



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

---

Trabajo de Tesis Doctoral

*Estudio y producción de polvos de óxidos semiconductores magnéticos  
diluidos y desarrollo de un magnetómetro basado en el efecto Kerr*

---

**Vitaliy Bilovol**

**Director: Dra. A. F. Cabrera**

**Co-director: Ing. N. H. Martínez**

**2010**

Bilovol, Vitaly

Estudio y producción de polvos de óxidos semiconductores magnéticos diluidos y desarrollo de un magnetómetro basado en el efecto Kerr. - 1a ed. - La Plata : Universidad Nacional de La Plata, 2012.

E-Book.

ISBN 978-950-34-0865-0

1. Semiconductores Magnéticos. 2. Tesis. I. Título  
CDD 537.622

Fecha de catalogación: 15/06/2012

*... a mis padres, Lidia y Vladimir, y  
mi hermano Alexandr,  
a Román y Oxana  
se dedica...*

## Agradecimientos

Me imagino que ninguna Tesis Doctoral hasta ahora se hizo únicamente por el doctorando. Siempre existe gente alrededor de uno con el apoyo y ayuda de cuales una tesis se convierte en una Tesis. Por fin, puedo expresar mis agradecimientos. No es que no haya agradecido a nadie todavía sino que a esta estancia puedo y quiero mencionar a todos juntos, dado que las circunstancias me permiten hacerlo.

En primer lugar quiero agradecer a las dos personas quienes creyeron en mí...

Fabiana y Quique, gracias!!! Gracias por darme esa oportunidad y aunque me queje de mi mala memoria, eso no se me olvidará nunca!

No puedo dejar de mencionar el buen clima laboral y excelente disposición de gente que me rodeaba. Me quedé impresionado, en serio. Y eso fue muy importante para mí. Hasta, me animaría a decir, fue fundamental durante estos años de trabajo de la Tesis.

Fabiana, ahora quiero agradecerte por la paciencia que tuviste conmigo durante este camino, con, a veces, mis preguntas tontas y mi castellano.

Nolo! Gran Nolo! Sé que a veces no fue fácil trabajar conmigo. Gracias por la paciencia y por estar al lado mío siempre cuando yo lo necesité.

Pedro y Gustavo, para vosotros un agradecimiento especial! Son los mejores!

Claudia, te agradezco de corazón tu disposición de ayudarme siempre!

Quique, sus consultas no tienen precio, muchas gracias!

En los momentos más críticos me pusiste tu hombro, Martín! Es un honor tenerte de Amigo! Hay pocos como vos.

Azucena, gracias por compartir el trabajo que hicimos juntos durante estos años!

Javier y Lorena, Laura y Marcos, Virginia y Flavio, Luis Palacio y Luis Avilés Félix, Gustavo de Moura Gomes, gracias por buena onda!

Si me olvidé de alguien, qué me lo perdone, por favor!

Finalmente, quiero agradecer a mi esposa Oxana por entendimiento de la importancia de esa Tesis para mí, a mis papas y hermano quienes nunca dejaron de creer en mí, a mí querido hijo Román simplemente por estar! Qué le perdones a tu papa por frecuentes y largas ausencias!

Marzo de 2010

## ÍNDICE

<b>RESUMEN .....</b>	<b>7</b>
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>10</b>
<b>CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES .....</b>	<b>13</b>
<b>CAPÍTULO 3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS DE DATOS .....</b>	<b>19</b>
3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X .....	19
3.1.1 <i>Medida experimental</i> .....	19
3.1.2 <i>Análisis de datos</i> .....	20
3.2 ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN DE RAYOS X .....	20
3.2.1 <i>Medida experimental</i> .....	21
3.3 ESPECTROSCOPÍA MÖSSBAUER .....	22
3.3.1 <i>Medida experimental</i> .....	23
3.3.2 <i>Análisis de datos</i> .....	23
3.4 MEDIDAS MAGNÉTICAS .....	24
3.4.1 <i>Medida experimental</i> .....	24
3.4.2 <i>Análisis de datos</i> .....	24
<b>CAPÍTULO 4. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS .....</b>	<b>26</b>
4.1 TÉCNICA DE ALEADO MECÁNICO Y PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS .....	26
4.1.1 <i>Aleado Mecánico</i> .....	26
4.1.2 <i>Molino vibratorio horizontal</i> .....	27
4.1.3 <i>Preparación de las muestras</i> .....	27
4.2 MÉTODO QUÍMICO (VÍA HÚMEDA) .....	28
<b>CAPÍTULO 5. SISTEMA <math>\text{SNO}_2</math> DOPADO CON A-<math>\text{FE}_2\text{O}_3</math> .....</b>	<b>29</b>
PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS .....	29
DIFRACCIÓN DE RAYOS X .....	29
MEDIDAS DE ESPECTROSCOPÍA MÖSSBAUER .....	30
MEDIDAS DE MAGNETIZACIÓN .....	34
<i>Conclusión</i> .....	49
<b>CAPÍTULO 6. TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE <math>\text{SNO}_2</math> DOPADO CON A-<math>\text{FE}_2\text{O}_3</math> .....</b>	<b>51</b>
PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS .....	51
ANÁLISIS ESTRUCTURAL .....	51
ESPECTROSCOPÍA MÖSSBAUER .....	53
MEDIDAS MAGNÉTICAS .....	57
CONCLUSIÓN .....	60

