cu (distancia Cu–O), del poliedro de coordinación (distancias O–O), de los ángulos que intervienen en los posibles caminos de superintercambio Cu–O–Cu mayores a 90° y de los ángulos θ_1 y θ_2 introducidos en el capítulo anterior a partir del modelo de Yamada *et al.* [11]. En la Figura 14 se muestra el entorno del Cu y la geometría para la muestra S_{C1}. En las tablas 2 a 4 se muestran los resultados obtenidos. A fines de comparación en la Tabla 2 se incluyen los resultados obtenidos para el CuO comercial, que notaremos CuO.

Muestras de la Serie S_{Aj}

	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	β (°)	<i>V</i> (Å ³)	<i>y</i> _O	<i>n</i> _O
CuO	4,6837(1)	3,4274(1)	5,1303(2)	99,442(1)	81,243 (8)	0,4139(1)	0,96(1)
SSR _C	4,6873(1)	3,4229(1)	5,1343(1)	99,422(1)	81,265(3)	0,43338(1)	1,00*
S _{A1}	4,6696(10)	3,4396(16)	5,1276(16)	99,375(8)	81,258(16)	0,4185(3)	0,96(1)
S _{A2}	4,6621(10)	3,4526(10)	5,1259(13)	98,728(8)	81,554(10)	0,4201(2)	0,92(2)
S _{A3}	4,6641(11)	3,4541(10)	5,1313(12)	98,798(9)	81,695(10)	0,4201(2)	0,844(7)
S _{A4}	4,6599(10)	3,4646(11)	5,1314(13)	98,666(9)	81,898(11)	0,4281(3)	0,846(7)
S _{A5}	4,6616(10)	3,4828(16)	5,1412(16)	98,156(8)	82,620(10)	0,4436(1)	0,841(8)

* Se observa una pequeña disminución en el contenido estequiométrico de Cu

Tabla 2-a. Parámetros estructurales obtenidos del análisis Rietveld.

	Cu ¹ -O ¹	Cu ¹ -O ²	Cu ¹ -O ³	Cu ¹ -Cu ⁴	Cu ¹ -Cu ⁵	O ¹ -O ³	O ¹ -O ⁵	O ¹ -O ¹⁰	O ¹ -O ¹¹	O ¹ -O ²
CuO	1,9622(2)	2,7751(3)	1,9556(1)	3,7464(1)	3,1770(1)	2,6322(1)	2,9019(3)	3,3698(2)	3,4274(5)	3,8249(4)
SSR _C	1,9771(1)	2,8692(3)	1,9235(2)	3,7487(1)	3,1801(1)	2,6068(1)	2,9020(3)	3,4200(4)	3,4200(2)	3,9255(4)
S _{A1}	1,9569(5)	2,794(1)	1,9541(7)	3,7383(7)	3,1740(7)	2,6244(8)	2,900(1)	3,3790(7)	3,440(2)	3,855(2)
S _{A2}	1,9608(5)	2,8107(8)	1,9491(4)	3,7169(7)	3,1921(6)	2,6217(7)	2,9007(8)	3,4013(8)	3,453(1)	3,871(1)
S _{A3}	1,9612(5)	2,8116(8)	1,9514(4)	3,7217(7)	3,1923(6)	2,6244(6)	2,9019(8)	3,4017(1)	3,454(1)	3,874(1)
S _{A4}	1,9581(5)	2,8412(7)	1,9484(7)	3,7166(7)	3,1953(6)	2,6136(7)	2,903(1)	3,4253(8)	3,465(2)	3,922(1)
S _{A5}	1,9723(4)	2,9024(7)	1,9296(4)	3,7068(8)	3,2157(7)	2,6004(8)	2,9095(7)	3,483(2)	3,487(1)	4,019(1)

(1) (1) x,y,z; (2) -x, -y, -z; (3); -x, -y+1, -z; (4) x +1/2,+y -1/2, z; (5) x+1/2, y+1/2, z; (6) x-1/2, y-1/2, z; (10) x,1+y, z; (11) -1/2-x, 1/2-y, -z.

Tabla 2-b. Contactos interatómicos seleccionados (Å), desviaciones estándar entre paréntesis.

	Cu ¹ -O ¹ -Cu ⁷	Cu ³ -O ¹ -Cu ⁸	Cu ¹ -O ¹ -Cu ⁸	Cu ³ -O ¹ -Cu ⁹	C ¹ -O ¹ -C ⁸	Cu ² -O ¹ -C ³	θ ₁	θ ₂
CuO	148.61(2)	108.10(2)	103.89(2)	160.87(2)	95.58(1)	91.03(1)	107,61(1)	154,09(2)
SSRc	142.89(2)	111.52(2)	104.55(2)	158.43(2)	96.14(1)	90.05(1)	107.72(1)	159.98(2)
S _{A1}	145.55(6)	107.16(4)	104.25(5)	160.31(5)	95.71(4)	91.08(4)	107.25(1)	155.33(2)
S _{A2}	144.93(4)	108.97(3)	104.43(3)	160.11(3)	95.78(3)	90.91(2)	106.96(3)	155.72(2)
S _{A3}	144.95(4)	108.95(3)	104.46(3)	160.11(3)	95.75(3)	90.93(2)	106.95(3)	155.72(4)
S _{A4}	143.26(6)	110.17(5)	104.83(5)	159.13(5)	96.01(5)	90.70(4)	106.74(4)	158.02(6)
S _{A5}	140.02(2)	112.86(2)	105.44(2)	157.22(5)	96.42(1)	89.93(1)	106.47(1)	162.62(2)

(7) -x, y, 1/2-z; (8) x, 1-y, 1/2+z; (9) x, -y, 1/2+z; * θ₁= arc cos ((b²-a²)/(a²+b²))

Tabla 2-c. Ángulos seleccionados (°), desviaciones estándar entre paréntesis

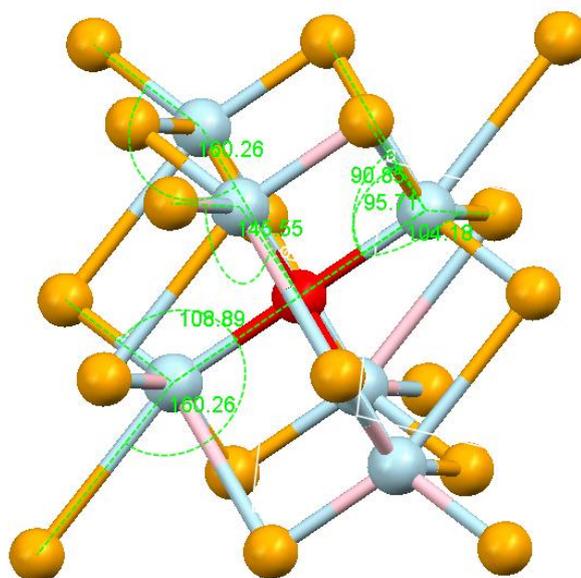


Figura 14. Vista del entorno del Cu (rojo). Oxígenos (celeste) y Cu vecinos más próximos (naranja).

Muestras de la Serie S_{Bj}.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β(°)	V (Å ³)	y _o	n _o
S _{B1}	4,6635(10)	3,4702(16)	5,1315(16)	98,623(8)	82,105(10)	0,4195 (3)	0,82 (1)
S _{B2}	4,6582(9)	3,4762(12)	5,1358(13)	98,244(7)	82,302(11)	0,4299(3)	0,82(1)
S _{B3}	4,6527(10)	3,4811(10)	5,1482(12)	97,943(8)	82,584(9)	0,4365(2)	0,80(1)
S _{B4}	4,6531(9)	3,4875(14)	5,1439(15)	97,795(8)	82,702(10)	0,44232(3)	0,80(1)
S _{B5}	4,6496(9)	3,5002(14)	5,1573(13)	97,753(7)	83,166(10)	0,44858(3)	0,81(1)

Tabla 3-a. Parámetros estructurales obtenidos del análisis Rietveld.

	Cu ¹ -O ¹	Cu ¹ -O ²	Cu ¹ -O ³	Cu ¹ -Cu ⁴	Cu ¹ -Cu ⁵	O ¹ -O ³	O ¹ -O ⁵	O ¹ -O ¹⁰	O ¹ -O ¹¹	O ¹ -O ²
S _{B1}	1,9677(7)	2,820(1)	1,9492(5)	3,7167(8)	3,1978(7)	2,6259(8)	2,906(1)	3,4074(8)	3,470(2)	3,881(1)
S _{B2}	1,9557(5)	2,857(1)	1,9531(7)	3,7059(7)	3,2099(6)	2,6137(7)	2,906(1)	3,4459(8)	3,476(2)	3,940(2)
S _{B3}	1,9608(5)	2,882(1)	1,9459(7)	3,704(7)	3,2222(6)	2,6118(7)	2,905(1)	3,4740(8)	3,481(2)	3,983(1)
S _{B4}	1,9653(5)	2,904(1)	1,9372(7)	3,6947(7)	3,2256(6)	2,6032(7)	2,907(1)	3,487(2)	3,4934(8)	4,017(1)
S _{B5}	1,9751(4)	2,931(1)	1,9293(6)	3,6975(4)	3,2306(4)	2,6037(2)	2,910(1)	3,500(1)	3,5171(7)	4,063(1)

(2) (1) x,y,z; (2) -x, -y, -z; (3); -x, -y+1, -z; (4) x +1/2,+y -1/2, z; (5) x+1/2, y+1/2, z; (6) x-1/2, y-1/2, ; (10) x,1+y, z; (11) -1/2-x, 1/2-y, -z.

Tabla 3-b. Contactos interatómicos seleccionados (Å), desviaciones estándar entre paréntesis.

	Cu ¹ -O ¹ -Cu ⁷	Cu ³ -O ¹ -Cu ⁸	Cu ¹ -O ¹ -Cu ⁸	Cu ³ -O ¹ -Cu ⁹	C ¹ -O ¹ -C ⁸	Cu ² -O ¹ -C ³	θ ₁	θ ₂
S _{B1}	144,87(6)	108,70(5)	104,51(5)	160,19(5)	95,81(5)	91,12(4)	106,69(4)	155,43(5)
S _{B2}	142,70(6)	110,53(5)	105,00(5)	158,91(5)	96,06(4)	90,55(4)	106,54(4)	159,51(6)
S _{B3}	141,33(6)	111,78(5)	105,38(5)	158,10(5)	96,09(5)	90,13(4)	106,39(4)	160,51(6)
S _{B4}	140,10(6)	112,72(5)	105,54(5)	157,38(5)	96,3294	89,90(4)	106,30(4)	162,21(6)
S _{B5}	138,79(6)	113,70(5)	105,91(5)	156,60(5)	96,36(4)	89,70(4)	106,06(4)	164,1186)

(7) -x, y, 1/2-z; (8) x, 1-y, 1/2+z; (9) x, -y, 1/2+z; * θ₁= arc cos ((b²-a²)/(a²+b²))

Tabla 3-c. Ángulos seleccionados (°), desviaciones estándar entre paréntesis.

Muestras de la Serie S_{Cj}.

Muestra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β(°)	V (Å ³)	y _o	n _o
S _{C1}	4,6706(1)	3,4314(1)	5,1265(2)	99,4087(1)	81,058(5)	0,4172	0,4888
S _{C2}	4,6683(1)	3,4330(1)	5,1266(1)	99,3809(1)	81,063(5)	0,4172	0,4888
S _{C3}	4,6620(1)	3,4471(1)	5,1233(2)	99,089(1)	81,301(5)	0,4174	0,4868
S _{C4}	4,6607(1)	3,4496(1)	5,1221(2)	99,013(1)	81,337(5)	0,4180	0,4703
S _{C5}	4,6618(1)	3,4501(1)	5,1209(2)	98,976(1)	81,358(5)	0,4171	0,4703

Tabla 4-a. Parámetros estructurales obtenidos del análisis Rietveld.

	Cu ¹ -O ¹	Cu ¹ -O ²	Cu ¹ -O ³	Cu ¹ -Cu ⁴	Cu ¹ -Cu ⁵	O ¹ -O ³	O ¹ -O ⁵	O ¹ -O ¹⁰	O ¹ -O ¹¹	O ¹ -O ²
S _{C1}	1,9556(3)	2,7854(8)	1,9547(6)	3,7391(1)	3,1728(1)	2,6255(3)	2,8978(9)	3,3739(5)	3,431(1)	3,843(1)
S _{C2}	1,9551(6)	2,7863(8)	1,9549(3)	3,7375(1)	3,1731(1)	2,6256(3)	2,8973(9)	3,3743(5)	3,433(1)	3,844(1)
S _{C3}	1,9503(3)	2,7964(9)	1,9600(6)	3,7259(1)	3,1795(1)	2,6242(3)	2,8990(9)	3,3825(5)	3,447(1)	3,853(1)
S _{C4}	1,9495(2)	2,8000(6)	1,9600(4)	3,7228(1)	3,1811(1)	2,6228(2)	2,8992(6)	3,3857(3)	3,450(1)	3,8569(7)
S _{C5}	1,9481(2)	2,7980(6)	1,9623(4)	3,7217(1)	3,1822(1)	2,6236(2)	2,8998(6)	3,3847(3)	3,450(1)	3,8522(7)

(3) x,y,z; (2) -x, -y, -z; (3); -x, -y+1, -z; (4) x +1/2,+y -1/2, z; (5) x+1/2, y+1/2, z; (6) x-1/2, y-1/2, z; (10) x,1+y, z; (11) -1/2-x, 1/2-y, -z.

Tabla 4-b. Contactos interatómicos seleccionados (Å), desviaciones estándar entre paréntesis.

	Cu ¹ -O ¹ -Cu ⁷	Cu ³ -O ¹ -Cu ⁸	Cu ¹ -O ¹ -Cu ⁸	Cu ³ -O ¹ -Cu ⁹	C ¹ -O ¹ -C ⁸	Cu ² -O ¹ -C ³	θ ₁	θ ₂
S _{C1}	145,88(6)	108,50(5)	104,84(4)	160,47(5)	95,65(4)	91,03(4)	107,39(4)	155,00(5)
S _{C2}	145,85(6)	108,48(5)	104,18(5)	160,47(5)	95,63(4)	91,05(4)	107,34(4)	154,99(5)
S _{C3}	145,58(6)	108,40(5)	104,29(5)	160,44(5)	95,70(4)	91,15(4)	107,04(4)	154,93(5)
S _{C4}	145,41(4)	108,49(3)	104,33(3)	160,37(3)	95,73(3)	91,14(2)	106,99(3)	155,09(4)
S _{C5}	145,57(4)	108,35(3)	104,28(3)	160,48(3)	95,73(3)	91,17(2)	106,99(3)	154,81(4)

(7) -x, y, 1/2-z; (8) x, 1-y, 1/2+z; (9) x, -y, 1/2+z; * θ₁= Brc cos ((b²-B²)/(B²+b²))

Tabla 4-c. Ángulos seleccionados (°), desviaciones estándar entre paréntesis.

El análisis de la variación de los parámetros de celda en las tres series de muestras evidencia aumento en *b* y *c* (ésta última variación no se verifica en la serie C) y disminución del ángulo β con el tiempo de molienda, mientras que el parámetro *a* fluctúa dentro de la incertidumbre experimental. El corrimiento de la posición del oxígeno con *t_m* unido a las variaciones en los parámetros origina un alargamiento del octaedro deformado de O que rodea al ion Cu²⁺ y variaciones en las distancias Cu-Cu en las direcciones [110] y $\bar{1}$ 10], El ángulo del camino de superinter-

cambio en la dirección de mayor contribución antiferro, $[10\bar{1}]$, disminuye y el de la dirección $[101]$ aumenta; θ_1 disminuye y θ_2 aumenta. Esta tendencia general se manifiesta con distinta intensidad en las 3 series.

Posible recomposición parcial de las muestras obtenidas por MM

Como mencionáramos anteriormente en la bibliografía se encuentran numerosas investigaciones con el fin de determinar las características del tamaño de grano obtenido por molido mecánico, al igual que Oleszak y Shingu [10] encontramos que el tamaño de cristalita decrece con el tiempo de molido mecánico. Algunos autores [12-13] han relacionado el mínimo tamaño de grano obtenible por este método con distintas propiedades del material tales como la temperatura de fusión, la clase de estructura cristalina, la dureza y la actividad de dislocaciones. Por otro lado, se ha encontrado que nanopartículas de algunos compuestos frágiles con tamaños iniciales del orden de 10 nm aumentan el tamaño de cristalita bajo la acción de molienda mecánica [14]. Con el propósito de explorar si ese tipo de recomposición tiene lugar en el CuO, y podría dar lugar a algunas de las aparentes inconsistencias en la cinética de molienda (ver Figura 13), se sometió a la muestra SRR_D (obtenida mediante reacción sólido-sólido) a distintos tiempos de molido mecánico (ver preparación de muestras).

Los patrones de difracción obtenidos fueron ajustados en las mismas condiciones que las muestras S_{Aj}, S_{Bj} y S_{Cj}. Como se observa en las otras series de muestras preparadas por molienda mecánica, hay un decrecimiento de $\langle D \rangle_v$, y un aumento de $\langle \tilde{\epsilon} \rangle$ después de 15 minutos de molido. Para los tiempos intermedios no hay variación en el tamaño y en las microdeformaciones dentro de las incertezas experimentales, sin embargo, para 120 minutos de molido mecánico se produce una inversión en la tendencia observada. Los resultados se resumen en la Tabla 5.

En el análisis comparativo de las muestras S_{Aj} y S_{Bj} hemos visto que un incremento en el t_m induce una reducción en $\langle D \rangle_v$ y un aumento en $\langle \tilde{\epsilon} \rangle$ y que los parámetros microestructurales se estabilizan para $360 \leq t_m \leq 540$ min. El valor alcanzado en la estabilización depende de la cantidad de polvo tratado. Fecht *et al.*

Muestra	t_m (m)	$\langle D \rangle_v$	$\langle \tilde{\epsilon} \rangle$	V_c (Å)
SSR _D	0	21 (1)	0,007	81,365
SSR _{D1}	15	14 (1)	0,012	81,479
SSR _{D2}	30	15 (1)	0,012	81,484
SSR _{D3}	60	14 (1)	0,012	81,473
SSR _{D4}	120	137 (3)	0,008	81,323

Tabla 5. Tamaño medio de las cristalitas, $\langle D \rangle_v$, valor de la microdeformación promedio, $\langle \tilde{\epsilon} \rangle$, volumen de la celda unidad, V_c en las distintas muestras estudiadas.

[15] han propuesto un modelo para describir la evolución de los granos durante el molido mecánico consistente en tres etapas: la localización de las deformaciones, la formación de subgranos con un arreglo denso de dislocaciones formando el borde de grano y la aparición en el borde de grano de dislocaciones llamadas de alto ángulo que facilitan la recomposición. Esta descripción parecería acorde con lo observado en la molienda de las nanopartículas obtenidas por SSR, excepto por el abrupto crecimiento del tamaño promedio al pasar a SSR_{D4}. La presencia de trazas de Cl en esta muestra (no observada en las restantes) permite proponer, siguiendo el modelo de Fetch [15], que en los sucesivos t_m el Cl migra al borde de grano y finalmente segrega en una segunda fase, hecho que ayudaría al rápido incremento del tamaño, a la reducción de las microdeformaciones y eventualmente a la detección de la impureza en el estudio EDAX correspondiente a esa muestra. Esta hipótesis es reforzada por la existencia de líneas de muy baja intensidad presentes en el patrón de difracción de SSR_{D4} que son consistentes con la presencia de trazas de atacamita, $Cu_2Cl(OH)_3$. La presencia de esta segunda fase nos ayuda a entender las discrepancias de nuestros resultados con las cinéticas de crecimiento de grano por MM descritas por otros autores [16-18].

B) Análisis de los resultados de DRX mediante un modelo que supone anisotropía de la forma de las cristalitas y de las microtensiones.

Una fuente que introduce una considerable dificultad para obtener un correcto ajuste del patrón de difracción, en muestras nanoestructuradas, es la forma anisotrópica de las líneas de difracción. La muestra S_{B1} tiene un tiempo de molido pequeño, sin embargo, presenta un tamaño reducido y una importante microdeformación. Como puede observarse en la Figura 15, el mejor ajuste isotrópico no muestra una línea diferencia con un buen ajuste para todos los picos.