<b>CAPÍTULO 7. <math>\text{SN}_{1-x}\text{FE}_x\text{O}_2</math> PREPARADO POR SÍNTESIS QUÍMICA.....</b>	<b>62</b>
PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	62
DIFRACCIÓN DE RAYOS X .....	62
ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER .....	64
MEDIDAS MAGNÉTICAS.....	66
CONCLUSIÓN.....	70
<b>CAPÍTULO 8. SISTEMA <math>\text{SNO}_2</math> DOPADO CON FEO .....</b>	<b>71</b>
PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	71
DIFRACCIÓN DE RAYOS X .....	71
XAS (XANES+ EXAFS).....	74
ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER .....	77
MEDIDAS MAGNÉTICAS .....	81
<i>Susceptibilidad AC</i> .....	81
<i>Ciclos de histéresis (M vs H)</i> .....	83
CONCLUSIÓN.....	90
<b>CAPÍTULO 9: SISTEMA <math>\text{TIO}_2 + \text{A-Fe}_2\text{O}_3</math> .....</b>	<b>92</b>
PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	92
DIFRACCIÓN DE RAYOS X .....	92
ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER .....	93
MEDIDAS MAGNÉTICAS .....	98
CONCLUSIÓN.....	103
<b>CAPÍTULO 10. CONCLUSIONES (O-SMD).....</b>	<b>105</b>
<b>CAPÍTULO 11. MAGNETÓMETRO BASADO EN EFECTO KERR MAGNETO-ÓPTICO (MEK).....</b>	<b>108</b>
11.1 INTRODUCCIÓN .....	108
11.2 ANTECEDENTES.....	108
EFECTO KERR .....	109
11.3 ORIGEN DEL EFECTO MAGNETO-ÓPTICO .....	111
11.3.1 MOKE .....	111
11.3.2 <i>El tensor de permitividad dieléctrica</i> .....	112
11.4.3 <i>Los elementos de matriz de reflexión (R)</i> .....	116
11.4.4 SMOKE .....	117
11.5 DESARROLLO DEL MAGNETÓMETRO.....	118
11.5.1 <i>Electroimán</i> .....	121
11.6 TRABAJO PREVIO REALIZADO .....	122
11.7 RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	125
11.7.1 <i>Preparación de las muestras</i> .....	126
11.7.2 <i>Las muestras del Grupo 1</i> .....	126
11.7.3 <i>La muestra del Grupo 2</i> .....	128
11.7.4 <i>Las muestras del Grupo 3</i> .....	130
11.7.5 <i>Conclusiones y perspectivas</i> .....	131
<b>APÉNDICE .....</b>	<b>132</b>

REFERENCIAS ..... 134

## Resumen

La búsqueda de semiconductores magnéticos con temperaturas de Curie por encima de temperatura ambiente obtuvo un nuevo impulso en la frontera de los milenios cuando a partir de cálculos teóricos se predijo que tales materiales pueden ser obtenidos usando óxidos semiconductores dopándolos con metales de transición dando origen a nuevo tipo de materiales llamados óxidos semiconductores magnéticos diluidos (O-SMD). La respuesta de la comunidad de física experimental no tardó en llegar y comenzó la búsqueda de métodos de preparación para la obtención de estos materiales. Hoy en día la variedad de métodos de preparación de O-SMD es amplia y abarca la obtención de materiales en todas sus formas como por ejemplo películas delgadas y polvo.

Los objetivos de la primera parte de este trabajo fueron explorar nuevas rutas de preparación de los óxidos semiconductores  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SnO}_2$  dopados con Fe y contribuir a la comprensión de los mecanismos físicos responsables del comportamiento magnético observado. Para ello se efectuó un estudio estructural, magnético e hiperfino de los mismos. La investigación experimental de los arreglos atómicos locales en los O-SMD obtenidos por reacción en estado sólido (molienda mecánica) se efectuó analizando diferentes muestras en distintos estados de aleación (evolución temporal con la molienda mecánica) y estudiando las características de los sistemas obtenidos a partir de diferentes precursores y con distintas concentraciones para el dopante. También se emplearon diferentes atmósferas de preparación y en los tratamientos térmicos posteriores. Además, se investigó el sistema  $\text{Sn(Fe)O}_2$  preparado por síntesis química.

El estudio de la evolución de los sistemas explorados aquí se efectuó mediante espectroscopía de efecto Mössbauer sobre  $^{57}\text{Fe}$  y medidas magnéticas (magnetización en función del campo magnético aplicado, magnetización en función de temperatura y medidas de susceptibilidad-ac). Se complementó la información obtenida mediante técnicas estructurales tales como difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía de absorción de rayos X (XAS: *X-rays absorption spectroscopy*).

En este trabajo se muestra que ha sido posible incorporar Fe en la estructura de los semiconductores (con la estructura de rutilo) por los métodos utilizados. La evolución temporal de  $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  presentó principalmente dos etapas bien diferenciadas. En la primera etapa la mezcla de los precursores muestra que los átomos de hierro no llegan a incorporarse totalmente al semiconductor quedándose parcialmente en la fase de hematita y formándose la fase de hierro bcc para tiempos de molienda inferiores a 2 horas. En la segunda etapa para tiempos de trabajo mecánico más prolongados (a partir de 5 horas) los átomos de hierro se incorporan a la estructura de rutilo no observándose por la técnica de DRX otras fases. La espectroscopía Mössbauer  $^{57}\text{Fe}$  a temperatura ambiente (TA) de esta serie de moliendas revela la ausencia de un orden magnético en los átomos de hierro que se



encuentran en la estructura del  $\text{SnO}_2$ . Un ordenamiento magnético parcial se observó a temperaturas inferiores a temperatura ambiente.

Se realizaron tratamientos térmicos (TT) a la muestra molida durante 2 h en presencia y ausencia de oxígeno para estudiar el rol de vacancias de oxígenos en el comportamiento magnético del material. El TT en ambos casos reveló la segregación de precursores con formación de una fase ternaria tipo espinela que es responsable mayoritariamente del ferromagnetismo observado.

Para las muestras preparadas por la síntesis química por vía húmeda se logró incorporar hasta un 20 % at. de Fe nominal en  $\text{SnO}_2$ . Todas las técnicas aplicadas al análisis de estas muestras muestran que las mismas presentan comportamiento paramagnético a TA y solamente a muy bajas temperaturas se ordenan parcialmente antiferromagnéticamente.

El dopaje de  $\text{SnO}_2$  con hierro en fase wurtzita ( $\text{FeO}$ ) en atmósfera de argón se estudió tanto en función de la concentración del dopante (para tiempos de molienda de 10 hs) como en función del tiempo de trabajo mecánico (para 10 % at. de Fe). Para tiempos cortos de molienda (hasta 2.5 h) en los espectros Mössbauer a TA se observa la fase bcc  $\text{Fe}(\text{Sn})$  mientras que la mayoría de los restantes átomos de hierro se encuentran en estado paramagnético. Para tiempos superiores se observa una interacción magnética muy distribuida (10 % del área espectral) que se atribuye a hierros incorporados a la estructura de rutilo y que presentan un ordenamiento antiferromagnético mientras los demás iones permanecen en estado paramagnético.

El sistema  $\text{TiO}_2$  fue dopado con hierro en la fase hematita y molido en atmósfera de aire en función de la concentración del dopante (durante 12 horas). Los átomos de hierro en la estructura del semiconductor son paramagnéticos a TA ordenándose parcialmente a bajas temperaturas tanto ferro- como antiferromagnéticamente.

Utilizando como precursores O-SMD sintetizados por aleado mecánico o síntesis química, en los cuales se haya logrado la total incorporación de los átomos de Fe a la estructura del óxido, sería interesante producir películas delgadas a fin de comparar las propiedades magnéticas de las mismas con las obtenidas en los precursores en forma de polvo. Como uno de los pasos previos y a fin de tener un método de caracterización magnética eficaz y rápido que nos permita independizarnos de la señal proveniente del sustrato se realizó, dentro del trabajo de la Tesis, la construcción de un magnetómetro basado en el Efecto Kerr (MEK) magneto-óptico.

Este magnetómetro es una poderosa herramienta para el estudio de películas magnéticas delgadas, indispensable en muchos laboratorios modernos de magnetismo. La segunda parte de la Tesis se dedica a la construcción y puesta a punto de un MEK en su diseño básico. Su adecuada funcionalidad se probó comparando ciclos de histéresis

obtenidos con el MEK con otros obtenidos mediante el uso de equipos convencionales (por ejemplo SQUID: *Superconductor Quantum Interference Device* o VSM: *Vibrant Sample Magnetometer*).

## Capítulo 1. Introducción

Durante los últimos años se ha producido, a nivel mundial, una enorme actividad en el desarrollo de materiales que combinen propiedades funcionales eléctricas (carga) y magnéticas (espín), tal es el caso de los llamados semiconductores magnéticos diluidos (SMD)<sup>1</sup>. En estos materiales, semiconductores dopados con metales de transición, el espín de los electrones puede usarse como un grado más de libertad por lo que el desarrollo de semiconductores ferromagnéticos es la clave para el desarrollo de una nueva tecnología basada en la “espintrónica”. Para un uso efectivo de esta nueva tecnología se requiere del desarrollo de semiconductores que exhiban ferromagnetismo a temperatura ambiente. La abundante y reciente literatura muestra que los llamados O-SMD<sup>2</sup> (óxidos de semiconductores magnéticos diluidos) se presentan como buenos candidatos para este tipo de aplicaciones. La evidencia experimental ha mostrado que las propiedades observadas en éstos óxidos dependen fuertemente de las condiciones de síntesis y de la forma del material ya sea en películas o polvos. En la actualidad existe una gran controversia acerca del origen del magnetismo en este tipo de materiales. Se han propuesto diferentes tipos de entidades físicas como responsables del comportamiento ferromagnético observado lo cual pone en evidencia la complejidad de este tema. Tales entidades son, por ejemplo, aglomerados de los mismos dopantes magnéticos, fases magnéticas espurias, defectos magnéticos de diferente naturaleza como defectos puntuales localizados (vacancias aniónicas, vacancias catiónicas, cationes de la matriz semiconductoras con otros estados de oxidación, complejo catión más vacancia aniónica) y defectos extendidos<sup>3,4</sup>. Además, se han propuesto diferentes tipos de interacciones entre las entidades con momento magnético, tales como superintercambio, intercambio doble, e intercambio indirecto a través de portadores localizados o portadores deslocalizados<sup>5,6</sup>. Por lo tanto se requiere de mucho trabajo experimental y teórico para poder entender el verdadero origen del magnetismo en estos materiales. Por ello es necesario entender tanto las causas físicas del magnetismo observado y el papel que juegan en el mismo la presencia de los defectos estructurales, como así también desarrollar las condiciones experimentales para la preparación de estos óxidos.