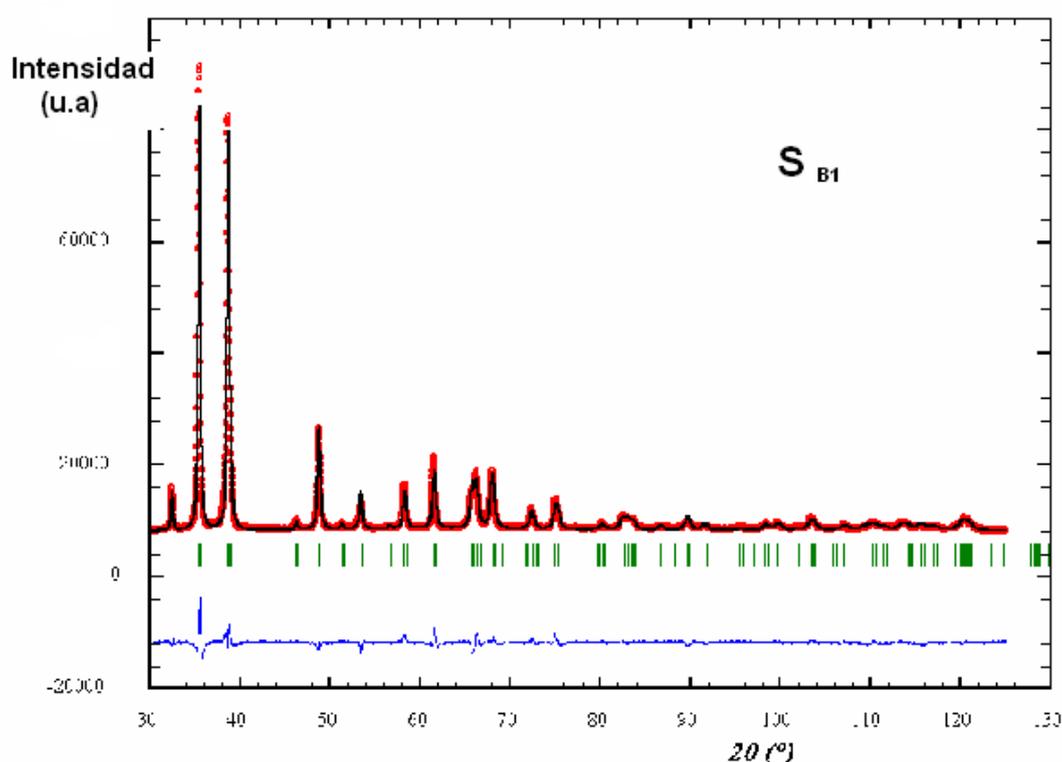


Figura 15. Ajuste isotrópico para muestra S_{B1}

En la literatura, existe consenso acerca de que el tratamiento térmico ayuda a liberar tensiones, aumentando la cristalinidad del material, uniendo los dominios de difracción y disminuyendo la distribución de tamaños en la muestra. Para investigar si las microtensiones o la forma de las cristalitas debían analizarse con un modelo anisotrópico, se sometió a la muestra S_{B1} a distintos tratamientos térmicos (ver sección preparación de muestras), para estudiar la evolución de la microes-

estructura y analizar la conveniencia de modificar el modelo de tratamiento de la misma en el análisis de Rietveld.

La dificultad para modelar adecuadamente los difractogramas de CuO comercial pro-análisis de distinta procedencia ya había sido resaltada por Langford y Louër en 1991 [19], quienes lo atribuyeron a una microestructura anisotrópica. En nuestro caso el análisis de Rietveld del óxido cúprico comercial mediante el modelo isotrópico (Figura 16) presenta diferencias en la región entre $40 \leq 2\theta \leq 70^\circ$ y en la posición de la línea (004). Teniendo en cuenta los resultados de los mencionados autores consideramos la posible presencia de anisotropías omitidas en los análisis anteriores.

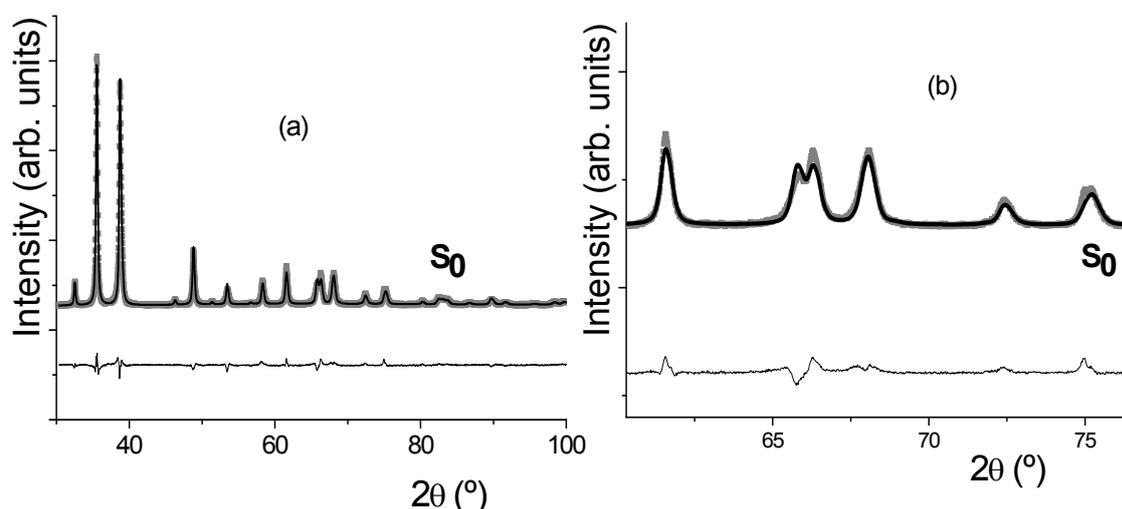


Figura 16. Refinamiento de Rietveld para la muestra de CuO comercial

(a) empleando parámetros de estructura isotrópicos,

(b) detalles del ajuste en el rango de $60^\circ \leq 2\theta \leq 77^\circ$.

Datos experimentales línea gris, perfil calculado línea negra.

La curva diferencia aparece en la parte inferior.

A tal fin estudiamos la variación de FWHM de las líneas de difracción sin superposición como función de 2θ . No se encontró una función suave en función del ángulo de difracción (Figura 17) lo que indica contribuciones anisotrópicas al ensanchamiento de las líneas.

Es sabido que la contribución al ensanchamiento del pico de difracción proveniente del tamaño varía de acuerdo con la forma de los dominios coherentes de difracción y con la distribución de tamaños de los mismos. Los tamaños más pequeños se manifiestan en los extremos de los picos de difracción.

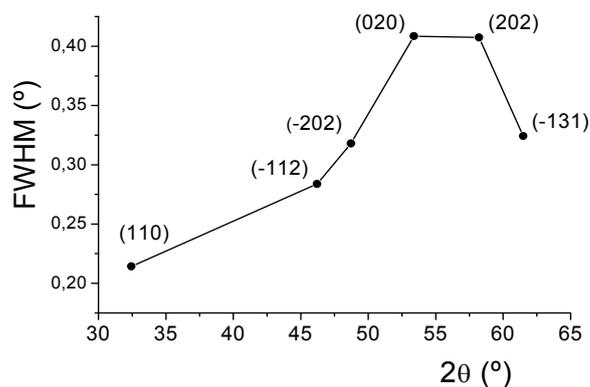


Figura 17. FWHM versus el ángulo de difracción para CuO comercial.

Se puede considerar una distribución de microdeformaciones originando una microdeformación anisotrópica pudiendo tener tamaños uniformes o inversamente una distribución de tamaños de dominios (tamaño anisotrópico) con una microdeformación isotrópica, o ambas contribuciones tamaño y microdeformaciones anisotrópica. En la Tabla 6 reunimos los resultados obtenidos para el modelo isotrópico para el conjunto de muestras.

Muestra	$\langle D \rangle_v$ (nm)	$\langle \varepsilon \rangle 10^{-4}$	a	b	c	β	y_o	n_o
CuO	76,33(1)	29,86(3)	4,6837(1)	3,4274(1)	5,1303(1)	99,442(7)	0,4139(1)	0,4816(2)
S _{B1}	16,77(2)	132,1(1)	4,6732(1)	3,4470(1)	5,1268(1)	98,915(7)	0,4201(1)	0,4575(2)
S _{B12}	66,05(3)	78,31(1)	4,6768(1)	3,4337(1)	5,1266(1)	99,268(8)	0,4287(1)	0,5000(0)
S _{B13}	89,40(4)	8,319(6)	4,6860(1)	3,4248(1)	5,1323(1)	99,413(8)	0,42461(1)	0,5000(0)
S _{B14}	126,59(6)	8,116(5)	4,6878(1)	3,4232(1)	5,132291	99,413(7)	0,4218(1)	0,5000(0)

Tabla 6. Tamaño medio de las cristalitas, $\langle D \rangle_v$, valor de la microdeformación promedio, $\langle \varepsilon \rangle$, volumen de la celda unidad, V_c , y número de ocupación de los átomos de oxígeno, n_o , en las distintas muestras tratadas térmicamente.

Los factores de bondad y el gráfico diferencia (intensidades observadas menos intensidades calculadas) del ajuste Rietveld obtenido suponiendo tamaño anisotrópico y micro-deformación isotrópica, no presentan valores ni características muy diferentes al ajuste realizado empleando el modelo isotrópico. Por lo tanto, la posible existencia de microdeformaciones anisotrópicas, fue explorada usando el modelo de Stephens [20] (descrito en el capítulo 2), el cual le asigna a cada

cristalita su propio parámetro de red y supone una distribución multi-dimensional de los parámetros de red en el interior de la muestra de polvo. El análisis de Rietveld empleando este modelo para microdeformaciones anisotrópicas genera un residuo mejor y esencialmente una línea diferencia casi horizontal. En la Figura 18 se muestran los ajustes para la muestra S_{B11} , modelo isotrópico en la parte superior y con el modelo de microdeformaciones anisotrópicas en la parte inferior.

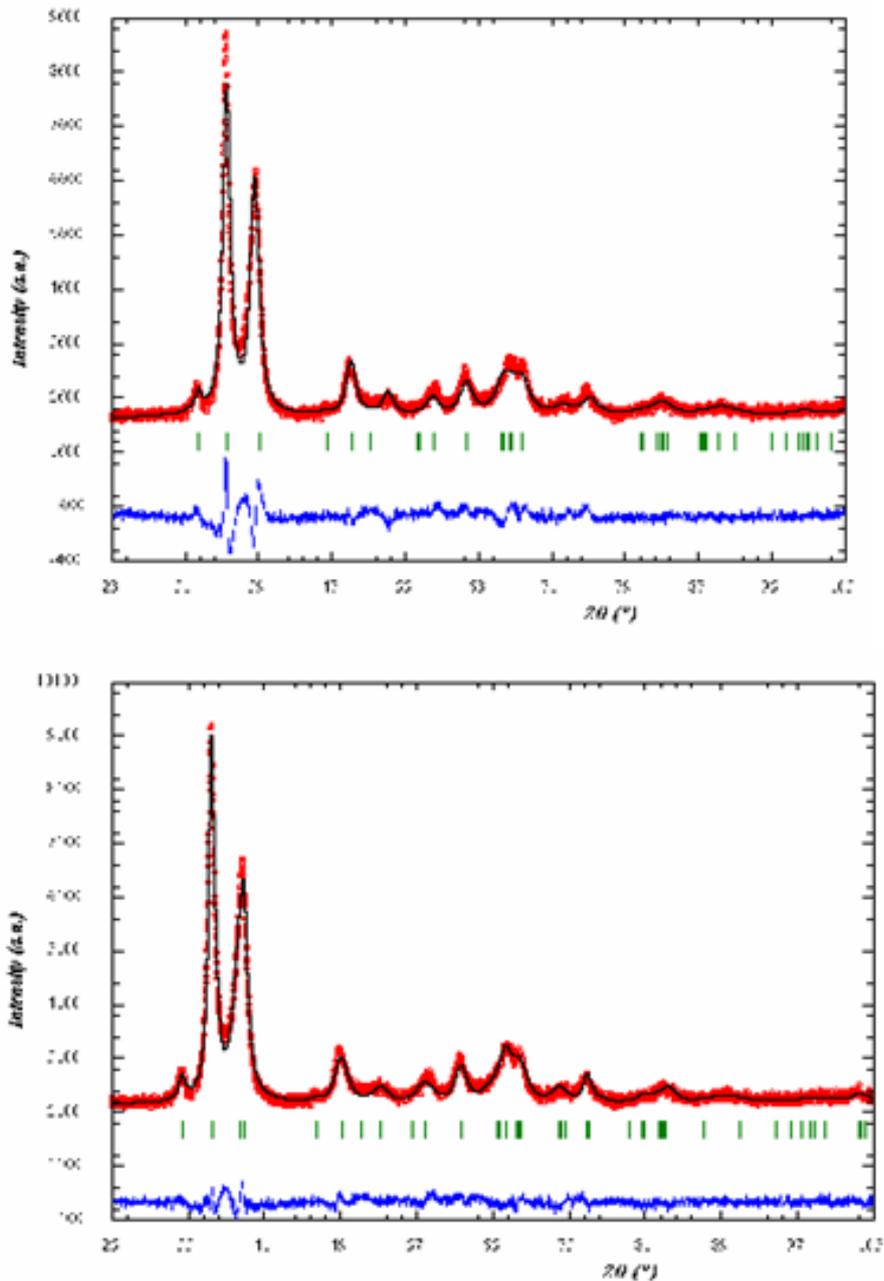


Figura 18. Análisis de Rietveld para la muestra S_{B11} . Superior ajuste con modelo isotrópico, inferior ajuste con modelo de microdeformaciones anisotrópicas.

El tamaño de cristalita promedio, $\langle D \rangle_v$, la máxima microdeformación promedio, $\langle \varepsilon \rangle$, el grado de anisotropía, parámetros de celda, la coordenada fraccionaria y del oxígeno, y_o , y el número de ocupación del oxígeno, n_o , para todas las muestras están resumidos en la Tabla 7, mientras que los valores de los parámetros de microdeformaciones anisotrópicas pueden verse en la Tabla 8.

Muestra	$\langle D \rangle_v$ (nm)	$\langle \varepsilon \rangle 10^{-4}$	a	b	c	β	y_o	n_o
CuO	76,33(1)	25 (8)*	4,6839(1)	3,4261(1)	5,1325(1)	99,415(7)	0,4232(1)	0,4964(1)
S _{B1}	16,77(2)	156 (67)	4,6842(1)	3,4445(1)	5,1308(1)	98,734(7)	0,4290(1)	0,4575(1)
S _{B11}	66,05(3)	73(19)	4,6776(1)	3,4309(1)	5,1297(1)	99,265(8)	0,4270(1)	0,5000(0)
S _{B12}	89,40(4)	8(3)	4,6860(1)	3,4248(1)	5,1323(1)	99,413(8)	0,4214(1)	0,5000(0)
S _{B13}	126,59(6)	9(3)	4,6879(1)	3,4232(1)	5,1322(1)	99,460(7)	0,4201(1)	0,5000(0)

Tabla 7. Parámetros de celda, coordenada y_o y número de ocupación para el átomo de oxígeno, promedio pasado del tamaño de cristalita $\langle D \rangle_v$, microdeformación $\langle \varepsilon \rangle$, entre paréntesis los valores que se obtuvieron empleando el modelo de Stephen

Muestra	S_400	S_040	S_004	S_220	S_202	S_022	S_121	S_301	S_103
CuO	4,084(1)	31,070(5)	0,2488(1)	-15,785(3)	8,827(1)	17,741(6)	21,663(5)	2,1866(5)	2,668(1)
S _{B11}	17,04(1)	624,59(4)	3,229(2)	-28,18(5)	617,61(8)	1511,8(5)	1703(1)	-115,2(1)	317,88(9)
S _{B12}	21,800(4)	179,2(2)	5,117(2)	-66,895(1)	72,30(2)	154,57(4)	134,93(2)	0,748(2)	28,89(1)
S _{B13}	0,4534(2)	2,6997(3)	0,0053(1)	-2,256(1)	1,829(1)	1,850(1)	1,337(1)	0,881(1)	0,6534(5)
S _{B14}	0,5783(1)	3,3173(1)	0,0251(1)	-2,399(1)	1,701(1)	1,350(1)	0,8739(1)	1,0582(1)	0,5464(1)

Tabla 8. Parámetros de las microdeformaciones anisotrópicas S_{hkl} para todas las muestras.

La Figura 18 muestra las proyecciones de las superficies anisotrópicas de las microdeformaciones para la muestra comercial CuO, la muestra con molido mecánico, S_{B1}, y la muestra tratada a la mayor temperatura, S_{B13}.

El análisis de los valores de los parámetros S_{hkl} en las distintas muestras (Tabla 8) evidencia que la contribución a la anisotropía del parámetro S_{004} no es significativa, mientras que la contribución del parámetro S_{040} es realmente importante salvo en la muestra que sólo posee tratamiento mecánico. Los rasgos que se observan en la distribución de deformaciones (Figura 19) permiten encontrar una estructura con menor deformación a lo largo del eje c . Esto estaría de acuerdo con la descripción de la estructura del CuO realizada por Yamada *et al* en 2004 [11]

donde el eje c es la intersección de las cadenas que corren en las direcciones $[110]$ y $[\bar{1}10]$.

Nosotros consideramos que el ensanchamiento de las líneas de difracción podría originarse en el efecto de que la forma de las cristalitas y las microdeformaciones fueran ambos anisotrópicos, por lo tanto incluimos ambos efectos combinados, estos ajustes no muestran una mejoría notoria. En particular las muestras sometidas a los tratamientos térmicos de mayores temperaturas exhiben figuras de méritos similares (Tabla 9).

Teniendo en cuenta los resultados anteriores extendimos el análisis de Rietveld incluyendo microtensiones anisotrópicas a todas las muestras producidas por molienda mecánica. En la Tabla 10 se resumen los resultados obtenidos para las muestras S_{Aj} , S_{Bj} y S_{Cj} , modelando el tamaño isotrópicamente y las microdeformaciones anisotrópicamente.

El presente estudio denota que no sólo las microdeformaciones sino también la anisotropía de las mismas merece atención y debe ser analizada como fuente de cambio en las propiedades macroscópicas del CuO nanoestructurado. Por lo tanto procedimos a analizar las variaciones de los detalles geométricos a partir de los refinamientos de Rietveld efectuados con el modelo de microdeformaciones anisotrópicas.

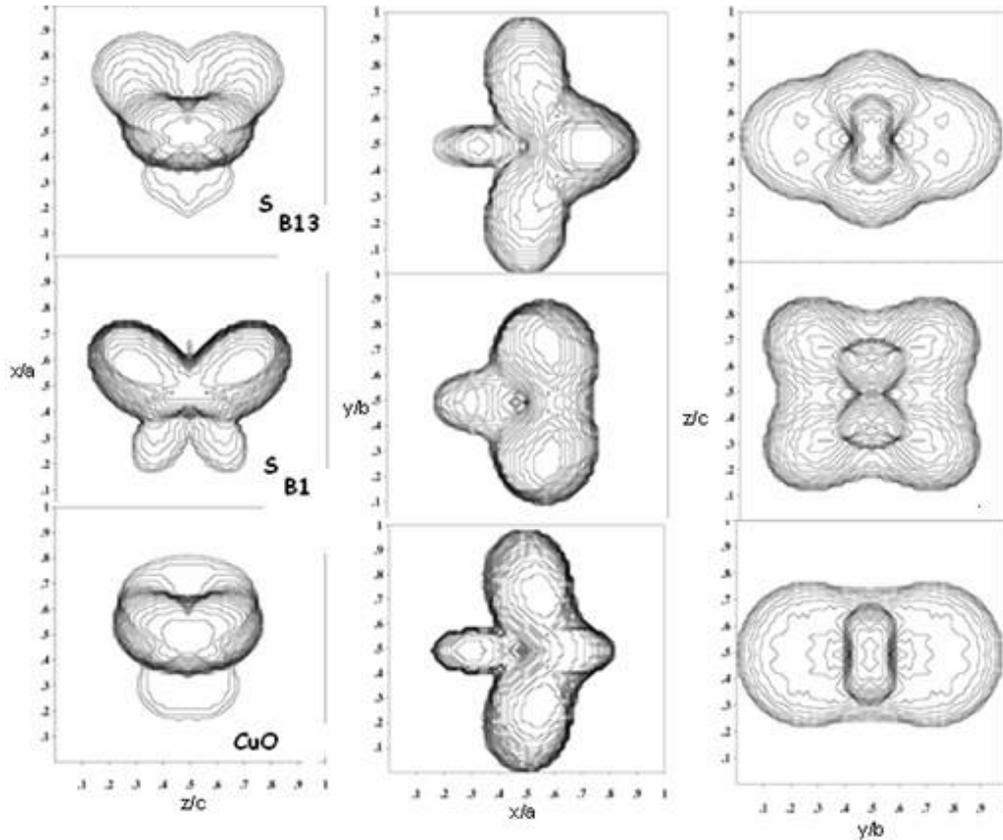


Figura 19. Proyecciones de la distribución de microdeformaciones para las muestras CuO S_{B1} y S_{B13} en izquierda plano (010) medio plano (001) derecha plano (100). La escala de las microdeformaciones δ/d es 10^{-4} .