Los sistemas SnO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> son considerados buenos candidatos (son transparentes y poseen un “gap” de entre 3 - 4 eV) para su potencial uso en espintrónica cuando se los dopa con metales de transición, como por ejemplo Co o Fe. De hecho, uno de los primeros resultados promisorios fue el reporte experimental sobre ferromagnetismo en la matriz de

TiO<sub>2</sub> (en forma de una película fina) dopada con Co<sup>7</sup>. Eso sirvió de gran estímulo para todo el mundo científico y muchos esfuerzos se realizaron y realizan para estudiar O-SMD en forma de películas delgadas. De todas maneras, si el ferromagnetismo observado es una propiedad intrínseca, las mismas propiedades deberían observarse en materiales preparados, por ejemplo en forma de polvo. Para producir polvos controlando las condiciones de síntesis en general se suelen usar métodos químicos o de sol-gel. Mientras el método de aleado mecánico, una poderosa herramienta para producir reacciones en estado sólido, posee pocos antecedentes en cuanto a la fabricación de O-SMD.

Los objetivos perseguidos en la primera parte de este trabajo son (i) explorar condiciones de preparación adecuadas para preparar los O-SMD basados en SnO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> dopado con Fe (por el método de aleado mecánico), (ii) estudiar el comportamiento de éstos óxidos dopados y (iii) contribuir al entendimiento de las causas físicas de las propiedades magnéticas observadas

Los semiconductores SnO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> de fase cristalográfica rutilo, fueron dopados con hierro que se encontraba en la fase hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) o wurzita (FeO). En particular, se realizó un estudio del sistema SnO<sub>2</sub> +  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con una concentración de hierro de 10 % atómico en función del tiempo de molienda. También se estudió la influencia de los tratamientos térmicos realizados en distintas atmósferas (con y sin presencia de oxígeno) sobre las propiedades estructurales y magnéticas de la muestra Sn<sub>0,9</sub>Fe<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub>. Se analizaron además muestras de Sn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ( $0.11 \leq x \leq 0.2$ ) sintetizadas químicamente por vía húmeda. El sistema SnO<sub>2</sub> molido con FeO en atmósfera de argón se estudió tanto en función del tiempo de molienda como en función de la concentración del dopante (hasta un 10 % at. de Fe). Con respecto al sistema Ti<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2</sub> éste fue estudiado en función de la concentración del dopante ( $0.025 \leq x \leq 0.15$ ) para un tiempo de molienda de 12 horas en aire. Para caracterizar las muestras se emplearon las técnicas de Difracción de Rayos-X (DRX) a temperatura ambiente (TA), Espectroscopía de Absorción de Rayos-X (XAS) a TA, Espectroscopía Mössbauer <sup>57</sup>Fe (EM) entre TA y 4.2 K y diversas técnicas magnéticas: susceptibilidad-ac entre 15 y 325 K para distintas frecuencias del campo alterno, ciclos de histéresis a diversas temperaturas, medidas de magnetización en función de la temperatura enfriando con y sin campo magnético aplicado.

La segunda parte de este trabajo consistió en el desarrollo, construcción y puesta en funcionamiento de un magnetómetro basado en el efecto Kerr magneto-óptico. La bibliografía consultada<sup>8,9,10,11,12,13</sup> muestra que los distintos componentes del magnetómetro pueden implementarse a partir de instrumentos estándar de laboratorio (más la construcción de un electroimán adecuado). Todo el conjunto, incluyendo la adquisición de datos y presentación de resultados, se controló (automatizó) por medio de una computadora tipo PC equipada con interfaces también estándares. Esta metodología constituye un enfoque

moderno para el diseño e implementación de experimentos que requirió desarrollar algunos conceptos generales de instrumentación electrónica.

El magnetómetro de efecto Kerr (MEK) se basa en la detección de la rotación experimentada por el plano de polarización de la luz cuando es reflejada por una superficie magnetizada. Esta técnica permite obtener una caracterización magnética del material (hasta la profundidad de penetración de la luz) en forma relativamente fácil y rápida, no es invasiva y es aplicable a un amplio rango de materiales magnéticos, siendo especialmente adecuada para el estudio de películas delgadas.

La determinación de la rotación del plano de polarización se realiza midiendo la atenuación de la intensidad de la luz (previamente polarizada linealmente) reflejada por la muestra y que atraviesa un segundo polarizador (analizador). Dado que los ángulos de rotación son pequeños, por lo tanto las variaciones de intensidad a medir son muy pequeñas, se estudiaron las técnicas necesarias para reducir la influencia de señales indeseadas (en adelante ruido) tanto internas como externas, incluyendo el uso de un “lock in amplifier”. Se analizaron las inestabilidades de los distintos componentes, en particular la del diodo láser utilizado como fuente de luz y la del diodo detector. Se estudiaron también los requerimientos que debe cumplir el sistema de control de corriente para la generación del campo magnético variable y por último los protocolos para la interconexión de instrumentos (IEEE-488 / RS-232).

Los objetivos en referencia a la construcción del magnetómetro basado en el efecto Kerr son:

- Determinar la estabilidad necesaria (resolución) de los diferentes componentes: fuente de luz, detector y generador de campo magnético y realizar su verificación experimental.
- Montaje y puesta a punto del prototipo

## Capítulo 2. Antecedentes

El desarrollo de la llamada espintrónica o magnetoelectrónica se basa en la utilización de las propiedades tanto eléctricas (carga), como magnéticas (espín) del electrón. Un fenómeno ya bien conocido y cuya aplicación ha permitido el desarrollo de dispositivos de almacenamiento de información (memorias) de mayor densidad y velocidad de acceso es el de la magnetorresistencia gigante. Otro ejemplo es la utilización de una corriente de electrones “espín polarizados” para modificar la dirección de magnetización de un electrodo ferromagnético. La estructura de estos dispositivos está basada en capas de material magnéticamente ordenado separadas por capas muy delgadas (1-10 nm) de un material aislante. La integración de estas estructuras con dispositivos semiconductores clásicos (transistores) presenta serias dificultades, en particular, debido a la falta de adaptación eléctrica entre ambos medios (metal y semiconductor). Disponer de este tipo de dispositivos electrónicos (espín polarizados) permitirá desarrollar sistemas de menor tamaño, menor consumo de energía, y más eficientes para ciertos tipos de computación que los dispositivos actuales basados sólo en la carga del electrón

Si bien existen semiconductores tales como calcogenuro de europio<sup>14</sup> y espinelas (ferro y ferrimagnéticas)<sup>15</sup> que poseen propiedades ferromagnéticas, no resultan demasiado útiles desde el punto de vista tecnológico ya que, en general son bastante difíciles de producir y/o tienen temperaturas de Curie bien por debajo de temperatura ambiente y además son poco compatibles con los materiales semiconductores actualmente en uso: Si, AsGa.

Esto ha enfocado la atención hacia los llamados: semiconductores magnéticos diluidos (SMD). La bibliografía muestra que hasta la fecha se han analizado un buen número de diferentes matrices semiconductoras. Los SMD basados en semiconductores II-VI tales como CdTe o ZnSe revelan interacciones antiferromagnéticas entre espines del dopante pero se ha demostrado que resulta difícil crear portadores  $p$  o  $n$  para mediar en las interacciones ferromagnéticas<sup>16,17</sup>. Además, el comportamiento ferromagnético se logró para temperaturas muy bajas ( $T \leq 4$  K) lo que hace a los semiconductores del grupo II-VI no aptos para aplicaciones electrónicas. Los SMD basados en semiconductores del grupo III-V tales como GaAs o InAs parecen un poco más promisorios. Cuando los iones divalentes del metal de transición substituyen a los cationes trivalentes en una matriz III-V, se generan agujeros (portadores tipo  $p$ ) los cuales, se postula, median en el ordenamiento ferromagnético observado en estos sistemas. Las temperaturas de Curie ( $T_C$ ) son generalmente más altas que aquellas de los SMD II-VI (alrededor de 100 K) pero aún demasiado bajas para aplicaciones tecnológicas<sup>17</sup>.

Para convertirse en una tecnología práctica, los semiconductores espintrónicos requieren del desarrollo de semiconductores que exhiban ferromagnetismo a temperatura ambiente. En la búsqueda de propiedades magnéticas más adecuadas para potenciales aplicaciones tecnológicas, cálculos teóricos<sup>18</sup> predijeron que es posible obtener temperaturas de Curie por encima de temperatura ambiente en **óxidos** semiconductores dopados con impurezas magnéticas. La clase más útil de estos semiconductores es aquella donde el espín del dopante magnético, mantiene su alineación bajo la influencia de portadores de espín polarizados, los cuales son introducidos por el dopante magnético ó por algún dopante electrónico secundario. En este sentido se han realizado numerosos trabajos principalmente en películas de S: Co (S=ZnO, TiO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub>)<sup>19,7,20</sup>, preparadas utilizando diversas técnicas tales como RF *sputtering*, ablación láser o sol-gel. Esto ha llevado a una gran diversidad de resultados vinculados con la máxima solubilidad del dopante, las propiedades magnéticas observadas (en algunos casos la aglomeración del dopante da lugar a la formación de fases magnéticas secundarias nanométricas)<sup>21</sup>, la temperatura de Curie y la determinación del momento magnético el cual abarca un amplio rango desde 0.3 hasta 1.7  $\mu_B$ /Co. También se han realizado estudios en estos semiconductores dopados con Mn, aunque la literatura no es muy extensa se ha reportado ausencia de ferromagnetismo para Mn: SnO<sub>2</sub><sup>22</sup>. Aún hoy no se tiene un modelo teórico preciso que explique el origen del magnetismo en estos óxidos. También es necesario encontrar una explicación a las diferencias observadas en los resultados experimentales posiblemente debidas a las diferentes metodologías de preparación de estos óxidos. Se ha reportado que la presencia de vacancias de oxígeno<sup>3</sup> es la responsable de la respuesta magnética mientras que otros autores han mencionado la presencia de fases espurias como responsables del magnetismo<sup>23</sup>. Dentro de los óxidos semiconductores potencialmente útiles para el desarrollo de la magneto-electrónica se pueden mencionar: ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, etc.