Modelo	CuO			S_{B1}			S_{B11}			S_{B12}			S_{13}		
	R_{wp}	R_{exp}	χ^2	R_{wp}	R_{exp}	χ^2	R_{wp}	R_{exp}	χ^2	R_{wp}	R_{exp}	χ^2	R_{wp}	R_{exp}	χ^2
Isotrópico	14,0	11,4	3,70	17,3	9,12	3,6	14,9	7,77	3,7	11,1	6,58	2,85	11,3	6,49	3,03
Tamaño anis,	11,7	10,0	3,66	15,2	8,74	3,03	13,7	7,70	3,18	9,67	6,55	2,18	10,1	6,46	2,45
Deformación anis,	6,42	3,79	3,02	12,7	8,90	2,04	10,8	7,77	1,95	10,2	7,22	1,97	10,07	7,22	2,21
Ambos anis,	6,56	3,65	3,24	13,0	8,83	2,16	10,9	7,83	1,94	10,1	7,22	1,97	9,67	6,50	2,21

Tabla 9. Figuras de mérito para los diferentes modelos aplicada a cada muestra.

Detalles geométricos de las distintas muestras obtenidos a partir de los ajustes de los patrones DRX con el modelo anisotrópico de microestructura.

Se realizó un análisis de la variación del entorno del Cu (distancia Cu–O) y de los ángulos de enlace Cu–O–Cu mayores a 90° , utilizando los ajustes anisotrópicos

para las microdeformaciones. En la tablas 11, 12 y 13 se muestran los resultados obtenidos para las muestras S_{Aj}, S_{Bj} y S_{Cj} respectivamente

Muestra	<D> nm	<ε> 10 ⁻⁴	V _c (Å ³)	n _o
S _{A1}	31,71(3)	97 (34)	81,439 (1)	0,96
S _{A2}	30,43(3)	208 (68)	82,037 (1)	0,96
S _{A3}	29,65(2)	265 (100)	82,124 (1)	0,96
S _{A4}	26,16(1)	241 (78)	82,020 (3)	0,94
S _{A5}	24,97(2)	284(97)	82,495 (1)	0,94
S _{B1}	16,01(1)	213(77)	81,903 (1)	0,94
S _{B2}	13,06(3)	215 (81)	82,169 (1)	0,94
S _{B3}	10,3 (1)	346 (155)	82,412 (1)	0,94
S _{B4}	10,06 (1)	377 (144)	83,439 (1)	0,94
S _{B5}	10,06 (1)	376 (145)	83,888 (1)	0,94
S _{C1}	32,01(2)	84,9 (29,4)	81,273 (1)	0,98
S _{C2}	31,27(1)	122,9 (44,7)	81,511 (1)	0,96
S _{C3}	30,43(3)	153,1(52,9)	81,746 (1)	0,94
S _{C4}	29,53(2)	171,3 (59,1)	81,743 (3)	0,86
S _{C5}	24,40(2)	170,2 (59,2)	81,832 (1)	0,86

Tabla 10. Tamaño medio de las cristalitas, <D>_v, valor de la microdeformación promedio, <ε̄>, volumen de la celda unidad, V_c, y número de ocupación de los átomos de oxígeno, n_o, en las distintas muestras.

Muestras de la Serie S_{Aj}.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β(°)	V (Å ³)	y _o	n _o
CuO	4.6839(1)	3.4261(1)	5.1325(2)	99.42(1)	81.225(9)	0.4234(1)	0.99(1)
S _{A1}	4,6800(1)	3,4368(1)	5,1303(1)	99,253(1)	81,44(1)	0,43338(1)	0,94(1)
S _{A2}	4,6779(2)	3,4508(3)	5,1375(2)	98,418(1)	82,038(9)	0,4388(1)	0,94(1)
S _{A3}	4,6788(2)	3,4539(1)	5,1396(1)	98,609(1)	82,124(9)	0,4340(1)	0,96(1)
S _{A4}	4,6828(1)	3,4500(1)	5,1410(2)	98,703(1)	82,101(9)	0,4340(1)	0,96(1)
S _{A5}	4,6766(2)	3,4641(1)	5,1403(2)	97,845(1)	82,495(9)	0,4380(1)	0,94(1)

Tabla 11 -a. Parámetros estructurales obtenidos del análisis Rietveld

	Cu ¹ -O ¹	Cu ¹ -O ²	Cu ¹ -O ³	Cu ¹ -Cu ⁴	Cu ¹ -Cu ⁵	O ¹ -O ³	O ¹ -O ⁵	O ¹ -O ¹⁰	O ¹ -O ¹¹	O ¹ -O ²
CuO	1.9652(1)	1.9437(2)	2.8016(3)	3.7466(1)	3.1787(1)	2.6194(1)	2.9016(1)	3.3935(2)	3.4265(5)	3.8733(4)
S _{A1}	1.9733(4)	1.9275(4)	2.837(1)	3.7398(8)	3.1820(7)	2.6057(8)	2.9032(7)	3.4226(7)	3.437(2)	3.931(1)
S _{A2}	1.9702(4)	1.9315(4)	2.868(1)	3.7186(8)	3.2109(7)	2.6032(8)	2.9067(5)	3.451(2)	3.4652(7)	3.971(1)
S _{A3}	1.9680(4)	1.9392(4)	2.855(1)	3.7251(8)	3.2058(7)	2.6099(8)	2.9078(7)	3.4485(7)	3.454(2)	3.949(1)
S _{A4}	1.9700(4)	1.9379(4)	2.852(1)	3.7297(8)	3.2044(7)	2.6105(8)	2.9082(7)	3.4468(7)	3.450(2)	3.947(1)
S _{A5}	1.9628(4)	1.9433(4)	2.879(1)	3.7032(8)	3.2300(7)	2.6058(8)	2.9099(7)	3.4827(2)	3.464(2)	3.977(1)

(4) (1) x,y,z ; (2) -x, -y, -z; (3); -x, -y+1, -z ; (4) x +1/2,+y -1/2, z; (5) x+1/2, y+1/2, z; (6) x-1/2, y-1/2, ; (10) x,1+y, z ; (11) -1/2-x, 1/2-y, -z.

Tabla 11-b. Contactos interatómicos seleccionados (Å), desviaciones estándar entre paréntesis

	Cu ¹ -O ¹ -Cu ⁷	Cu ³ -O ¹ -Cu ⁸	Cu ¹ -O ¹ -Cu ⁸	Cu ³ -O ¹ -Cu ⁹	C ⁷ -O ¹ -C ⁸	Cu ² -O ¹ -C ³	θ ₁	θ ₂
CuO	144,81(2)	109,71(2)	104,25(2)	159,71(2)	95,85(1)	90,59(1)	107.63 (1)	156.88(2)
S _{A1}	142,74(2)	111,91(2)	104,65(2)	158,48(2)	96,18(2)	90,25(1)	107,42(1)	159,76(2)
S _{A2}	141,38(2)	112,44(2)	104,95(2)	157,82(2)	96,30(2)	89,74(1)	107,17(1)	161,32(2)
S _{A3}	142,32(2)	111,50(2)	104,82(2)	158,41(2)	96,18(2)	87,95(1)	107,13(1)	159,88(2)
S _{A4}	142,40(2)	111,53(2)	104,77(2)	158,41(2)	96,18(2)	90,06(1)	107,24(1)	159,91(2)
S _{A5}	141,24(2)	112,42(2)	105,02(2)	157,91(2)	96,31(2)	89,67(1)	106,94(1)	161,02(2)

(7) -x, y, 1/2-z; (8) x, 1-y, 1/2+z; (9) x, -y, 1/2+z; * θ₁= arc cos ((b²-a²)/(a²+b²))

Tabla 11-c. Ángulos seleccionados (°), desviaciones estándar entre paréntesis.

Muestras de la Serie S_{Bj}.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β(°)	V (Å ³)	y ₀	n ₀
S _{B1}	4,6800(3)	3,4546(2)	5,1263(1)	98,799(1)	81,903(10)	0,4360(1)	0,96(1)
S _{B2}	4,6790(2)	3,4568(1)	5,1357(1)	98,428(1)	82,169(10)	0,4380(1)	0,94(1)
S _{B3}	4,6707(3)	3,4603(1)	5,1490(3)	97,987(1)	82,412(9)	0,4380(1)	0,94(1)
S _{B4}	4,6851(3)	3,4776(1)	5,1674(2)	97,663(1)	83,439(9)	0,4360(1)	0,94(1)
S _{B5}	4,6906(2)	3,4846(2)	5,1777(4)	97,589(1)	83,888(9)	0,4360(1)	0,94(1)

Tabla 12 -a. Parámetros estructurales obtenidos del análisis Rietveld.

	Cu ¹ -O ¹	Cu ¹ -O ³	Cu ¹ -O ²	Cu ¹ -Cu ⁴	Cu ¹ -Cu ⁵	O ¹ -O ³	O ¹ -O ⁵	O ¹ -O ¹⁰	O ¹ -O ¹¹	O ¹ -O ²
S _{B1}	1.9705(5)	1.9311(7)	2.858(5)	3.7256(7)	3.1954(6)	2.6010(7)	2.908(1)	3.4441(8)	3.455(2)	3.955(1)
S _{B2}	1.9696(5)	1.9338(7)	2.869(1)	3.7186(7)	3.2103(6)	2.6034(7)	2.906(1)	3.4635(8)	3.457(2)	3.940(1)
S _{B3}	1.9650(7)	1.9412(7)	2.876(1)	3.7085(7)	3.2266(6)	2.6100(7)	2.909(1)	3.4791(8)	3.460(2)	3.977(1)
S _{B4}	1.9654(5)	1.9569(7)	2.886(1)	3.7118(7)	3.2479(6)	2.6218(7)	2.917(1)	3.4961(8)	3.478(2)	3.984(1)
S _{B5}	1.9614(5)	1.9677(7)	2.892(1)	3.7157(7)	3.2556(6)	2.6270(7)	2.922(1)	3.5042(8)	3.485(2)	3.992(1)

(5) (1) x,y,z ; (2) -x, -y, -z; (3); -x, -y+1, -z ; (4) x +1/2,+y -1/2, z; (5) x+1/2, y+1/2, z; (6) x-1/2, y-1/2, ; (10) x,1+y, z ; (11) -1/2-x, 1/2-y, -z.

Tabla 12-b. Contactos interatómicos seleccionados (Å), desviaciones estándar entre paréntesis.

	Cu ¹ -O ¹ -Cu ⁷	Cu ³ -O ¹ -Cu ⁸	Cu ¹ -O ¹ -Cu ⁸	Cu ³ -O ¹ -Cu ⁹	C ⁷ -O ¹ -C ⁸	Cu ² -O ¹ -C ³	θ ₁	θ ₂
S _{B1}	141,94(6)	111,65(2)	104,78(5)	158,16(5)	96,39(5)	90,19(4)	107,13(4)	160,42(6)
S _{B2}	141,47(6)	112,10(5)	105,00(5)	157,91(5)	96,34 (5)	89,88(4)	107,09(4)	161,05 (6)
S _{B3}	141,33(6)	112,42(5)	105,13(5)	157,91(5)	96,15(5)	89,67(4)	106,93(4)	161,08(7)
S _{B4}	141,57(6)	112,17(5)	105,12(5)	158,16(5)	96,11(5)	89,67(4)	106,83(4)	160,45(6)
S _{B5}	141,54(6)	112,16(5)	105,17(5)	158,16(5)	96,08(5)	89,65(4)	106,78(4)	160,45(6)

(7) -x, y, 1/2-z; (8) x, 1-y, 1/2+z; (9) x, -y, 1/2+z; * θ₁= Arc cos ((b²-B²)/(B²+b²))

Tabla 12-c. Angulos seleccionados (°), desviaciones estándar entre paréntesis.

Muestras de la Serie S_{Cj}.

	a(Å),	b(Å),	c(Å),	β (°)	V(Å ³),	y ₀	n ₀
S _{C1}	4,6784(3)	3,4336(3)	5,1306(3)	99,263(4)	81,34(1)	0,4180(1)	0,98(1)
S _{C2}	4,6771(3)	3,4379(3)	5,1320(3)	98,973(4)	81,51(1)	0,4200(1)	0,96(1)
S _{C3}	4,6781(3)	3,4433(3)	5,1343(3)	98,724(4)	81,74(1)	0,4344(1)	0,88(1)
S _{C4}	4,6764(3)	3,4432(3)	5,1346(4)	98,619(6)	81,74(1)	0,4350(1)	0,92 (1)
S _{C5}	4,6768(3)	3,4436	5,1353(5)	98,597(6)	81,77(1)	0,435(1)	0,92(1)

Tabla 13-c. Parámetros estructurales obtenidos del análisis Rietveld.

	Cu ¹ -O ¹	Cu ¹ -O ²	Cu ¹ -O ³	Cu ¹ -Cu ⁴	Cu ¹ -Cu ⁵	O ¹ -O ³	O ¹ -O ⁵	O ¹ -O ¹⁰	O ¹ -O ¹¹	O ¹ -O ²
S _{C1}	1,9576(9)	2,7930(13)	1,9542(9)	3,7397(2)	3,1796(2)	2,6249(3)	2,9004(3)	3,3845(3)	3,433(1)	3,854(1)
S _{C2}	1,9550(9)	2,7864(13)	1,9551(9)	3,7316(2)	3,1908(1)	2,6243(3)	2,9023(9)	3,3982(5)	3,438(1)	3,862(1)
S _{C3}	1,9683(9)	2,8485(13)	1,9341(9)	3,7260(2)	3,2000(2)	2,6066(3)	2,9043(9)	3,4427(3)	3,443(3)	3,942(1)
S _{C4}	1,9676(9)	2,8517(13)	1,9345(9)	3,7226(2)	3,2030(3)	2,6060(3)	2,9036(2)	3,4432(4)	3,4432(3)	3,9452(8)
S _{C5}	1,9672(9)	2,8524(13)	1,9356(9)	3,7223(8)	3,2061(2)	2,6071(2)	2,9045(1)	3,444(3)	3,4500(3)	3,947(1)

(6) x,y,z ; (2) -x, -y, -z; (3); -x, -y+1, -z ; (4) x +1/2,+y -1/2, z; (5) x+1/2, y+1/2, z; (6) x-1/2, y-1/2, z; (10) x,1+y, z ; (11) -1/2-x, 1/2-y, -z.

Tabla 13-b. Contactos interatómicos seleccionados (Å), desviaciones estándar entre paréntesis.

	Cu ¹ -O ¹ -Cu ⁷	Cu ³ -O ¹ -Cu ⁸	Cu ¹ -O ¹ -Cu ⁸	Cu ³ -O ¹ -Cu ⁹	C ⁷ -O ¹ -C ⁸	Cu ² -O ¹ -C ³	θ_1	θ_2
S _{C1}	145,53(1)	108,90(1)	104,19(1)	160,25(1)	95,71(4)	90,85(1)	107,44(2)	155,54(5)
S _{C2}	145,85(1)	108,49(1)	104,18(1)	160,47(1)	95,64(1)	91,05(1)	107,36(4)	155,80(5)
S _{C3}	142,35(1)	111,64(1)	104,76(1)	158,35(1)	96,19(1)	90,01(1)	107,29(4)	160,04(6)
S _{C4}	142,20(1)	111,78(1)	104,79(1)	158,28(1)	96,20(1)	89,94(1)	107,27(4)	160,22(5)
S _{C5}	142,20(1)	111,83(1)	104,80(1)	158,28(1)	96,18(1)	89,89(1)	107,27(4)	160,22(5)

(7) -x, y, 1/2-z; (8) x, 1-y, 1/2+z ; (9) x, -y, 1/2+z; * $\theta_1 = \arccos \left(\frac{(b^2 - B^2)}{(B^2 + b^2)} \right)$

Tabla 13-c. Ángulos seleccionados (°), desviaciones estándar entre paréntesis.

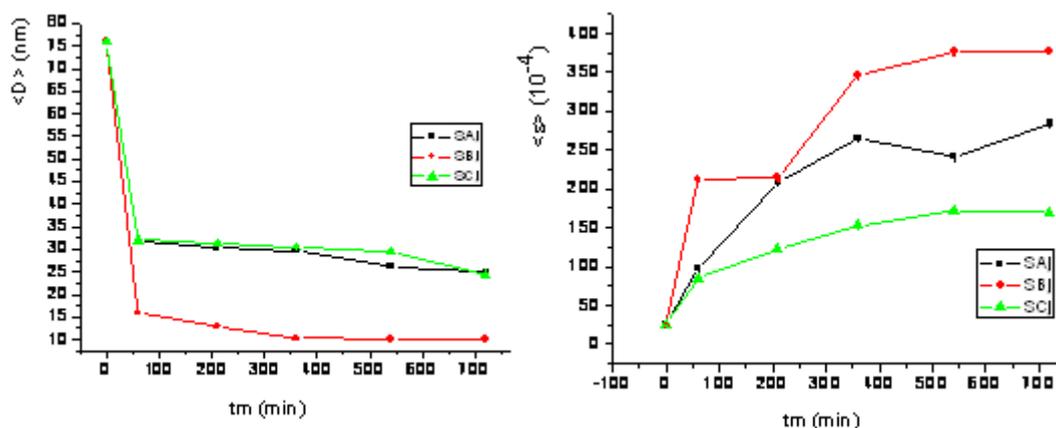


Figura 20. Comportamiento de $\langle D \rangle_v$ y $\langle \epsilon \rangle$ en función del tiempo de molido para los resultados obtenidos con los ajustes anisotrópicos.

Los resultados del presente modelo muestran concordancia en las tendencias con los obtenidos con el modelo isotrópico anteriormente analizado, es decir también se observa expansión en la celda unitaria, disminución $\langle D \rangle_v$ y aumento de $\langle \epsilon \rangle$ con el tiempo de molienda (figuras 13 y 20).

La variación del entorno del Cu (distancia Cu–O y O–O), de los ángulos que intervienen en los posibles caminos de superintercambio Cu–O–Cu mayores a 90° y de los ángulos θ_1 y θ_2 muestran tendencias opuestas en la serie C respecto de las series A y B para ambos modelos de microestructura empleados

C) Análisis de los resultados SAXS.

La información obtenida a partir de los datos de DRX nos ha provisto de una muy buena descripción de la fase cristalina ordenada presente en las muestras a través de los parámetros presentados en las tablas anteriores. Es importante obtener información adicional sobre el sistema CuO como un todo en un contexto que incluya la zona menos ordenada interfacial. Los experimentos SAXS nos permiten estudiar la intensidad en el espacio recíproco proveniente de inhomogeneidades en las muestras. Si puede suponerse un modelo plausible del sistema el análisis de los datos experimentales permite la determinación de parámetros relacionados al espacio real de la nanoestructura. Las curvas de SAXS mostradas en la sección experimental no pueden interpretarse con un solo modelo.

La diferencia en la densidad atómica entre la fase cristalina y los componentes de la interfaz da lugar a un contraste en la densidad electrónica, por lo tanto las nanoestructuras pueden modelarse como un sistema de dos fases con una densidad electrónica promedio constante para cada una de ellas, en acuerdo con el modelo carozo-borde de grano. Con esta aproximación el ajuste de la curva de intensidad SAXS de la muestra SSR_c pudo realizarse suponiendo que la misma es la respuesta de un sistema que puede modelarse como partículas esféricas uniformes. A tal fin se usó el programa GNOM [21], ver Figura 21, a partir del cuál se obtuvo el radio de giro de las partículas, 16(1) nm. El gráfico pequeño en la parte superior a la derecha de la Figura 21 muestra la distribución de tamaños, (volumen) en función del radio, la que está centrada en 7,7 nm. A partir de la misma se obtuvo el volumen promedio que nos condujo a un tamaño de 21,6 nm, consistente con el valor 21(1) nm determinado a partir de los datos de DRX.