En esta tesis enfocaremos nuestro estudio en los óxidos semiconductores SnO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> los cuales presentan una estructura cristalográfica tetragonal (rutilo) y se doparán con el metal de transición Fe.

El dióxido de titanio puede presentarse en tres tipos estructurales diferentes: rutilo, anatasa y brukita, siendo la primera la configuración más estable. En la fase rutilo la estructura es tetragonal (parámetros de celda,  $a = 4.584 \text{ \AA}$  y  $c = 2.953 \text{ \AA}$ ), en anatasa es tetragonal ( $a = 3.784 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.515 \text{ \AA}$ ) y en brukita es ortorrómbico ( $a = 9.191 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.463 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.157 \text{ \AA}$ ). Dentro de las características relevantes del rutilo se puede mencionar que presenta una banda prohibida (gap) de 3.03 eV y es un semiconductor tipo *p*.

El SnO<sub>2</sub> presenta una única fase con estructura rutilo (tetragonal) con parámetros de celda  $a = 4.738 \text{ \AA}$  y  $c = 3.186 \text{ \AA}$ . Debido a las vacancias intrínsecas de oxígeno es

naturalmente un semiconductor tipo  $n$ , tiene una densidad de portadores alta y una banda prohibida de 3.6 eV.

Se describen brevemente a continuación los antecedentes más relevantes para esta tesis de estos óxidos en este tema.

El óxido de  $\text{TiO}_2$  dopado con Fe fue preparado por diversos métodos. Los resultados reportados utilizando el método de aleado mecánico<sup>24,25</sup> son diversos. En aquellos casos donde el material de partida se encontraba en la estructura de anatasa dopado con diferentes porcentajes de  $\alpha$ -Fe (3 y 5 % at.) encuentran que las condiciones de síntesis son relevantes para la obtención del producto final. Mientras que con 5 % at. de Fe no se logra incorporar totalmente la impureza<sup>24</sup> otros autores<sup>25</sup> reportan la incorporación de 3 % at. de Fe en la fase rutilo. En este último trabajo encuentran que por espectroscopía Mössbauer no se observan interacciones magnéticas pero sí se detecta orden ferromagnético en los ciclos de histéresis, los autores postulan que esa diferencia se debe a efectos de relajación espín-red. La ausencia de magnetismo en los espectros Mössbauer y la detección de orden magnético en los ciclos de histéresis también fue observada en el sistema molido  $(\text{Ti}(\text{Fe})\text{O}_2)$ <sup>26</sup>, ahí se concluye que el ferromagnetismo observado es intrínseco del Fe en la matriz de rutilo y no se debe a la presencia de alguna fase de impureza la existencia de la cual se descarta completamente.

Además ha sido reportado<sup>27</sup> que la sustitución de Ti por Fe ( $\text{Ti}^{+4}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ) incrementa la concentración de vacancias de oxígeno. La influencia de la atmósfera de molienda (argón, aire y oxígeno) fue explorada en anatasa  $\text{TiO}_2$  dopada con 3% at. de  $\alpha$ -Fe<sup>25</sup>, concluyéndose que la ausencia de oxígeno durante la molienda lleva a que la muestra tenga una mayor respuesta magnética. Investigando el efecto de vacancias de oxígeno<sup>28</sup> para polvos de  $\text{TiO}_2$  dopado con Fe por el método de sol-gel, los autores observan que el tratamiento térmico en ausencia de oxígeno favorece que la respuesta magnética sea considerablemente mayor comparada con la del mismo procedimiento en atmósfera con presencia de oxígeno.

Otros autores han encontrado que la respuesta magnética proviene de fases espurias y no de los átomos de Fe en  $\text{TiO}_2$ , por ejemplo: para  $\text{TiO}_2$  dopado con hematita (10 % at de Fe), preparado por molienda<sup>29</sup>, el magnetismo se asigna a las interacciones entre las impurezas halladas.

Utilizando el método de plasma para preparación de las muestras de polvo (hasta 16.7 % at. de Fe). *Yamaura et al*<sup>30</sup> encuentran que el dopante a temperatura ambiente (RT) se encuentra en el estado paramagnético y sólo por debajo 20 K empieza ordenarse antiferromagnéticamente. *Balcells et al*<sup>31</sup> obtienen muestras de polvo de  $\text{Ti}_{0.87}\text{Fe}_{0.13}\text{O}_{2-y}$  por el método de vaporización-condensación y observan comportamiento paramagnético a RT



y también para temperaturas bajas, concluyendo que ningún ordenamiento FM existe en rutilo  $\text{TiO}_2$  dopado con Fe obtenido por este método. Para muestras de  $\text{TiO}_2$  (anatasa) dopado con 2.8 y 5.4 % at. de Fe sintetizadas por el método de microemulsión<sup>32</sup> se encuentra comportamiento paramagnético a RT y un ordenamiento antiferromagnético parcial a muy baja temperatura (4K).