Para valores grandes de q en la curva log-log se observa un comportamiento exponencial de la forma $I(q) \propto 1/q^\alpha$ con $\alpha = 4$, ley de Porod [22], indicativo de la presencia de interfaces lisas. Dado el buen acuerdo con los datos de DRX de esta

muestra se la usó como modelo estructural de referencia en el que el contraste proviene del modelo de 2 fases supuesto. Es de notar que los ajustes de Rietveld indican que se trata de partículas estequiométricas y libres de microtensiones.

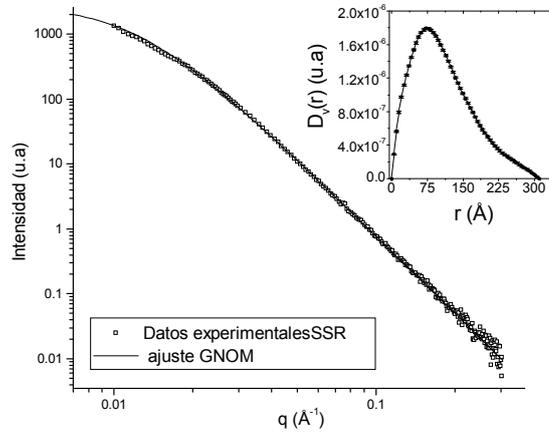


Figura 21. Análisis de la curva SAXS para SSR. La línea continua es el ajuste usando el programa GNOM para esferas polidispersas. La distribución de tamaños de volumen $D_V(r)$ se ve en la figura superior.

En las figuras 5, 6 y 7 mostramos, a modo ilustrativo del comportamiento de la respuesta SAXS de algunas de las muestras de las series A, B y C. Las curvas de dispersión de estas muestras obtenidas por MM no exhiben el comportamiento esperado para partículas que dispersen en forma independiente, sin embargo, para valores grandes de q presentan una tendencia a seguir la ley de Porod [22]. Por lo tanto el modelo empleado para analizar los resultados obtenidos de la muestra SSR_c no resulta adecuado para analizar las curvas SAXS de las muestras obtenidas por MM. Las curvas log-log presentan un comportamiento de ley de potencia $I(q) \propto 1/q^\alpha$, ($3 < \alpha < 4$), para la región intermedia de valores de q , en un rango de una década, $0,02 \leq q \leq 0,2 \text{ \AA}^{-1}$. Los valores de alfa obtenidos se atribuyen generalmente a la existencia de superficies fractales donde $\alpha = 6 - D_s$, con D_s = dimensión fractal [23], que puede interpretarse mediante un modelo de dos fases.

Los valores de α obtenidos para las series de muestras S_{Ai} , S_{Bi} y S_{Ci} si bien difieren, así como los tamaños alcanzados por las cristalitas, presentan la misma tendencia, decreciendo con el tiempo de molido mecánico, t_m . Como el proceso de molienda mecánica es un proceso donde se producen choques altamente plásticos que originan distintos tipos de defectos, es de esperar que los defectos inter-

actúen entre si y se agrupan favoreciendo la disminución del tamaño de las cristalitas. Por otra parte la ductilidad del CuO favorece la formación de aglomerados, tal como puede observarse en las fotos de microscopía de SEM, figuras 9, 10 y 11.

La existencia de redes complejas (ver por ejemplo [24] y referencias a partir de ésta) y fractalidad inducida por delizamientos, dislocaciones y disclinaciones ha sido observada en distintos materiales, incluyendo monocristales [25-28]. Esto constituye el sustento para suponer el modelo de existencia de superficies fractales en las nanoestructuras de CuO obtenidas por MM. El modelo, propuesto por Schmidt [23], y que ya fuera empleado por Sturm et al. [29] para describir aleaciones amorfas de Si-Au nanoestructuradas parece el apropiado. En nuestras muestras los cristales rotos mecánicamente, los bordes de grano, los defectos de las interfaces y aún poros cerrados forman un sistema polidisperso de partículas heterogéneas y deformadas con una densidad electrónica promedio ρ_P . A medida que el proceso de MM avanza las partículas se aglomeran y forman un sistema consistente en un material densamente empaquetado con canales interconectados, similar a un sistema multicapas con un comportamiento interfacial fractal [30–33]. En particular hay evidencias experimentales que muestran que la fractura repetida y las soldaduras en frío de las partículas de polvo durante la molienda dan lugar a la formación de estructuras tipo multicapas [34]. En la Tabla 14 damos los valores numéricos del exponente α para las distintas series de muestras estudiadas.

De acuerdo con nuestros estudios anteriores, esperábamos que un tratamiento térmico liberara tensiones y diera lugar al crecimiento de las cristalitas. Para determinar si también afectaba la ley de potencia observada en las experiencias SAXS (hecho que permitiría validar la presencia de superficies fractales en las muestras estudiadas de acuerdo con los resultados de Streitenberger, *et al.* [33]) realizamos, *in-situ* en la línea D11A del LNLS, experimentos SAXS y WAXS en función de la temperatura ($T= 298\text{K}-698\text{K}$) en la muestra S_{A5} . Esta nanoestructura tiene un tamaño de cristalita promedio, grado de microtensión y un parámetro alfa intermedios (pero que es el menor obtenido en la serie S_{Aj}). Además, las cristalitas de esta muestra tienen el mismo tamaño pesado medio que la muestra de referencia SSR_c .

Muestra	α
S _{A1} (60)	3.76(1)
S _{A2} (210)	3.40(1)
S _{A3} (360)	3.55(1)
S _{A4} (540)	3.37(1)
S _{A5} (720)	3.39(1)
S _{B1} (60)	3.33(1)
S _{B2} (210)	3.21(1)
S _{B3} (360)	3.28(1)
S _{B4} (540)	3.09(1)
S _{B5} (720)	3.00(1)
S _{C2} (210)	3.61(1)
S _{C3} (360)	3.58(1)
S _{C4} (540)	3.50(1)
S _{C5} (720)	3.42(1)
SRR _C	3.90(10)

Tabla 14. Valores del exponente α , t_m entre paréntesis.

El rango de valores de 2θ accesible en el experimento WAXS realizado in situ resulta insuficiente para poder determinar los parámetros de celda, el volumen de la misma y el número de ocupación del oxígeno en forma confiable, pero a partir de un análisis de la variación del ancho de los picos pudo obtenerse un valor promedio de cristalita y de microdeformación con un modelo isotrópico. Es de destacar que en este experimento sólo se detectaron líneas de difracción correspondientes al CuO a pesar de que la muestra se encontraba en vacío durante el tratamiento térmico. De no haber habido O₂ disponible los nanocristales habrían sufrido una transición de fase a Cu₂O al superar los 500 K [35]. Esto nos permite suponer que el O habría migrado a la superficie fractal durante la MM, permaneció luego en la interfaz y fue liberado al modificarse la fractalidad de la superficie. Este modelo es coherente con la ausencia de difusión de oxígeno a través de superficies fractales propuesta por Maksimenko y Andreev [36].

El análisis de los resultados obtenidos muestra crecimiento de las cristalitas, disminución de la deformación promedio y un aumento en el valor del exponente α (esto último indicaría disminución de la fractalidad de superficie con T) como se

puede ver en las figuras 22 y 23. Un examen cuidadoso de los resultados muestra que el tamaño de cristalita $\langle D \rangle_v$ se recompone en un 50% con una evolución de tipo exponencial con la temperatura al variar ésta desde t.a. hasta 700K y la deformación promedio se reduce en un 45% con la temperatura, mientras que el exponente α , que también muestra una evolución de tipo exponencial, se incrementa sólo en un 6%. A posteriori analizamos la cinética isotérmica de dichos parámetros ($T= 698K$) y encontramos que el valor de $\langle D \rangle_v$ no se modifica dentro de la incertidumbre experimental durante este nuevo tratamiento para $t \leq 120$ minutos, mientras que el exponente α aumenta un 1,5% y la deformación decrece un 35% durante el mismo intervalo de tiempo. Esta última alcanza un valor del orden del de la muestra con sólo 60m de MM. Los tres parámetros tienden a estabilizarse después de 86 minutos de tratamiento isotérmico. Las variaciones porcentuales y los valores finales alcanzados indican que la energía entregada a la muestra no ha sido suficiente para la liberación de todas las tensiones y que la temperatura alcanzada no fue la adecuada para superar la energía de activación del crecimiento de grano.

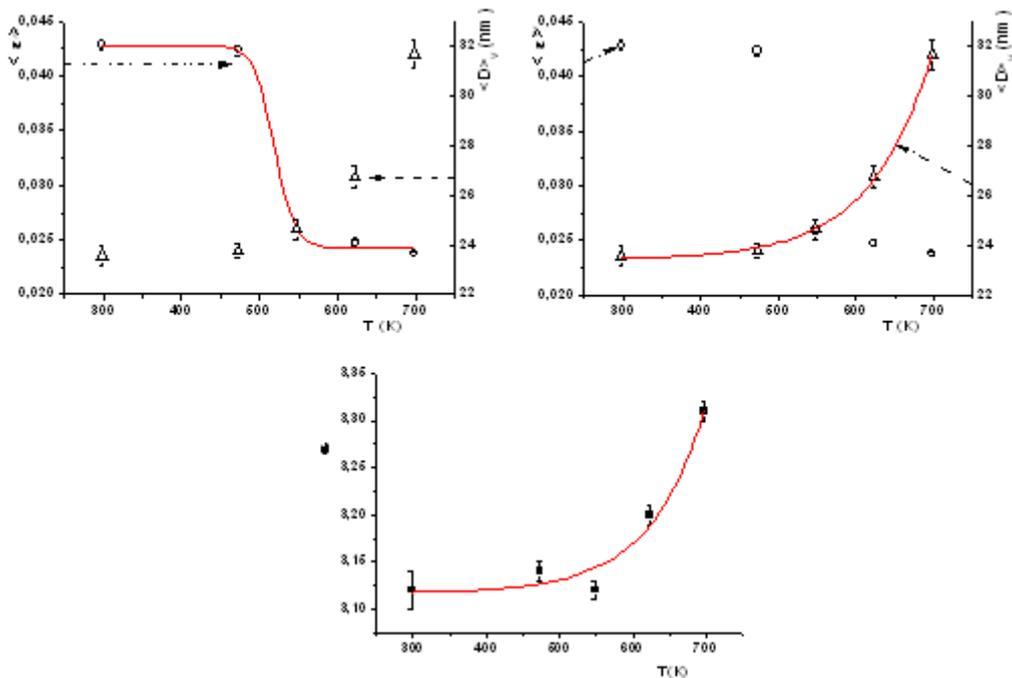


Figura 22. Tamaño $\langle D \rangle_v$, microdeformaciones $\langle \epsilon \rangle$ y exponente α en función de la temperatura.

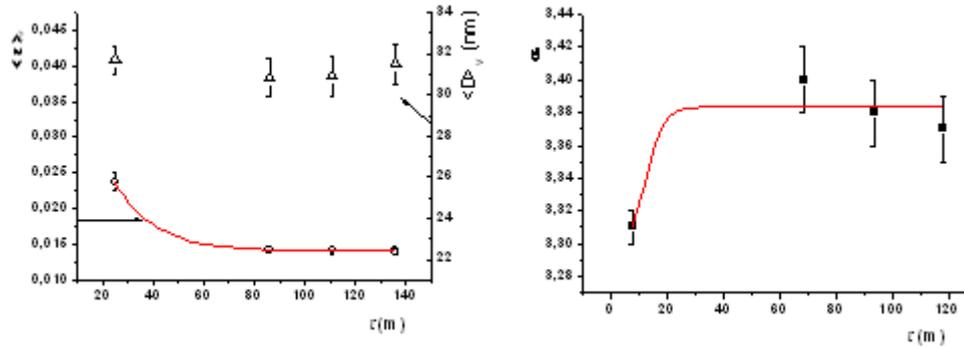


Figura 23. Tamaño $\langle D \rangle_v$, microdeformaciones $\langle \epsilon \rangle$ y exponente α en función del tiempo de molido mecánico.

III. Discusión de los resultados

Cuando se trata de describir la naturaleza de las transformaciones microestructurales que experimenta un sistema bajo la acción del molido mecánico (MM) hay que tener un modelo adecuado del espacio real para poder explicar y comparar los resultados. En la formación de nanoestructuras por MM las severas deformaciones plásticas originan una alta densidad de defectos y juntas en los bordes de granos, los que eventualmente interactuarán y se agruparán induciendo ruptura y disminución del tamaño de las cristalitas. Rawers y Cook [37], a partir de resultados Mössbauer y de DRX en polvos de Fe y mezclas de polvos de Fe establecieron que los granos en escala nanométrica no son capaces de soportar dislocaciones, las que rápidamente difunden al borde de grano, aumentando el desorden del borde e induciendo expansión de la red cristalina y nanocristales prácticamente libres de defectos pero afectados por microtensiones. Estos resultados son consistentes con nuestras observaciones al efectuar molienda de la muestra SSR_D en la que un proceso de este tipo favorece la migración de la impureza de Cl al borde de grano, lo que permite su detección.

En las muestras preparadas por MM observamos una correlación entre el cambio en el volumen promedio de los nanocristales que constituyen la nanoestructura, el grado de microtensiones presente en la muestra, la ley de potencia SAXS y el tiempo de molienda a la que ha sido sometida la muestra. Esta correlación es consistente con la suposición de que las muestras pueden interpretarse como constituidas por un sistema polidisperso de partículas formadas por nanocristales

tensionados (con defectos y vacancias) que presentan las características de un sólido multicapa a escala nanométrica con un comportamiento superficial fractal. El análisis de todos los resultados muestra que no sólo la expansión de la celda, la no estequiometría y las microtensiones sino también la naturaleza de la interfaz son características distintivas de las nanoestructuras de CuO producidas por MM y diferencia a estas muestras de las obtenidas por reacción sólido (SSR_C).

Bibliografía

- [1] S. J. Stewart, M. Multigner, J. F. Marco, F. J. Berry, A. Hernando, J. M. González. Solid State. Comm 130, 247 (2004) y referencias a partir de ésta.
- [2] Rodriguez-Carvajal, M.T. Fernandez-Diaz, J. L.Martinez, J. Phys: Condensed Matter 3, 3215 (1991).
- [3] G. Kellermann, A. F. Craievich, R. Newenschwander, T. S. Plevelic, Nucl. Instrum. Meth. B 199, 112 (2003).
- [4] C. L. P. Olivera, "TRA1D-Computer Program for SAXS data Treatment", (LNLS technical Manual MT 01/2003).
- [5] G. K. Williamson, W. H. Hall, Acta. Metall. 1 22 (1953).
- [6] R. A. Young, The Rietvel Method. Oxford University Press (1993).
- [7] S. Åsbrink, L. J. Norrby, Acta Crystallogr. Cryst. Chem. 26, 8 (1970).
- [8] V. R. Palkar, P. Ayyub, S. Chattopadhyay, M. Multan. Phys. Rev. B 53 2167 (1996).
- [9] P. Ayyub, V. R. Palkar, S. Chattopadhyay, M. Multan. Phys. Rev. B 51, 6135 (1995).
- [10] D. Oleszak, P. H. Shingu, J. Appl. Phys. 79, 2975 (1996).
- [11] H. Yamada, X-G Zheng, Y. Soejima, M. Kawaminami, Phys. Rev. B 69, 104104-1 (2004).
- [12] J. Eckert, J. C. Holzer, C. E. Kill, III, W. L. Johnson, J. Mater. Res. 7 1751, (1992).
- [13] C. C. Koch, Nanostruct. Mater. 9 ,13 (1997) .
- [14] A. Nazarov, A. E, Romanov, R. Z. Valiev, Acta Met. Mater. 41, 1033 (1993).
- [15] H. J. Fecht, E. Hellstern, Z. Fu, W. L. Johnson, Metall. Trans. A 21, 2333 (1990).

- [16] S. J. Stewart, M. J. Tueros, G. Cernicchiaro, R. B. Scorzelli, *Solid State Commun.* 129, 347 (2004).
- [17] G. R. Karagedov, N. Z. Lyakhov, *KONA* 21, 76 (2003).
- [18] S. J. Stewart, R. A. Borzi, G. Punte, R. C. Mercader, F. García, *J. Phys. Condens. Matter.* 13, 17438 (2001).
- [19] J. I. Langford, D. J. Louër, *Appl. Crystallogr.* 24, 149 (1991).
- [20] P. W. Stephens, *J. Appl. Crystallogr.* 32, 281 (1999).
- [21] A. V. Semenyuk, D. I. Svergun. *J. Appl. Crystallogr.* 24, 485 (1991).
- [22] Glatter y O. Kratky, “*Small-Angle X-Ray Scattering*” (Academia Press, New York, 1982).
- [23] P. W. Schmidt. *J Appl. Crystallogr* 24, 414 (1991).
- [24] R. W. Minich, C. A. Schuh, M Kumar. *Phys. Rev. B* 66, 52101 (2002).
- [25] M. Tanaka, A. Kayama , Y. Ito, R. Kato. *J. Mater. Sci.* 33, 3351 (1998)
- [26] K. Hisatsune, Y. Takuma, Y. Tanaka, K. Udo, K. Kawasaki. *J. Mater. Sci.* 33, 4783 (1998).
- [27] I. Groma, B. Bako. *Phys. Rev. Lett.* 84, 1487 (2000).
- [28] F. Székely, I. Groma, J. Lendvai. *Phys. Rev. B* 62, 3093 (2000).
- [29] A. Sturm, A. Wiedenmann, H. Wollenberger, *Mater Sciencie Eng. B* 32, 295, (1995).
- [30] M. Tanaka. *J. Mater. Sci.* 30, 3668 (1995).
- [31] M. Tanaka. *J. Mater. Sci.* 31, 749 (1996).
- [32] V. Lebedev, V. Didenko, A. Lapin, K. Konoplev, D. Orlova, G. Török, E. Rétfalvi. *J. Appl. Crystallogr.* 36, 629 (2003).
- [33] P. Streitenberger, D. Forster, G. Kolbe, P. Veit. *Scripta Materialia*, 34, 111 (1996).
- [34]. E. Hellstern, L. Schultz. *Appl. Phys. Lett.* 48, 114 (1986).
- [35]. A. E. Bianchi, T. Plivelic, I. L. Torriani, G. Punte. Resultados no publicados.
- [36] V. V. Maksimenko, G. B. Andreev. *Physica A* 300, 339 (2001).
- [37] J. Rawers, D. Cook. *Nanostruct. Mater.* 11, 331 (1999).

Capítulo 9.

Propiedades magnéticas de nanoestructuras de CuO

La naturaleza del magnetismo en nanoestructuras de óxido de cobre es un área activa de investigación por sus potenciales aplicaciones tecnológicas [ver por ej. 1].

La espintrónica se ha concentrado en el estudio del empleo de semiconductores ferromagnéticos debido a la dificultad que existe en el agregado de espines magnéticos. El CuO nanoestructurado es un ferromagneto que no requiere dopado, por lo cual estos materiales son potencialmente aplicables en el campo de la espintrónica. Néel propuso que las nanopartículas antiferromagnéticas podrían mostrar superparamagnetismo debido a los espines no compensados de la superficie [2]; a una temperatura característica, las fluctuaciones térmicas de los espines se bloquean y pueden observarse coercitividad y lazos de histéresis. Para las aplicaciones tecnológicas el interés reside en obtener sistemas en los que la coercitividad y lazos de histéresis puedan mantenerse a T ambiente

El CuO nanoestructurado, como otras partículas antiferromagnéticas, presenta dos o más componentes magnéticas cuando el tamaño de los granos se reduce a escala del orden del nanómetro [3-4].

En la bibliografía existen diversos resultados no siempre coincidentes sobre el comportamiento magnético de nanoestructuras y nanopartículas de CuO [5-7]. En general parece haber acuerdo acerca de algunos rasgos característicos tales como la aparición de un delgado lazo de histéresis (aún a temperatura ambiente) y la existencia de anisotropía de intercambio (H_E) [5-8]. La bifurcación de las medidas de $M(T)$ realizadas con y sin campo también ha sido observada para valores de campo magnético menores a 1T y a temperaturas mayores que la ambiente [4-5, 9-12].

Punnoose *et al.* [5] estudiaron la variación de H_E con el tamaño de nanopartículas de CuO, encontrando que para partículas de 6.6 nm aparece un ferromagnetismo débil por debajo de 40K y que para partículas de tamaño mayor a 10 nm el comportamiento magnético es similar al másico con reducción de la temperatura de Néel, también determinaron que $\chi(T)$ no sigue el comportamiento superparamagnético esperado [5-7].

Varios autores empleando distintas técnicas experimentales para el estudio de nanoestructuras y nanopartículas de diversos tamaños de zona de difracción coherente y en muestras obtenidas por distintos métodos han determinado diferentes valores de temperatura de Néel [4-5, 10,11] y de temperatura de bloqueo [13]. La interpretación de resultados similares es diversa y no todos los autores definen de la misma manera el tamaño de la zona de difracción coherente, ni tienen en cuenta las microtensiones para determinar el tamaño de las cristalitas a partir de datos de DRX. Los valores de los parámetros que caracterizan al lazo de histéresis y la anisotropía de intercambio (H_E) informados para muestras aparentemente similares son también diversos.

En el presente capítulo analizaremos el comportamiento de la magnetización en función del campo y la temperatura para las muestras nanoestructuradas S_{Ai} , S_{Bj} y S_{Cj} obtenidas por molido mecánico, descritas en los capítulos 7 y 8, con tamaños de cristalitas que varían dentro del rango 10 - 35nm.

I. Magnetización vs Campo magnético a temperatura ambiente para las distintas series de muestras.

Se realizaron medidas de magnetización como función del campo magnético a temperatura ambiente empleando un magnetómetro de muestra vibrante, VSM 7404, de Lake Shore.

El análisis comparativo dentro de las distintas series de muestras de la variación de M vs H a temperatura ambiente indica la aparición y aumento de una componente ferromagnética al aumentar el tiempo de molienda dentro de cada serie de muestras estudiadas. Esto se manifiesta en la existencia de lazos de histéresis con variada magnitud de campo coercitivo y magnetización remanente al aumentar el tiempo de molienda. La Tabla 1 resume los resultados obtenidos a partir de estas experiencias.

Los lazos de la magnetización en función del campo magnético pueden ser modelados como la superposición de distintas fases. Si suponemos la existencia de dos, una correspondería al comportamiento lineal, que puede asignarse al “carozo” y a la parte paramagnética del borde de grano; la restante, ferromagnética, estaría ligada al borde de grano y eventualmente a la interfaz si ésta última existiera.

Luego de restar la parte lineal, para ajustar la componente ferromagnética se utilizó la función propuesta por Stearns y Cheng [14]:

$$M(H) = 2M_s / \pi \arctang \left[\frac{(H \pm H_c)}{H_c} \tan \left(\frac{\pi M_r}{2M_s} \right) \right]$$

donde: M_s es la magnetización de saturación, H_c el campo coercitivo y M_r la magnetización remanente. Los ajustes resultaron adecuados para todas las muestras, salvo para la muestra S_{B4} , que no es simétrica respecto a la operación de inversión (mirar Figura 1, derecha). Esta asimetría del lazo de histéresis indicaría rotaciones individuales o de “cluster” de espines, orientados con distinta dirección respecto al eje fácil de magnetización. La forma de dicho lazo de histéresis se conoce, en la literatura, como cintura de avispa. En una primera aproximación, dicho resultado, puede modelarse como la superposición de contribuciones de dos tipos de dominios ferromagnéticos uno que da lugar a la saturación y una distribución de dominios ferromagnéticos más duros que el primero.

Todas las muestras estudiadas, presentan lazos de histéresis a T ambiente. Las muestras S_{A5} , S_{B1} , S_{B3} , S_{C2} , S_{C3} y S_{C4} muestran una pequeña coercitividad, del orden de decenas de Oe; mientras que S_{B4} y S_{C5} poseen un campo coercitivo significativo, un orden de magnitud mayor que los anteriores. Las S_{A1} y S_{A3} parecerían mostrar una magnetización reversible, pero aunque fueron medidas en las mismas condiciones que la S_{A5} poseen una mala relación señal ruido, lo que no permitió modelarlas en forma aceptable. En las figuras 1 y 2, se muestran las medidas de M vs H , a temperatura ambiente, para las muestras S_{Bj} y S_{Cj} . Se resumen los parámetros característicos en la Tabla 1. Observamos que las pendientes de la componente lineal (Tabla 1), las que están relacionadas con el momento magnético efectivo, son menores para las nanoestructuras con tamaño de cristallita mayores en la serie S_{Cj} . En la serie S_{Bj} esta variación no es tan clara, probablemente debido a recomposición parcial de las muestras S_{B3} . El modelo empleado para los ajustes supone despreciar todo tipo de interacciones entre las partículas, tales como, dipolar, de intercambio directo o de super-intercambio. No se dispuso de medidas de M vs H para SSR_c .

	Ajuste lineal $\times 10^{-6}$ emu/gOe	Hc (Oe)	M_s (emu/g) $\times 10^{-3}$	M_r (emu/g) $\times 10^{-3}$
S _{A5}	5,09	56,4	17	1,6
S _{B1}	0,42	93,6	82	3,6
S _{B3}	2,69	43,7	61	1,5
S _{B4}	1,41	320	35	1,1
S _{C2}	3,32	85	0,94	0,6
S _{C3}	3,40	71	1,28	0,7
S _{C4}	3,55	64	1,25	0,9
S _{C5}	4,20	350	24,5	3,3

Tabla 1. Parámetros característicos de M vs H.

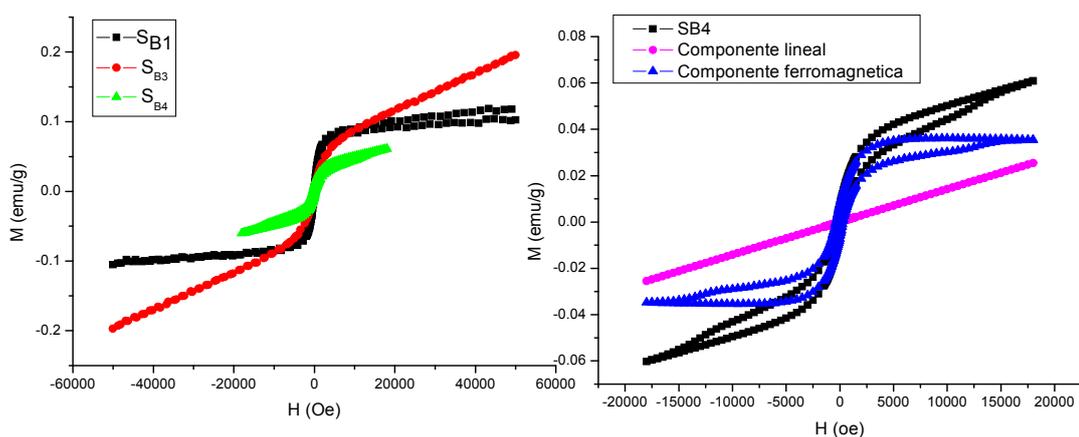


Figura 1a. M vs H (izquierda) para las muestras S_{Bj}, (derecha) para nanoestructuras de 10nm.

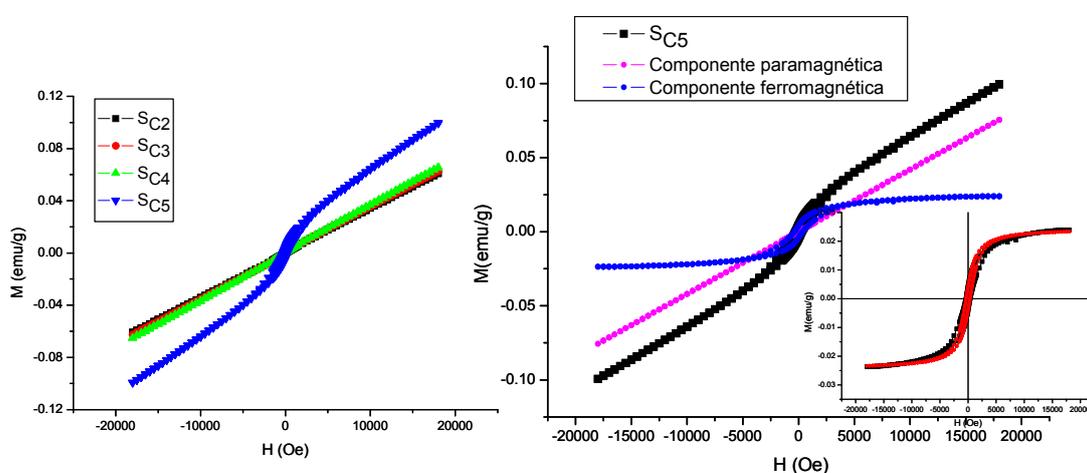


Figura 1b. M vs H (derecha) para las muestras S_{Cj}; (izquierda) para nanoestructuras de 24,4nm, el gráfico menor muestra el ajuste, luego de la sustracción de la componente lineal.

II. Variación de las curvas de histéresis observadas con la disminución de la temperatura

La validez del modelo carozo – borde de grano implica la presencia de una interfaz antiferromagnética – ferromagnética. Esta se pone de manifiesto en las medidas de los lazos de histéresis a temperaturas menores que la temperatura de Néel con la aparición de un campo de intercambio cuando se realizan medidas de magnetización enfriando con y sin campo. Para hacer este análisis se seleccionaron las muestras S_{B4} , S_{C4} y S_{C5} . Estas experiencias fueron realizadas en el laboratorio de bajas temperatura (UBA) en un squid MPMS (Magnetic Properties Measurement System), con campo hasta 7 T de Quantum Design.

En la Figura 2 se muestra la variación de la magnetización con el campo magnético para dichas muestras a bajas temperaturas (10K). Los lazos de histéresis medidos enfriando con campo (5T) (FC), desde temperatura ambiente hasta 10K, están desplazados tanto en la dirección horizontal como en la vertical con respecto a los obtenidos enfriando sin campo (ZFC). En ausencia de desplazamiento vertical, la anisotropía de intercambio y el campo coercitivo se definen como: $H_E = (H_i + H_d)/2$ y $H_C = (H_d - H_i)/2$, por lo tanto para encontrar estos valores debemos desplazar el lazo FC, de manera tal, que la magnetización de saturación sea la misma. Si bien todas las muestras exhiben anisotropía de intercambio (H_E) y un valor superior del campo coercitivo para las medidas enfriando con campo, el comportamiento difiere notoriamente al pasar de una muestra a otra. La forma del lazo de histéresis para la muestra S_{C5} es simétrico para las medidas ZFC - FC alcanzando la saturación dentro del rango de campos empleado (hasta 5T), la forma del ciclo para la S_{C4} es algo diferente para las medidas ZFC – FC y no llega a saturar dentro del rango de campos empleado (efecto característico de estructuras con vidrios de spin en la superficie del borde de grano [15]), mientras que la muestra S_{B4} si bien pareciera que alcanza la saturación en el rango de campos estudiado presenta valores de saturación diferentes para las medidas ZFC, FC; siendo el valor numérico de esta última más pequeño (mirar Figura 3). En la Tabla 3 se resumen los parámetros que caracterizan los lazos.

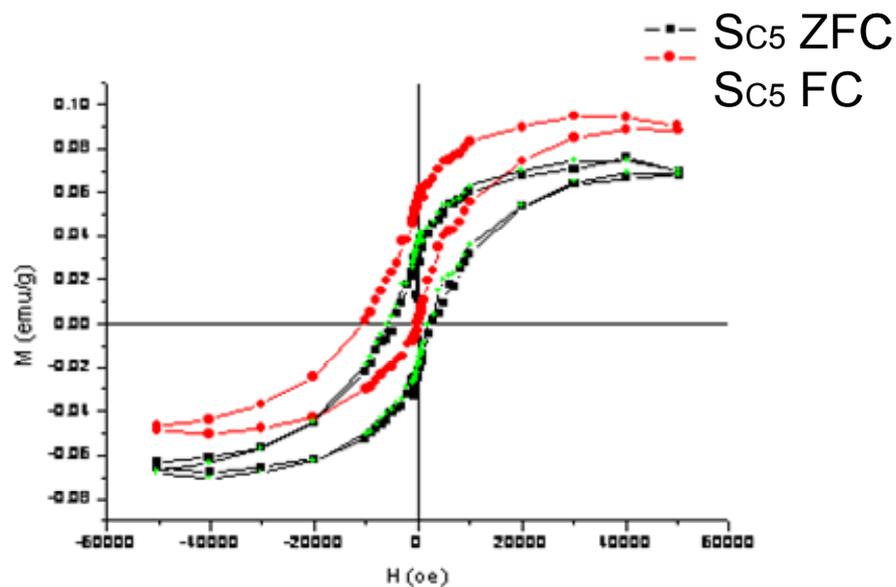
Muestra	$H_{C_{ZFC}}$ (Oe)	$H_{C_{FC}}$ (Oe)	ΔH_c (O e)	H_E (Oe)	M_s (emu/g)
S_{C4} (10K)	286,5	347,5	61	169	
S_{C5} (10K)	3736	4005	269	1064	0,069
S_{C5} (30K)	3370	3620	250	749	0,060
S_{C5} (80K)	_____*	_____*	0	0	0,063
S_{B4} (10K)	678	657	-21	329	ZFC = 0.062 FC = 0.058

Tabla 3. "Parámetros que caracterizan los lazos de histéresis obtenidos para las muestras S_{C4} , S_{C5} (a las distintas temperaturas medidas) Y S_{B4} .

* No pudo determinarse debido a la pobre relación señal-ruido.

III. Magnetización en función de la temperatura para muestras seleccionadas.

Para obtener información adicional sobre el tipo de ordenamientos magnéticos en las fases presentes en las muestras, se estudió la variación de la magnetización como función de la temperatura en el rango $10 \leq T \leq 350K$. Debido a que estas medidas fueron realizadas luego de medir los lazos de histéresis, previamente se procedió a desmagnetizar las muestras (se aumentó la temperatura hasta 350K en un campo oscilatorio). Las curvas de la susceptibilidad en función de la



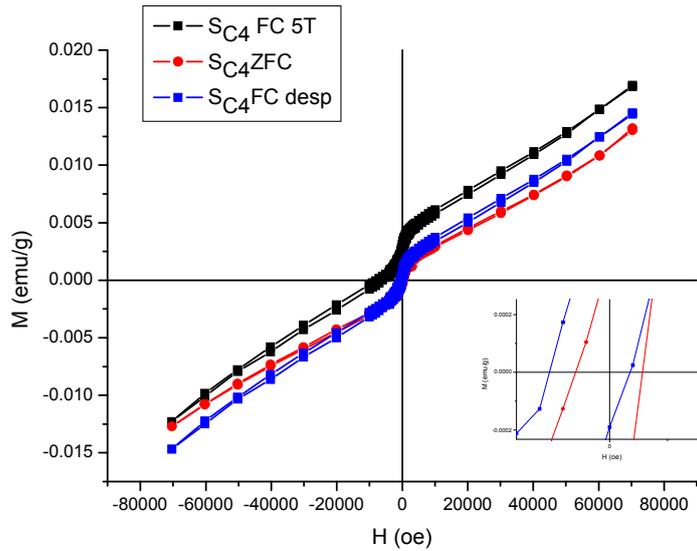


Figura 2. Comparación del lazo de histéresis para nanoestructuras de 24,4 nm y 29,5nm enfriando con y sin campo, a 10k. En ambas, el lazo enfriado con campo esta corrido y levemente ensanchado.

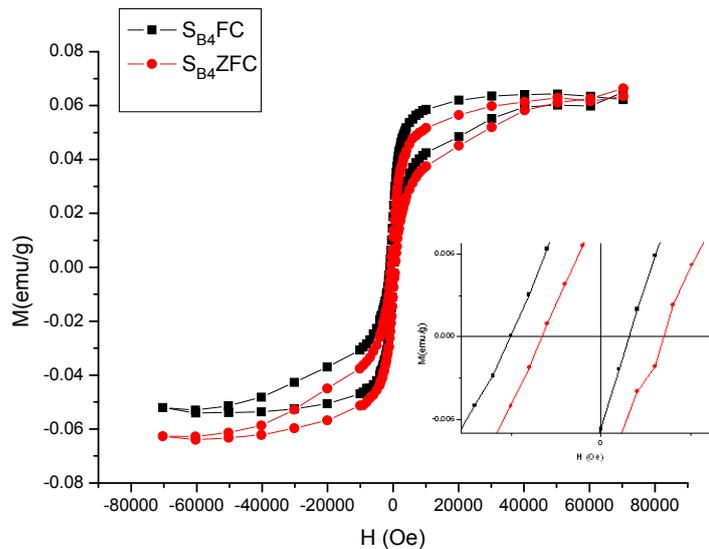


Figura 3. Lazo de histéresis para nanoestructuras de 10 nm (S_{B4}) enfriando con y sin campo a 10K.

temperatura para las muestras seleccionadas, medidas sin y con campo (500 Oe), pueden observarse en la Figura 4.

Todas las muestras estudiadas incluyendo la SSRc presentan una temperatura de irreversibilidad (temperatura a la cual la magnetización ZFC se separa de la magnetización FC) mayor a 295K.

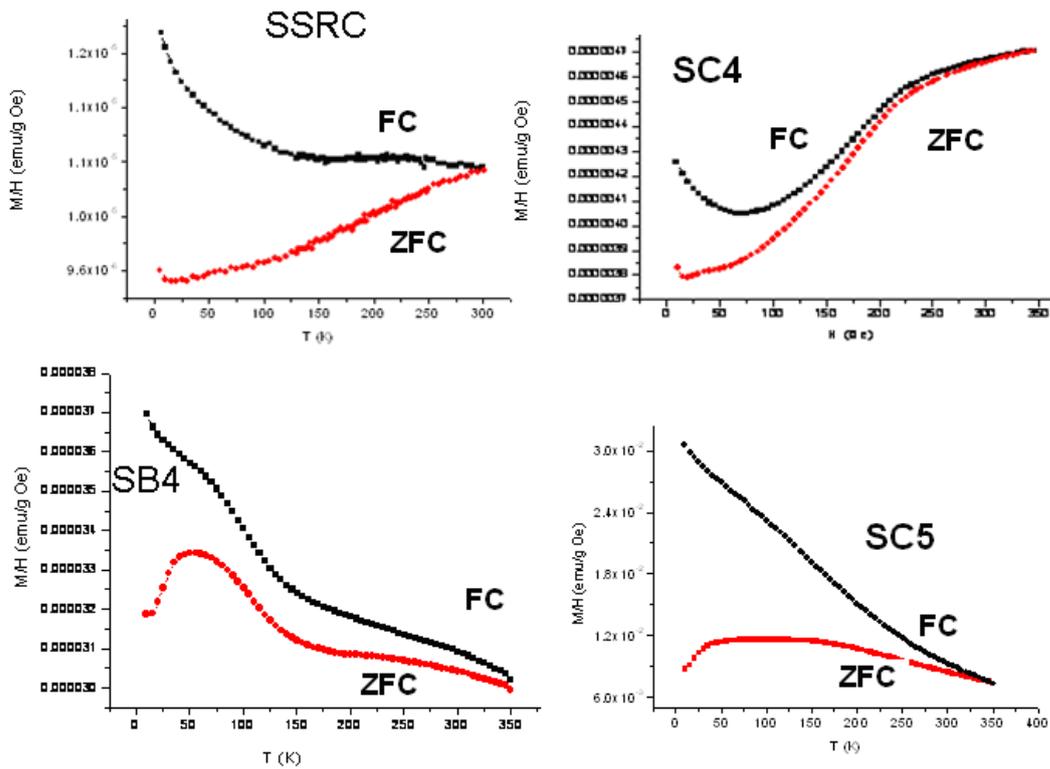


Figura 4. Susceptibilidad magnética de SSR_C y SC_4 (arriba), SB_4 y SC_5 (abajo).

Las muestras SB_4 y SC_5 exhiben un máximo en la susceptibilidad ZFC (Figura 4), asociado a la temperatura de bloqueo. El ensanchamiento de los mismos se debe a la presencia de una distribución de tamaños, tal como confirma la microscopía de barrido (figuras 10 y 11, Capítulo 8). La distribución de tamaños en la muestra SC_5 es más amplia y se refleja en un ancho mayor del pico, el que abarca desde 50K a 100K en la medida de susceptibilidad como función de la temperatura; mientras que SB_4 tiene un pico más delgado centrado alrededor de 50K.