*Punnoose et al*<sup>33</sup> reportan sobre el comportamiento ferromagnético observado a TA para muestras en polvo de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  ( $0.005 \leq x \leq 0.05$ ) preparado por métodos químicos. Mientras para el mismo método de preparación el sistema de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$  se comporta paramagnéticamente. El ferromagnetismo se atribuyó a una fracción de iones de hierro en la estructura de  $\text{SnO}_2$  mientras la otra fracción se comporta paramagnéticamente en el semiconductor. Los autores reportan una temperatura de Curie  $T_c = 850$  K para el compuesto  $\text{Sn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_2$ , la cual es una de las más altas reportadas para O-SMD dopados con metales de transición. Ellos suponen que existe una fuerte relación entre la estructura de la celda y las propiedades magnéticas. Además, los autores reportan sobre la influencia de la temperatura durante la síntesis. Muestras preparadas en el intervalo de temperaturas de 350 a 600° C muestran comportamiento ferromagnético a TA (FMTA) mientras que para temperaturas más altas de tratamiento térmico no se observa FMTA.

*Fitzgerald et al*<sup>34</sup> han detectado FMTA en  $\text{SnO}_2$  (cerámica) dopado con Mn, Co y Fe. A pesar de que ellos encuentran impurezas en menores cantidades, atribuyen la magnetización a los metales de transición sustituyendo al átomo de Sn en  $\text{SnO}_2$ .

*Nomura et al*<sup>4</sup> usando el método de sol-gel dopan  $\text{SnO}_2$  con hierro enriquecido (<sup>57</sup>Fe). Los autores creen que el FMTA observado tiene distintos orígenes y una fuerte dependencia con las condiciones de síntesis. Postulan diferentes causas como defectos magnéticos y/o impurezas de hierro u óxido de hierro para explicar el magnetismo observado.

Otro resultado interesante que se observó<sup>4,33</sup> es que el tamaño de cristalita de  $\text{SnO}_2$  dopado decrece cuando el contenido de Fe aumenta. *Xu et al*<sup>35</sup> observaron que la mayoría de los cationes en  $\text{SnO}_2$  nanocristalino restringen el crecimiento de cristalita, mientras unos pocos, especialmente Co, tienen el efecto opuesto, asistiendo al crecimiento.

Se ha reportado<sup>36,37,38</sup> que el límite de solubilidad de Fe en  $\text{SnO}_2$  es de hasta un 10 % at. de Fe con métodos de preparación químicos.

*Sakuma et al*<sup>39</sup> discuten el rol de las vacancias de oxígeno en el origen del FMTA mediante el tratamiento térmico a distintas temperaturas para  $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ . Se observa FMTA sin observar interacción magnética en el espectro Mössbauer, atribuyendo el origen de FMTA a defectos magnéticos y no directamente a los iones de hierro.

Para muestras de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  ( $x \leq 0.10$ ) sintetizados por métodos químicos se observó comportamiento ferromagnético débil a temperatura ambiente<sup>40</sup> además, de comportamientos antiferromagnético y paramagnético. Observándose además

comportamiento *Exchange-bias* como competencia entre interacciones FM y AFM a baja temperatura.

Nanopartículas de SnO<sub>2</sub> dopado con Fe se prepararon utilizando el método de co-precipitación química<sup>41</sup>. Para las muestras con la única fase cristalográfica hallada, rutilo, se observa ordenamiento antiferromagnético de los átomos de hierros en el semiconductor lo cual explican en base al modelo de *bound magnetic polaron*<sup>42</sup>. Este modelo postula que los polarones interactúan vía la interacción estándar de intercambio directo del sistema portador- portador (debido al virtual *hopping* de portador) como a la interacción de intercambio indirecto del sistema portador- ión- portador (debido a las interacciones de los polarones con iones magnéticos en una región intersticial).

Para Sn(Fe)O<sub>2</sub> preparado en forma de una película por deposición de láser pulsado<sup>5</sup> los autores observaron FMTA y propusieron un mecanismo para explicarlo. El mecanismo es de intercambio ferromagnético entre dos iones de Fe<sup>+3</sup> separados entre sí por una vacancia de oxígeno que se forma naturalmente cuando un ión de Fe<sup>+3</sup> substituye a un ión de Sn<sup>+4</sup>. Cuando un electrón es atrapado en la vacancia ocupa una órbita la cual se solapa con las capas *d* de ambos hierros vecinos. El electrón atrapado va a estar en una configuración de espín “down” y los dos hierros vecinos espín “up”. Este acoplamiento directo ferromagnético lo denominaron intercambio de centro-*F*.

Como se puede concluir de lo anteriormente escrito en la actualidad, y en simultáneo con el desarrollo de este trabajo, se han hallado diversos comportamientos magnéticos en los sistemas TiO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub> dopados con metales de transición. Las explicaciones dadas para la observación del magnetismo en estos sistemas son muy diversas y no todas han sido detalladas en los párrafos anteriores. A continuación se dará un breve resumen que abarque todo lo expuesto en la literatura hasta ahora. Dentro de las causas posibles de la observación de FMTA se puede mencionar la heterogeneidad en la distribución del dopante (localización del mismo en zonas de defectos, formación de fases secundarias, aglomeración del dopante), contaminación durante la preparación de las muestras o problemas asociados con los equipos para medir magnetización ya que las señales medidas son muy próximas al límite de sensibilidad de los equipos. Sin embargo hay suficiente evidencia que indica que no todo el comportamiento FM observado se debe a las causas mencionadas anteriormente. Aún queda por dilucidar cuál es la causa del comportamiento ferromagnético, no hay una clara asociación entre la concentración de portadores y el FM, es más en algunos casos parece ser que no es requisito que haya portadores itinerantes para la observación de FM. En la actualidad una nueva hipótesis de trabajo postula que el ferromagnetismo no es debido al espín de los cationes dopantes 3d sino a defectos de cationes<sup>43</sup> o a defectos planares extendidos asociados con la superficie e intercaras en el caso de las películas delgadas o superficies en muestras nanocristalinas<sup>44</sup>.