Las muestra SSR_C y SC_4 no exhiben un máximo en la susceptibilidad ZFC, el comportamiento de ambas es decreciente al disminuir T , pero con diferente dependencia con T . En SC_4 se observa, para temperaturas mayores a la temperatura de Néel (en material volumétrico), una dependencia inusual de la susceptibilidad con la temperatura, diferente de la correspondiente a la ley de Curie-Weiss, tal como lo encontrado por O’Keeffe y Stone en el material másico [16] (mirar Figura 4). Estos autores encontraron un pico muy ancho con un máximo alrededor de $T = 550K$, el mismo ha sido interpretado como debido a un ordenamiento antiferromagnético unidimensional en la dirección $[10\bar{1}]$ con una constante de intercambio en la cadena $J \approx 400K$ [5,17 y referencias a partir de ambas] del orden de 5 veces

mayor que en las otras direcciones de acuerdo con estudios por difracción de neutrones [ver 18 y referencias a partir de ésta]. El aumento de la susceptibilidad con la temperatura para $T < 140\text{K}$, observado también por otros autores a diferentes temperaturas menores a $T=100\text{K}$, ha sido atribuido a impurezas o defectos provenientes de la preparación de las muestras, [ver 5 y referencias a partir de ésta].

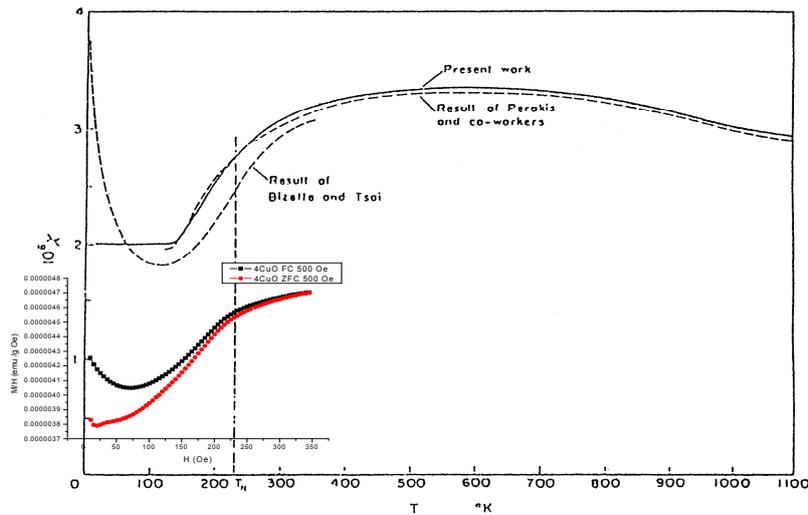


Figura 4. Comparación de S_{C4} con el resultado encontrado por O' keeffe y Stone.

En nuestro caso podríamos suponer que en S_{C4} , el camino de superintercambio antes mencionado no ha sido destruido en la partícula de 29,5 nm, mientras que en las muestras S_{B4} y S_{C5} de tamaños promedio menores, 10nm y 24nm respectivamente éste ha quedado interrumpido y, por lo tanto, las muestras presentan el comportamiento esperado para temperaturas mayores a la de Néel. La posible contaminación de S_{C4} proveniente de la molienda puede descartarse dado que no pudo detectarse por EDAX (ver Apéndice B), que las nanoestructuras fueron todas preparadas de la misma forma y que S_{C5} , que fue sometida al doble de tiempo de molienda en las mismas condiciones, no presenta dicho comportamiento. Siguiendo la misma línea de razonamiento la influencia de defectos tampoco parece poder explicar la diferencia entre la variación de S_{C4} y S_{C5} dado que esta última muestra tiene una rugosidad fractal mayor (indicando mayor cantidad de defectos en el borde como se describiera en el capítulo 8). Siguiendo a Gao et al [1] el aumento de la magnetización al pasar de la muestra S_{C4} a la muestra S_{C5} , puede ser

asociado con la notable disminución de oxígeno de la última muestra (ver Apéndice B)

El máximo de la susceptibilidad ZFC no necesariamente se corresponde con la temperatura de Néel. La temperatura de Néel se obtiene del máximo en la función $\partial [(M/H)T] / \partial T$ vs T [19-20]. La Figura 5 exhibe las curvas correspondientes a las muestras estudiadas. Los valores obtenidos para las muestras S_{B4} y S_{C5} señalan un marcado corrimiento hacia bajas temperaturas, 30K y 45K respectivamente, del valor correspondiente al material volumétrico (213K). En la muestra S_{C4} también existe un corrimiento hacia bajas temperaturas, pero mucho menor, $T_N = 195K$. De acuerdo con Stewart *et al.* [11] la temperatura de Néel de SSR_c es $T_N = 230K$.

En la muestra S_{C5} la magnetización en función de la temperatura, $M(T)$, tiene su máximo muy próximo a T_N y a temperaturas mayores es aproximadamente independiente de T en el rango 50–175K, lo que indica un alejamiento de las características antiferromagnéticas del material másico.

Para confirmar el valor de la temperatura de Néel determinado en esta muestra (dado que $[\partial(M/H)T] / \partial T$ es ruidosa), se midió el campo de anisotropía, a 30 y 80K.

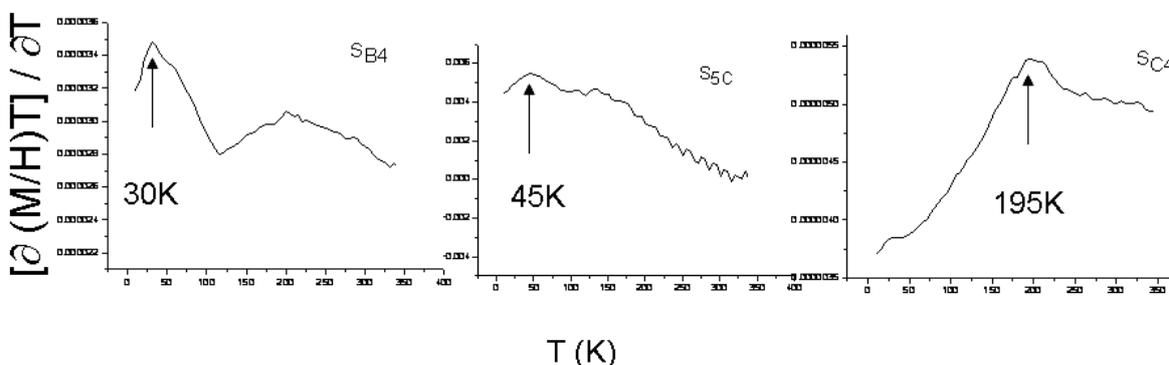


Figura 5. Determinación de la temperatura de Néel para S_{B4} , S_{C5} y S_{C4} .

A 80k los lazos de histéresis de la muestra ZFC Y FC, están superpuestos, indicando que la fase antiferromagnética ha sufrido la transición a superparamagnética, mientras que a 30K existe un leve corrimiento entre ambos (mirar la Figura 6). Para analizar la influencia del campo magnético sobre la temperatura de bloqueo, se midió la dependencia de la susceptibilidad magnética con la temperatura para las muestras S_{B4} y S_{C5} , con un campo de 100 Oe y se comparó con la observada para un campo de 500 Oe (Figura 7).

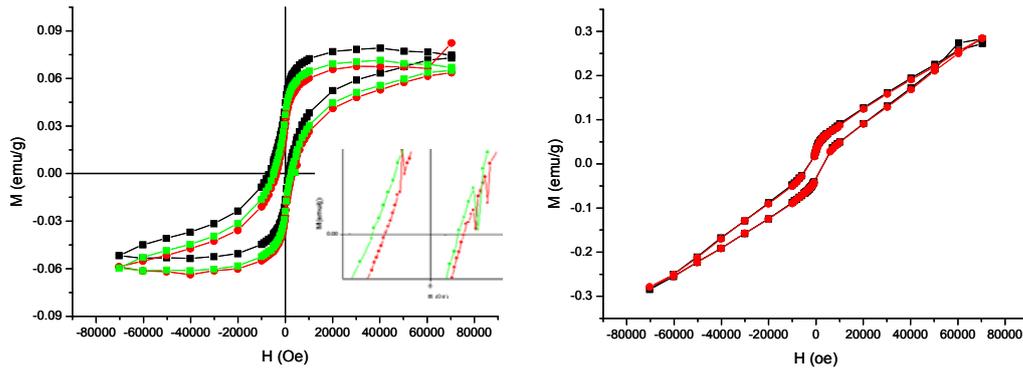


Figura 6. Comparación del lazo de histéresis para S_{C5} enfriando con y sin campo, a 30K (izquierda), 80K (derecha).

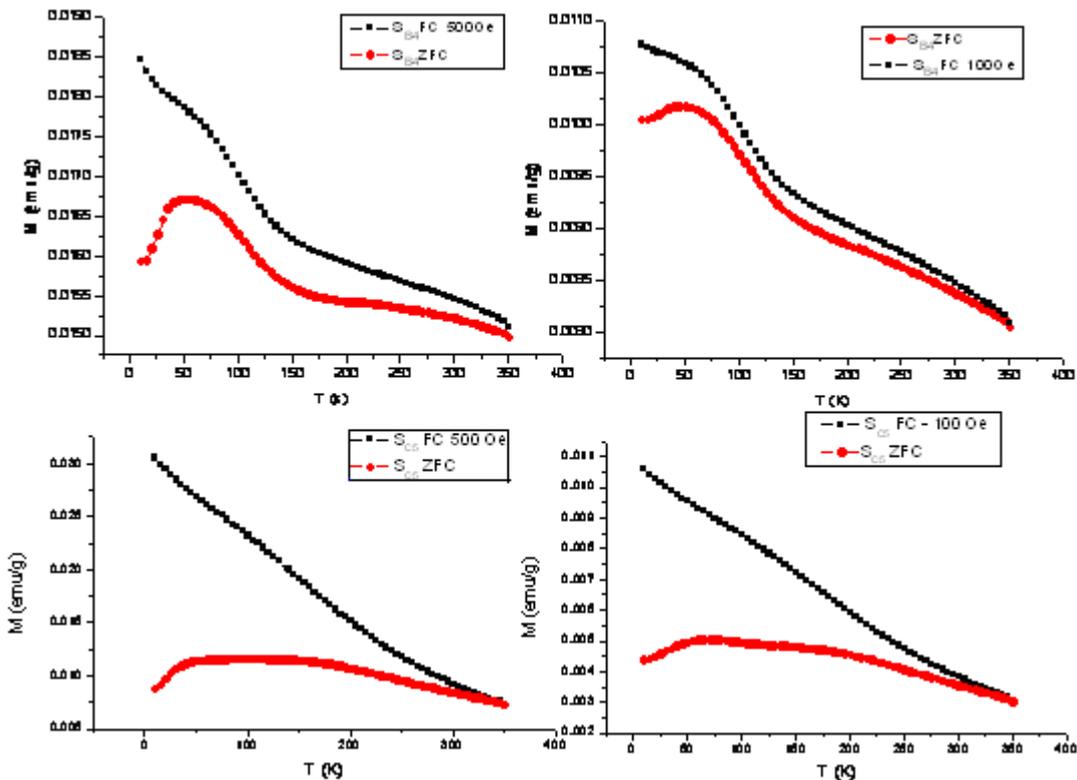


Figura 7. Superior S_{B4} (izquierda 500 Oe), (derecha 100 Oe). Inferior S_{C5} (izquierda 500 Oe), (derecha 100 Oe).

Como se puede apreciar a partir de la figura anterior al disminuir el campo de 500 a 100 Oe la temperatura de bloqueo decrece (de 53K a 43K) en la muestra S_{B4} . En la S_{C5} a 500 Oe la temperatura de bloqueo se encuentra entre 80K y 115K, mientras que para 100 Oe se observa la aparente convolución de dos picos anchos, sin embargo el análisis de la derivada indica un pico en aproximadamente 65K, es decir en esta muestra también se observa una disminución de la temperatura de bloqueo al disminuir el campo. Estos corrimientos son opuestos a los

observados en otros sistemas antiferromagnéticos con dimensiones de pocos nanómetros [21].

Como podemos notar en la muestra S_{B4} , la magnetización no presenta un comportamiento monótono cuando la temperatura se aproxima a cero. Partículas superparamagnéticas, con distintos dominios ferromagnéticos en el borde de grano, a temperatura ambiente podrían conducir a la formación de un super vidrio de spin [22]. En dichos sistemas no pueden descartarse, por lo tanto las interacciones dipolares.

IV. Análisis y discusión de los resultados

En todas las nanoestructuras analizadas las curvas M vs H presentan saturación o lazo de histéresis a temperatura ambiente, poniendo de manifiesto la presencia de una fase ferromagnética en el material.

Los estudios de susceptibilidad y magnetización en función de la temperatura y de magnetización en función del campo aplicado, nos permitieron determinar la temperatura de Néel para las muestras seleccionadas, S_{B4} , S_{C4} y S_{C5} . Si bien es cierto que existe una disminución de T_N , con la disminución del tamaño, los parámetros que describen la geometría de los caminos de superintercambio responsables de las interacciones magnéticas, que fueron obtenidos a partir de los ajustes de Rietveld para las muestras, S_{C4} y S_{C5} , son coincidentes dentro de las incertidumbres experimentales. Este resultado no se condice con la diferencia en las observaciones del comportamiento magnético. Esto indicaría que el comportamiento magnético estaría fundamentalmente determinado por la longitud de coherencia estructural que influye en la ruptura del ordenamiento de la cadena antiferromagnética del CuO en partículas de tamaño promedio inferior a 25nm.

En este sistema, cuando los tamaños de longitud coherente de difracción son similares, la temperatura de Néel es menor en las nanoestructuras que en nanopartículas. El valor numérico correspondiente a S_{B4} (10 nm), 30K, es 10 K menor que el valor más pequeño publicado, de 40K, para nanopartículas de 6nm [5]. Como dijimos la muestra S_{C4} , de 29,5 nm presenta $T_N = 195K$, en contraste la muestra SSR_C que de acuerdo con nuestra determinación (ver Capítulo 8) tiene 20nm no exhibe corrimiento de la temperatura de Néel [11].

A partir de los lazos de histéresis obtenidos a distintas temperaturas se observa un incremento del campo coercitivo con la disminución de la temperatura. El análisis de los valores de campo coercitivo obtenidos con y sin campo para una misma muestra indica un aumento del campo coercitivo en la medida FC de aproximadamente 7% para la muestra S_{C5} (para ambas temperaturas) y de 16% en la S_{C4} . La muestra S_{B4} presenta un comportamiento inverso, se observa una disminución de aproximadamente 3%.

Los resultados descritos anteriormente concuerdan con la descripción del sistema como el modelo bifásico propuesto. Los espines de Cu^{2+} que se ordenan antiferromagnéticamente por debajo de la temperatura de Néel se asignan al “carozo”, mientras que la componente ferromagnética es provista por los espines que componen el borde de grano y la interfaz. Tal como proponen Punoose *et al.* suponemos que el orden ferromagnético se debe a una interacción de corto rango ferromagnética entre los iones de Cu^{2+} ($J \cong 400K$).

El corrimiento vertical del lazo de histéresis observado en las medidas a bajas temperatura ha sido informado por otros autores [23-27]. Iglesias y colaboradores [28 y referencias a partir de ésta] han relacionado este corrimiento con la existencia de momentos no compensados anclados en la interfaz ferro-antiferro. Dichos autores también demostraron que la magnitud del desplazamiento vertical aumenta con el acoplamiento de intercambio en la interfase. Lo que implicaría un corrimiento vertical mayor para las partículas más pequeñas. En el presente estudio, no existe una diferencia apreciable en el corrimiento vertical para las muestras de 29,5 nm (S_{C4}) y 24,4nm (S_{C5}). Esta observación podría estar relacionada con el hecho de que la muestra S_{C4} no alcanza la saturación y de acuerdo con Geshev [29] en muestras no saturadas el corrimiento vertical no se debe a la presencia de espines anclados en la interfaz AFM- FM.

Bibliografía

- [1] D. Gao, J. Zhang, J. Zhu J. Qi, Z. Zhang, W. Sui, H. Shi, D. Xue ; *Nanoscale Res Lett* 5:769–772, (2010).
- [2] L. Néel, en *Low Temp. Phys.*, editado por C. Dewitt, B. Dreyfus, y P G. de Gennes, p. 413 (Gordon and Beach, New York, 1962).

- [3] G. Daqiang, J. Zhang, J. Zhu, J. Qi, Z. Zhang, W. Sui, D. Xue; *Nanoescale. Res. Lett* 5: 769 (2010).
- [4] X.G. Zheng, T. Mori, K. Nishiyama, W. Higemoto, C.N. Xu, *Solid State Commun.* 132 , 493 (2004) .
- [5] A. Punnoose, H. Magnone, M.S. Seehra, J. Bonevich, *Phys. Rev. B* 64 174420 (2001).
- [6] M.S. Seehra, A. Punnoose, *Solid State Commun.* 128, 299 (2003).
- [7] A. Punnoose, M.S. Seehra, *J. Appl. Phys.* 91, 7766 (2002).
- [8] S.R. Mishra, J. Losby, I. Dubenko, S. Roy, N. Sli, K. Marainghe; *J. Magn. Magn. Mater.* 279, 111 (2004).
- [9] G. Narsinga Rao, Y.D. Yao, J.W. Chen, *IEEE Trans. Magn.* 41, 3409 (2005).
- [10] T. Ahmad, R. Chopra, K.V. Ramanujachary, S.E. Lofland, A.K. Ganguli, *Solid State Sci.* 7, 891-895 (2005).
- [11] S.J. Stewart, M. Multigner, J.F. Marco, F.J. Berry, A. Hernando, J.M. Gonzalez, *Solid State Commun.* 130, 247 (2004).
- [12] R.A. Borzi, S.J. Stewart, G. Punte, R.C. Mercader, R.D. Zysler, M. Tovar, *Solid State Commun.* 117, 311 (2001).
- [13] C. N Zheng, K. Xu , K. Nishikubo, K. Nishiyama, W. Higemoto, W. J. Moon, E. Tanaka, E. S. Otabe. *Phys. Rev. B* 72, 014464 (2005).
- [14] M.B. Stearns, Y. Cheng, *J. Appl. Phys.* 75, 6894 (1994).
- [15] R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. McNiff, and S. Foner, *Phys. Rev. Lett.* 77, 394 (1996).
- [16] M.O'Keefe, F.S. Stone, *J. Phys.Chem. Solids* 23,261 (1962).
- [17] S. Ota, Gemelin, *Phys.Rev.B* 46 11632 (1992).
- [18] T. Shimizu, T. Matsumoto, A. Goto, T. V. Chandrasekhar Rao, K. Yoshimura, K. Kosuge. *Phys. Rev. B* 68, 224433 (2003).
- [19] M. E. Fisher. *Phil. Mag.* 7, 1731 (1962).
- [20] E. E. Bragg, M S Seehra. *Phys. Rev. B* 7, 4197 1973).
- [21] R.D.Zysler, E.Winker, M.Vasquez Mansilla, D.Fiorani; *Physica B* 384, 277 (2006).
- [22] T. Jönsson, P. Nordblad, and P. Svedlindh, *Phys. Rev. B* 57, 497 (1998)
- [23] R K Zheng, G H Wen, K K Fung, X. Zhang. *Phys. Rev. B* 69 214431, (2004).
- [24] L. Del Bianco, D. Fiorani, A M Testa, E Bonetti, L Signorini, *Phys. Rev. B* 70, 052401 (2004).

- [25] J B Tracy, D N Weiss, D P Dinega, M G Bawendi Phys. Rev. B 72 064404 (2005).
- [26] E Passamani, C Larica, C Marques, J R Provetia, A Y Takeuchi, F H Sanchez. J. Magn. Magn. Mater. 299 11 (2006).
- [27] A. Mumtaz, K Maaz, B. Janjua, S K Hasanain, M. F. Bertino; J. Magn. Magn. Mater. 313, 266 (2007).
- [28] O. Iglesias, X. Battle, A. Labarta J. Phys.: Condens. Matter 19, 406232 (2007).
- [29] J. Geshev, J. Magn. Magn. Mater. 320, 600 (2008).

Conclusiones.

El presente trabajo de tesis estuvo dirigido a la investigación de la influencia de las propiedades estructurales y microestructurales en las propiedades magnéticas de nanopartículas y nanoestructuras de dos óxidos antiferromagnéticos de la primera serie de metales de transición la hematita, α Fe₂O₃, y el óxido cúprico, CuO.

En el caso de la hematita se estudió la dependencia de la temperatura a la cual se produce la transición de Morín y el rango de temperaturas que abarca la misma, en partículas uniformes de 1,8 μ m sometida a distintos tratamientos térmicos. La investigación realizada mediante el empleo de diferentes técnicas mostró que dichas partículas a pesar de mantener su uniformidad, morfología y tamaño en todo el rango de temperaturas, están constituidas por nanocristales anisotrópicos de hematita con una zona de difracción coherente cuyas dimensiones promedio depende del tratamiento térmico a la que son sometidas y con un contenido de agua y oxidrilos no estequiométricos que también dependen de dichos tratamientos.

Estos resultados, a los que se arribó a partir del modelado anisotrópico de la microestructura que condujo a una adecuada determinación del tamaño promedio de las cristalitas, permitieron explicar la ausencia de transición de Morín en las muestras sintetizadas y las sometidas a tratamientos con temperaturas menores a T=673K, el corrimiento de la transición de Morín a mayores temperaturas y el enangostamiento de la región de transición al aumentar la temperatura del tratamiento por encima de T=673K como debidas a la interacción entre cristalitas.

En el caso del CuO se estudiaron nanoestructuras producidas por molienda mecánica y nanopartículas producidas por reacción en estado sólido. El estudio exhaustivo de la microestructura de las muestras nanoestructuradas mostró que éstas además de presentar expansión de la celda, no estequiometría y microtensiones anisotrópicas exhiben una zona interfacial con características distintivas. Los resultados obtenidos son coherentes con un modelo en el que las muestras nanoestructuradas pueden interpretarse como un sistema polidisperso de partículas formadas por nanocristales tensionados (con defectos y vacancias) que pre-

sentan las características de un sólido multicapa a escala nanométrica con un comportamiento superficial fractal, mientras que las nanopartículas obtenidas por reacción sólido-sólido pudieron modelarse como un sistema polidisperso de esferas lisas, con microdeformaciones despreciables.

Todas las nanoestructuras presentan respuesta ferromagnética a temperatura ambiente que puede relacionarse con el modelo multicapa propuesto. El aumento en el campo coercitivo casi en un orden de magnitud en la muestra de mayor tiempo de molienda en una de las series pudo explicarse por la presencia de vacancias de oxígeno en las interfaces (borde de grano).

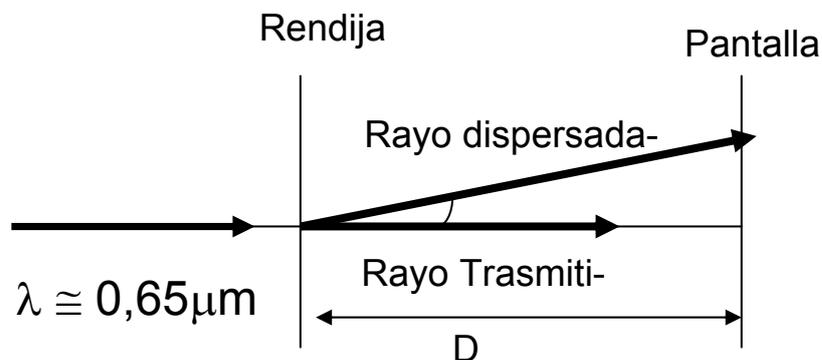
El estudio de la M vs H en función de la temperatura mostró la existencia de anisotropía de intercambio poniendo de manifiesto la coexistencia de dos ordenamientos magnéticos diferentes que se atribuyeron a la zona de difracción coherente y a la interfacial del modelo propuesto. No se encontró correlación entre la variación de la geometría del sitio del ión Cu^{2+} y de los caminos de super intercambio y la modificación de la respuesta magnética de las muestras independientemente del modelo microestructural analizado. El aumento del campo coercitivo con la disminución de la temperatura y el corrimiento de la temperatura de bloqueo hacia altas temperaturas con el aumento del campo aplicado en las medidas de M vs T , mostraron la existencia de ordenamientos locales de espines en la región interfacial

La variación de la temperatura de ordenamiento antiferromagnético (temperatura de Néel) en las nanoestructuras disminuye con el tamaño de las cristalitas, la influencia de la fractalidad de las superficies interfaciales no pudo descartarse al comparar los resultados con los obtenidos para las nanopartículas obtenidas por MM. . El comportamiento de super vidrio de spin observado en la muestra S_{B4} , puede relacionarse con la mayor rugosidad fractal en la superficie intercapas que se detectó en esta muestra.

Apéndice A:

Dispersión de bajo ángulo (SAXS) por material nanoestructurado.

Los rasgos característicos de la dispersión de bajo ángulo de rayos x por la presencia de materia, son análogos a los efectos de difracción óptica en el cual un rayo de luz visible pasa a través de una pequeña rendija de unos pocos micrones. Este experimento puede realizarse usando un láser con una longitud de onda $\lambda \cong 0,65\mu\text{m}$. La óptica clásica, nos dice que en una pantalla situada a una distancia D mucho mayor que la longitud de onda, observaremos un punto difuso e isotrópico, centrado en la intersección de rayo y la pantalla. La intensidad dispersada posee simetría circular y es función del ángulo de dispersión. En la Figura 1 puede verse una representación esquemática de la situación planteada.



La intensidad dispersada exhibe un máximo para $\varepsilon = 0$ y el ancho de la intensidad a mitad de la altura $\Delta\varepsilon$, aumenta para cuando decrece el tamaño de la ranura (Figura 2).

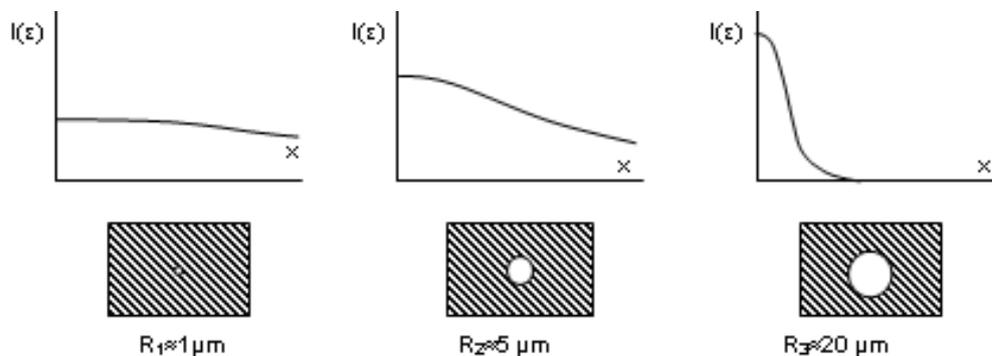


Figura 2. Curvas esquemáticas de la intensidad correspondiente a ranuras circulares de diferentes radios.

Vamos a analizar cual es la forma de la intensidad dispersada cuando existen varias ranuras circulares. Un rasgo relevante es la disposición de esas ranuras cir-

culares. La respuesta de un número de ranuras circulares idénticas, arregladas de distintas maneras, pueden modelar distintos sistemas; por ejemplo, en un gas bidimensional las ranuras circulares se localizaran de manera a la azar, para un líquido bidimensional las ranuras circulares tendrán una correlación corta mientras que si simulan a un cristal bidimensional poseerán un arreglo periódico.

Cuando agujeros están localizados al azar, se pueden tratar fácilmente, si éstos, están muy separados entre sí. En este caso, los mismos no están correlacionados, y la intensidad dispersada será la suma de las intensidades individuales, $I(\epsilon) = N \cdot I_1(\epsilon)$.

Si existe una correlación en un pequeño rango, la expresión $I(\epsilon) = N \cdot I_1(\epsilon)$ no será válida. Los efectos de interferencia debido a la correlación espacial de las ranuras circulares serán tenidos en cuenta mediante una función de estructura $S(\epsilon)$, tal que $I(\epsilon) = N I_1(\epsilon) S(\epsilon)$. La función de estructura es diferente a 1 para ángulos pequeños y toma dicho valor para altos ángulos.

Para arreglos periódicos existe un ángulo $\epsilon = \epsilon_n$, para el cual todas las ranuras circulares dispersan en fase y la intensidad será máxima. Es análogo al efecto descrito por la ley de Bragg. En la Figura 3, se esquematizan los tres casos descritos anteriormente.

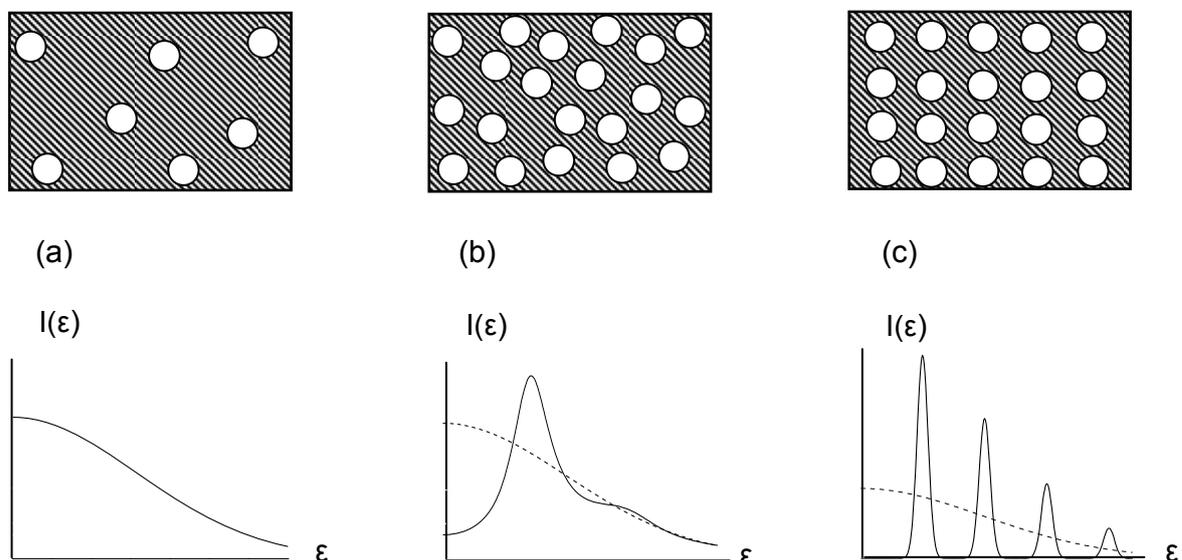


Figura 3. Esquema de la intensidad dispersada para distintos arreglos de ranuras circulares.

La dispersión elástica de rayos x en material nanoestructurado, es conceptualmente similar al fenómeno analizado.

La dispersión de bajo ángulo se produce por la heterogeneidad de la densidad electrónica del material a nivel nanométrico. Como veremos, la técnica de dispersión de bajo ángulo provee información relevante de la forma tamaño distribución de tamaños y correlación espacial de la densidad electrónica.

El proceso básico de dispersión de rayo X es la interacción fotón-electrón. Las medidas de dispersión de bajo ángulo (menores a 10 grados) proveen información relevante si se la densidad electrónica varía en 5 – 500 veces la longitud de onda usada en el experimento (típicamente $\lambda = 1,5 \text{ \AA}$), por lo cual sus valores deben estar comprendido 1nm-100nm.

La amplitud de dispersión y la intensidad en una interacción elástica entre un rayo X (con longitud de onda λ) y un material arbitrario es función del vector de dispersión q , el cual usualmente se define como la diferencia de los vectores de onda Q y Q_0 de igual módulo con valor $2\pi / \lambda$, teniendo la dirección del rayo dispersado e incidente respectivamente. La diferencia $q = Q - Q_0$ es proporcional al momento transferido del fotón. El módulo de q es $4\pi \sin\theta / \lambda$, donde θ es la mitad del ángulo de dispersión.

La amplitud de onda de rayos x producidas por la dispersión de electrones localizados en un volumen dv

$$dA(q) = A_e \rho(\mathbf{r}) dv e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad (1)$$

donde A_e es la amplitud de la onda dispersada por el electrón, $\rho(\mathbf{r})dv$ es el número de electrones en el elemento dv . $A_e \rho(\mathbf{r})dv$ es el módulo de la amplitud de la onda dispersada y $e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$ es el factor de fase que toma en cuenta la diferencia de fase $\Delta\phi$, entre las ondas asociadas a la dispersión de un elemento de volumen localizado en el origen y otro arbitrario.

Teniendo en cuenta que $\Delta\phi$ esta relacionada con la diferencia de camino óptico (Δs) por la siguiente ecuación $\Delta\phi = 2\pi \Delta s / \lambda$ y como la diferencia de camino óptico de rayos x por electrones localizados en dentro de un elemento de volumen uno en $\mathbf{r} = 0$ y otro en \mathbf{r} es $\Delta s = -(\mathbf{Q}_0\mathbf{r} - \mathbf{Q}\mathbf{r})$, la amplitud de la onda dispersada toma la forma.

$$A(q) = \int A_e \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} dv \quad (2)$$

Esta es la amplitud dispersada en la aproximación cinemática, en la cual se desprecian los efectos de de dispersión múltiple y absorción. La forma de la ecuación

anterior nos dice que $A(q)$ es la transformada de Fourier de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$.

Aparece una dificultad en los análisis de los experimentos de dispersión de rayos X, ya que mediante los detectores obtenemos información de la intensidad, $I(q) = A(q) \cdot A(q)$, y no de la amplitud dispersada, este problema es conocido como problema de la fase.

La densidad electrónica puede escribirse como una suma de la densidad promedio ρ_p y sus desviaciones locales $\Delta\rho$, luego $\rho(\mathbf{r}) = \rho_p(\mathbf{r}) + \Delta\rho(\mathbf{r})$

Sustituyendo esta expresión de la densidad electrónica en la ecuación (2)

$$A(q) = \int \rho_p(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{v} + \int \Delta\rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{v} \quad (3)$$

Para muestras macroscópicas, en las cuales el volumen de la misma es mucho mayor que la longitud de onda, la primera de las integrales, tiene valor distinto a cero, solo en un rango de q muy pequeño próximo a cero. Esta zona no interviene en los experimentos de SAXS. De esta manera, la amplitud de dispersión se reduce:

$$A(q) = \int \Delta\rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{v} \quad (4)$$

Por lo cual la intensidad dispersada tendrá la forma:

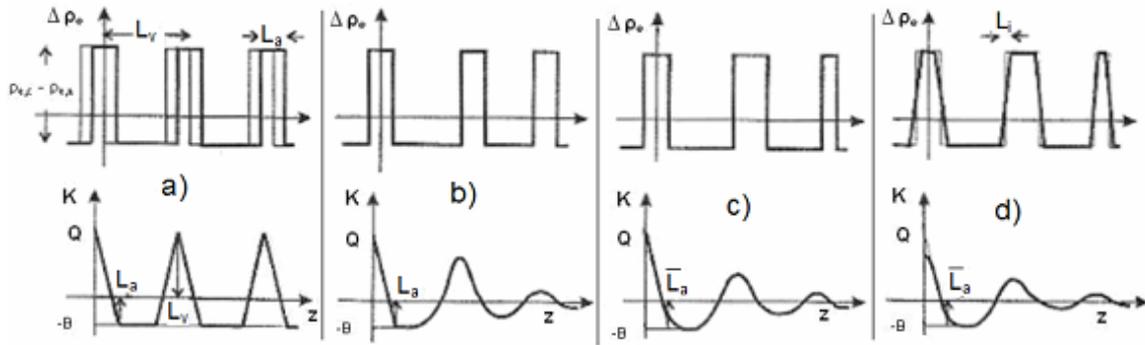
$$I(\mathbf{q}) = \int \int \Delta\rho_1(\mathbf{r}_1) \Delta\rho_2(\mathbf{r}_2) e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 \quad (5)$$

Es común reescribir esta ecuación utilizando la función de correlación, la cual tiene la forma:

$$\gamma(\mathbf{r}) = v^{-1} \int_{v'} \Delta\rho(\mathbf{r}) \Delta\rho_2(\mathbf{r}' + \mathbf{r}) d\mathbf{v}' \quad (6)$$

$$I(\mathbf{q}) = v \int \gamma(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{v} \quad (7)$$

Esta función permite obtener información relativa de las dimensiones de las diferentes fases. Supongamos que las fases sean: una cristalina de dimensiones L_c y una amorfa de dimensiones L_a , llamando $L_v = L_c + L_a$ en la figura 4 podemos observar un esquema de la diferencia de densidad electrónica entre la parte cristalina de elevada densidad electrónica y la parte amorfa de baja densidad electrónica (gráfico superior), y de la función de correlación de los datos de densidad electrónica (gráfico inferior).



Cuando el sistema esta perfectamente ordenado, (a) con todas las partes cristalinas del mismo espesor y el mismo espaciado para la parte amorfa, la función de correlación tiene forma de diente de sierra cuyos picos identifican muy claros los espaciados. Si los espaciados de las partes cristalinas no son constantes (b) la función de correlación presenta únicamente un tramo lineal que permite identificar la distancia de la parte amorfa, L_a , posteriormente la función da una serie de máximos y mínimos de intensidad decreciente cuyo número depende de las dimensiones totales del dominio cristalino. El primer máximo de esta función permite determinar L_v . Cuando el espesor L_v (c) hay que extrapolar el primer mínimo de la función de correlación para conseguir un valor medio de L_a . Por último si las interfases son difusas (d) se pierde la linealidad de la función de correlación, ya que presenta curvatura en su origen.

Si el sistema analizado es isotrópico, la función correlación es independiente de la dirección \mathbf{r} , entonces $\gamma(\mathbf{r})$ puede escribirse como $\gamma(r)$ en este caso la función $e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$ puede reemplazarse por su promedio $\text{sen}(qr)/ (qr)$, obteniendo la siguiente expresión para la intensidad dispersada:

$$I(\mathbf{q}) = v \int 4\pi r^2 \gamma(r) \frac{\text{sen}(qr)}{(qr)} dr \quad (8)$$

Describiremos la dispersión de rayos x por un sistema nanoestructurado con dos fases bien definidas. Si las fracciones de volumen de las dos fases están definidas por ϕ_1, ϕ_2 y cada una ella tiene una densidad electrónica ρ_1, ρ_2 , la función de correlación puede escribirse como:

$$\gamma(r) = \phi_1\phi_2(\rho_1 - \rho_2)^2 \gamma_0(r) \quad (9)$$

donde $\gamma_0(r)$ es una función isotrópica conocida como función característica que sólo depende que la configuración geométrica de las dos fases.

Para este caso, la ecuación (8) puede reescribirse

$$I(\mathbf{q}) = v \varphi_1 \varphi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2 \int 4\pi r^2 \gamma_0(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (10)$$

La función característica puede describirse para cualquier tipo de sistema bifásico, incluyendo a las geometrías discontinuas. Puede demostrarse que $\gamma_0(r)$ posee un comportamiento asintótico, para pequeños valores de r , la cual es independiente de los detalles de la interfaz,

$$\gamma_0(r) = 1 - (S/V) r / 4\varphi_1 \varphi_2 \quad r \rightarrow 0 \quad (11)$$

donde S es el área total de la interface y v el volumen de la muestra.

La transformada de Fourier de la intensidad de dispersión, Q , para $r=0$ puede ser escrita como:

$$Q = \int 4\pi q^2 I(q) dq = (2\pi)^3 v \varphi_1 \varphi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2 \quad (12)$$

Esta depende sólo del contraste de la densidad electrónica $(\rho_1 - \rho_2)^2$ y de la fracción volumétrica de ambas, pero no del detalle de sus configuraciones geométricas. La integral Q o $Q/4\pi$ es conocida con el nombre de invariante de Porod.

Para altos valores de q la intensidad de dispersión esta conectada con el comportamiento de la función de correlación para pequeños r , la cual se escribe como

$$\gamma(r) = \varphi_1 \varphi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2 [1 - (S/V) r / 4\varphi_1 \varphi_2] \quad (13)$$

esta relación nos dice que la derivada $d\gamma(r)/dr$

$$\gamma'(r) = -(\rho_1 - \rho_2)^2 (S/V) / 4 \quad (14)$$

y teniendo en cuenta que la ecuación (8) puede reescribirse

$$I(q) = -\frac{4\pi V}{q} \frac{d}{dq} \int_0^\infty \gamma(r) \cos(qr) dr \quad (15)$$

luego de integrar por partes obtenemos

$$I(q) = -8\pi v \gamma'(0) / q^4 \quad (16)$$

reemplazando la expresión de $\gamma'(r)$ se obtiene la expresión que se conoce como ley de Porod

$$I(q) = 2\pi (\rho_1 - \rho_2)^2 S / q^4 \quad q \rightarrow \infty \quad (17)$$

Exhiben esta ley sistemas isotrópicos con dos densidades electrónicas con superficies bien definidas. Al realizar un gráfico de $I(q) q^4$ vs q deberíamos obtener un valor constante. Sin embargo, para el caso particular de nano-esferas o nano-cilindros idénticos las oscilaciones permanecen aún para altos valores de q , a partir de los rasgos de esas oscilaciones se pueden determinar distancias entre porciones paralelas de la superficie [1].

En un sistema diluido de nano-objetos aislados, donde el número de objetos es grande y los mismos se encuentran orientados al azar, todos con la misma forma y tamaño, la intensidad $I(q)$ será N veces la $I_1(q)$ producida por un nano-objeto de volumen v_1 promediado para todas las direcciones

$$I(q) = N \langle I_1(\mathbf{q}) \rangle \quad (18)$$

Así es posible derivar la expresión de la intensidad de dispersión a partir de $\langle I_1(\mathbf{q}) \rangle$, de la función característica de para un objeto promediado en todas las direcciones $\langle \gamma_0(r) \rangle$, ambas funciones están conectadas por la transformada de Fourier. El promedio esférico de la función característica para un objeto aislado y homogéneo con una densidad electrónica ρ_1 dentro de un medio con densidad electrónica constante ρ_0 , puede ser expresada como

$$\langle \gamma_0(r) \rangle = \gamma(r) / [N(v_1/v) (\rho_1 - \rho_0)^2] \quad (19)$$

la cual es una función positiva y decreciente que para pequeños valores de r tiene la forma

$$\gamma_0(r) = 1 - (S_1/4v_1)r \quad (20)$$

$\gamma_0(r) = 0$, para $r > D_{\max}$, donde D_{\max} , es el diámetro máximo del objeto que dispersa y la intensidad dispersada

$$I_1(\mathbf{q}) = \langle I_1(\mathbf{q}) \rangle = (\rho_1 - \rho_0)^2 v_1 \int^D 4\pi r^2 \gamma_0(r) \frac{\text{sen}(qr)}{(qr)} dr \quad (21)$$

por lo tanto la intensidad de dispersión de los n objetos será:

$$I(q) = N (\rho_1 - \rho_0)^2 v_1 \int^D 4\pi r^2 \gamma_0(r) \frac{\text{sen}(qr)}{(qr)} dr \quad (22)$$

Para pequeños valores de q el $\frac{\text{sen}(qr)}{(qr)} = 1 - (q^2 r^2 / 6) + \dots$, usando los dos primeros términos del desarrollo

$$I(q) = N (\rho_1 - \rho_0)^2 v_1 \int^D 4\pi r^2 \gamma_0(r) [1 - (q^2 r^2 / 6)] dr \quad (23)$$

integrando dicha expresión se obtiene

$$I(q) = N (\rho_1 - \rho_0)^2 v_1 [1 - (q^2 / 3) R_g^2] \quad (24)$$

donde R_g conocido como radio de giro es

$$R_g^2 = (1/2v_1) \int^D 4\pi r^4 \gamma_0(r) dr \quad (25)$$

la ec 24 también describe los dos primeros términos del desarrollo en serie de la función exponencial, por lo cual podemos reescribir esta ecuación

$$I(q) = N (\rho_1 - \rho_0)^2 v_1^2 \exp(-R_g^2 q^2 / 3) \quad (26)$$

Esta es la conocida ley de Guinier [2]. Comúnmente se usa el gráfico de Guinier, ($\log I(q)$ vs q^2) para obtener el radio de giro través de la pendiente, que experimentalmente puede ser observada para un rango mayor que pequeños q.

El radio de giro de nano-partículas homogéneas y esféricas es $R_g = (3/5)^{-1/2} R$, mientras que para cilindros de radio R y altura H, el radio de giro tendrá la forma $R_g = [(D^2/8) + (H^2/12)]^{1/2}$.

El esqueleto de este apéndice fue armado siguiendo el curso de Dr Aldo Craievich [3].

Bibliografía

[1] S. Ciccariello. J. A. J. Appl. Cryst. 24, 509 (1991)

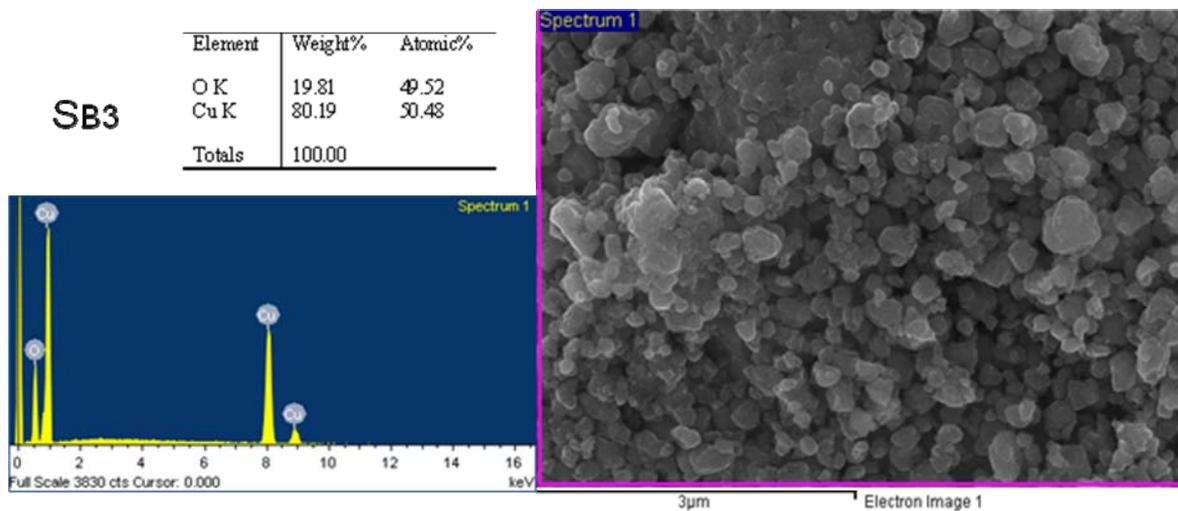
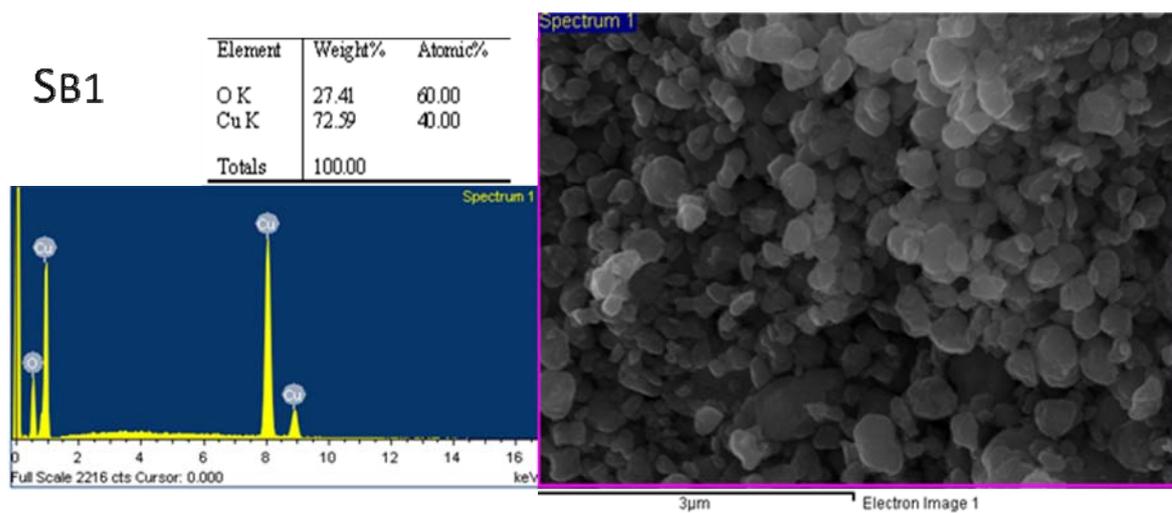
[2] A. Guinier, G. Fournet. Small-Angle Scattering of X-rays. Chapter 2. Wiley (New York, 1955).

[3] A. Craievich, Handbook of Sol-Gel Science and Technology. A Sakka, Editor. Volume II: Materials characterization. Chapter 8, pages 161-189. Kluwer Academic Publishers (2005).

Apéndice B:

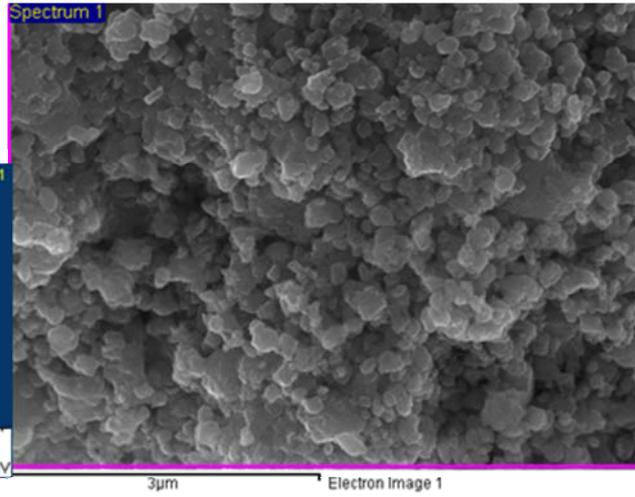
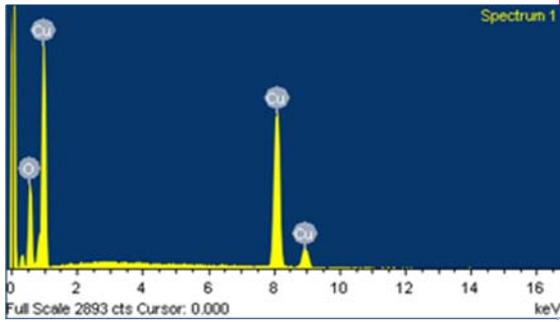
Análisis de EDAX

El estudio de la composición de las muestras SB1, SB3, SB4, SSRC, SC1, SC2, SC4 y SC5 fue realizado EDAX. Los resultados obtenidos, se detallan a continuación.



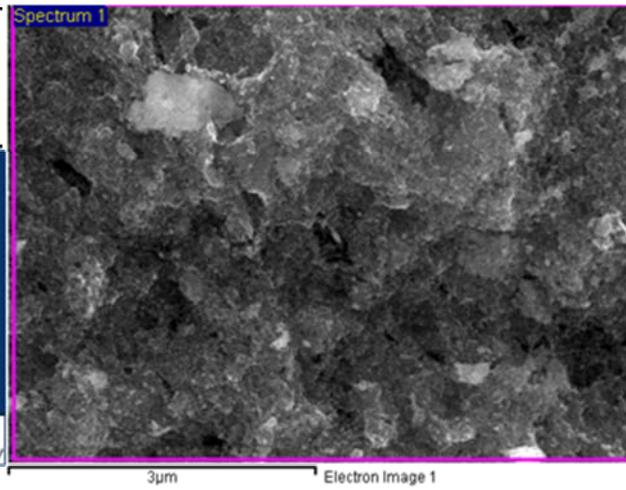
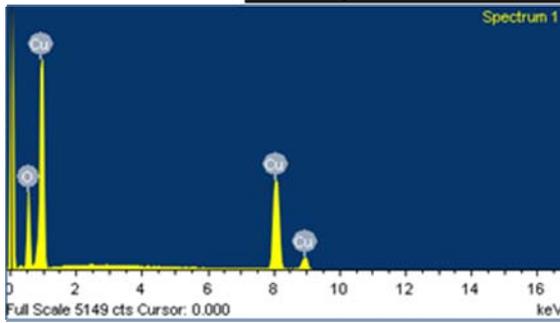
SB4

Element	Weight%	Atomic%
O K	17.20	45.21
Cu K	82.80	54.79
Totals	100.00	



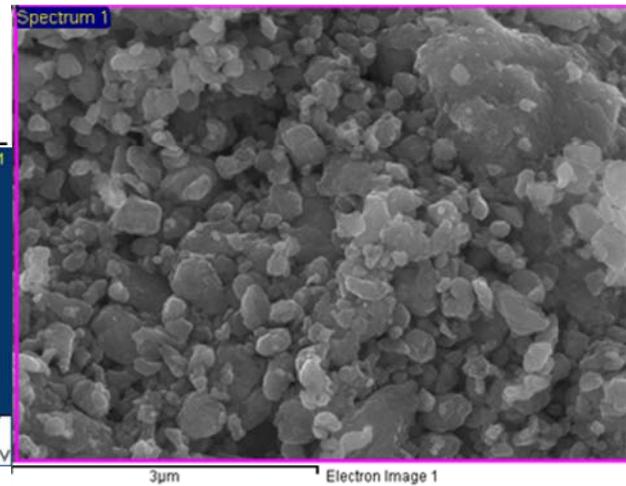
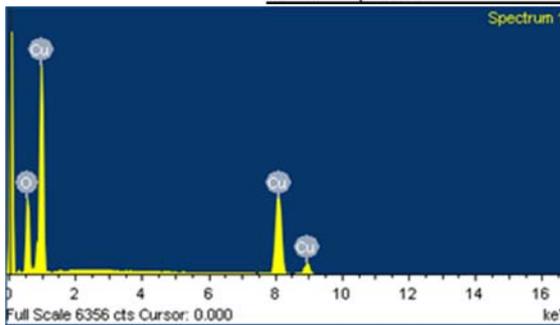
SSRC

Element	Weight%	Atomic%
O K	23.22	54.57
Cu K	76.78	45.43
Totals	100.00	



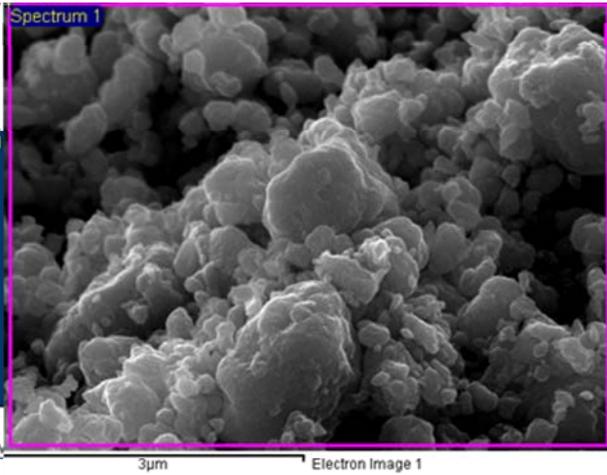
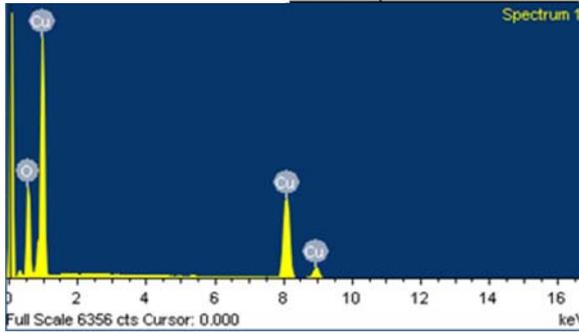
SC2

Element	Weight%	Atomic%
O K	25.31	57.37
Cu K	74.69	42.63
Totals	100.00	



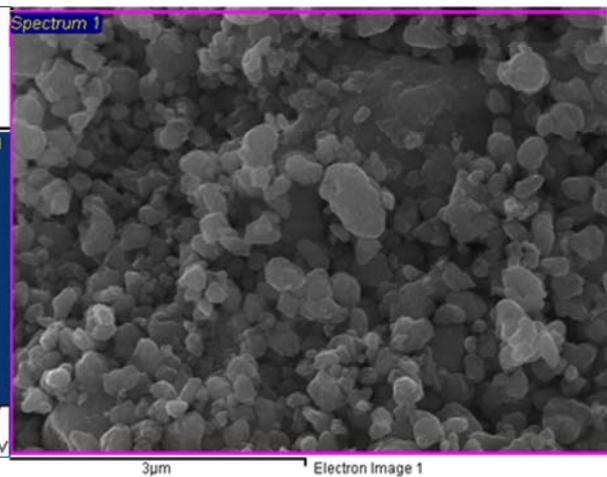
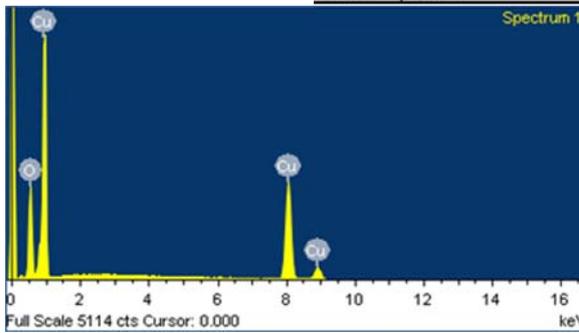
SC3

Element	Weight%	Atomic%
O K	27.39	59.97
Cu K	72.61	40.03
Totals	100.00	



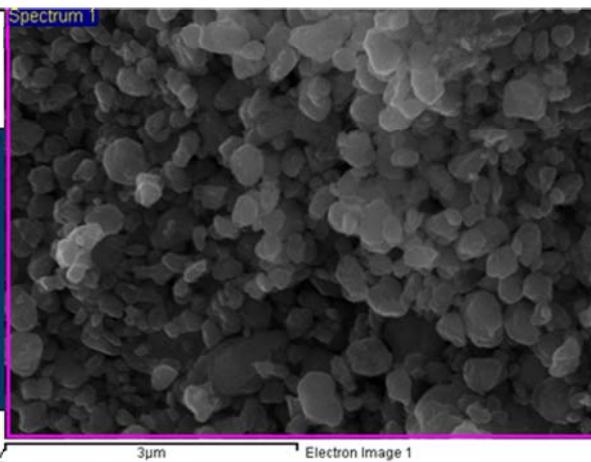
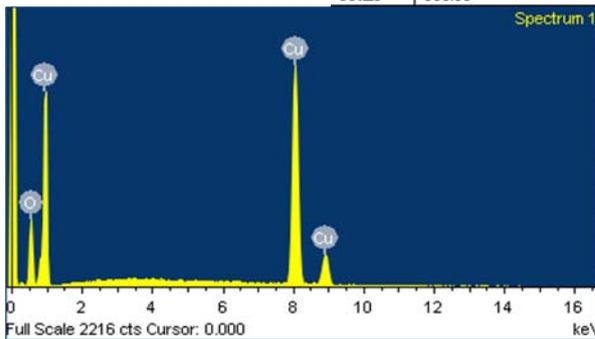
SC4

Element	Weight%	Atomic%
O K	24.86	56.79
Cu K	75.14	43.21
Totals	100.00	



SC5

Element	Weight%	Atomic%
O K	10.86	32.62
Cu K	89.14	67.38
Totals	100.00	



Agradecimientos.

Es una linda costumbre agradecer a quienes nos ayudan a alcanzar un objetivo.

En primer lugar, quiero agradecer a mi directora la Dra Graciela Punte quien me enseñó, aportando toda su experiencia y apoyo en el desarrollo de esta tesis.

A la Dra. Iris Torriani, aunque sin serlo formalmente fue como una co-directora, dispensándome su tiempo y compartiendo sus conocimientos, hicieron agradables las diferentes estadías que realicé en LNLS y en la UNICAMP a lo largo de estos últimos años.

A todos los profesores de las materias de posgrado que cursé, ellos fueron quienes me dieron las herramientas necesarias para trabajar a lo largo de estos años.

Una mención especial merece la Dra. Victoria Bekeris, por su excelente disposición a consultas académicas, por su calidez humana siempre dispuesta a ayudar.

Al Dr. Francisco Sánchez, quien me introdujo al mundo del nanomagnetismo y me ayudó con sus conocimientos.

Al Dr. Roberto Mercader y Dra. Silvana Stewart por la importante colaboración para realizar las medidas en el SQUID.

Al Dr. Gustavo Marchetti y su grupo de investigación por el acceso a muestras de la calidad de las empleadas en el estudio de la hematita pseudocúbica.

A Tomás Plivelic con quién compartimos largos días de medidas en el LNLS.

A la Ing. Adriana Kant y a la Dra. Rita Boneto por la desinteresada colaboración en la obtención de micrografías SEM.

Al personal del LANADI y a todos los que de alguna manera hicieron posible este logro.

A la UNLP y a la CAPES por las becas otorgadas.

A los subsidios otorgados por el LNLS, para la realización de los diferentes proyectos y estadías de estudio.