De lo expuesto hasta aquí se concluye que es aún necesario mucho trabajo para llegar a obtener resultados confiables y reproducibles en estos sistemas. Es claramente evidente el rol que juegan las condiciones de síntesis en estos óxidos dopados como así también la necesidad de utilizar la mayor cantidad posible de técnicas de caracterización de materiales para descartar, en aquellos casos en los que se detecta ferromagnetismo a temperatura ambiente, que no se deba a la formación de fases indeseadas o a aglomeración de los dopantes.

## Capítulo 3. Técnicas experimentales y análisis de datos

En este capítulo se hará una breve descripción de las técnicas experimentales utilizadas en la caracterización y el análisis de las muestras estudiadas.

### 3.1 Difracción de Rayos X

Esta técnica permite identificar las diferentes fases cristalográficas en las que se encuentran los compuestos presentes en una muestra. El mecanismo consiste en hacer incidir sobre la muestra un haz de rayos X. El haz dispersado por las componentes cristalinas (estructura periódica) generará un patrón de difracción característico de esa estructura. Para que esto ocurra la longitud de onda de la radiación utilizada debe ser del orden de la distancia entre planos atómicos (1 a 100 angstroms) en los sólidos cristalinos. Este patrón de difracción está definido por la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (3.1)$$

donde  $d$  es la distancia entre planos atómicos similares,  $\theta$  es el ángulo de difracción,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente y  $n$  es un número entero. El diagrama de difracción obtenido es un registro de la intensidad del rayo X dispersado como función del ángulo.

En el caso de una muestra en polvo se tiene un número grande de cristales los cuales presentan orientaciones completamente al azar. Entonces para cada conjunto de planos con espaciado  $d(hkl)$  habrá una fracción de cristales orientados de modo tal que sus planos  $hkl$  formen el ángulo  $\theta$  correcto con el rayo incidente para permitir una reflexión de Bragg.

#### 3.1.1 Medida experimental

Los difractogramas fueron realizados en el Laboratorio Nacional de Difracción (LANADI) de la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP. Se utilizó un difractómetro Philips *Expert Pro* con geometría Bragg-Brentano en modo de colección de datos por paso, con un ánodo de Cu ( $\lambda_{\text{prom}} = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Las medidas se realizaron a temperatura ambiente en el rango de  $20^\circ$ - $100^\circ$ , con un paso de  $0.02^\circ$ . Para identificar las fases se utilizó la Base de datos de DRX<sup>45</sup>.

### 3.1.2 Análisis de datos

El análisis de los difractogramas fue llevado a cabo empleando el programa MAUD<sup>46</sup> que usa un método de refinamiento Rietveld del difractograma a partir de la simulación de las fases presentes en los mismos. Con este refinamiento se obtiene información del porcentaje de las distintas fases presentes, siendo también posible estimar los parámetros de red de cada fase para contemplar posibles distorsiones en la red cristalográfica y también estimar el tamaño de cristalita.

### 3.2 Espectroscopía de Absorción de Rayos X

Cuando un rayo X viaja a través de la materia hay una pérdida de intensidad vía la interacción con el material. La intensidad transmitida  $I$  es proporcional a la intensidad original  $I_0$ , al espesor del material  $x$  y al coeficiente de absorción  $\mu$ <sup>47</sup>:

$$I/I_0 = \exp(-\mu x) \quad (3.2)$$

Cuando la energía del rayo X coincide con la energía de enlace de algún nivel electrónico de carozo del átomo sonda en el material se observa un abrupto incremento en el coeficiente de absorción (con emisión de un fotoelectrón). La energía a la cual esto ocurre es conocida como energía de absorción.

La medida experimental consiste en hacer incidir sobre el material un haz monocromático de frecuencia (energía) variable y determinar las energías de absorción. Las energías absorbidas corresponderán a las de los distintos niveles electrónicos del átomo en cuestión. Para átomos aislados el coeficiente de absorción decrece monótonamente en función de la energía más allá del borde. Sin embargo, para átomos inmersos en una fase condensada la variación del coeficiente de absorción con la energía por encima del borde de absorción muestra una estructura fina llamada EXAFS. Si el átomo absorbente tiene átomos vecinos, los fotoelectrones salientes (como resultado de la absorción del rayo X) del átomo serán dispersados por los átomos vecinos y producirán una onda entrante. El estado final será la suma de todas las ondas salientes y entrantes, una de cada átomo vecino. La interferencia entre las ondas salientes y entrantes es lo que da lugar a la variación de  $\mu$  en función de la energía conocida como señal EXAFS (Fig.3.1).

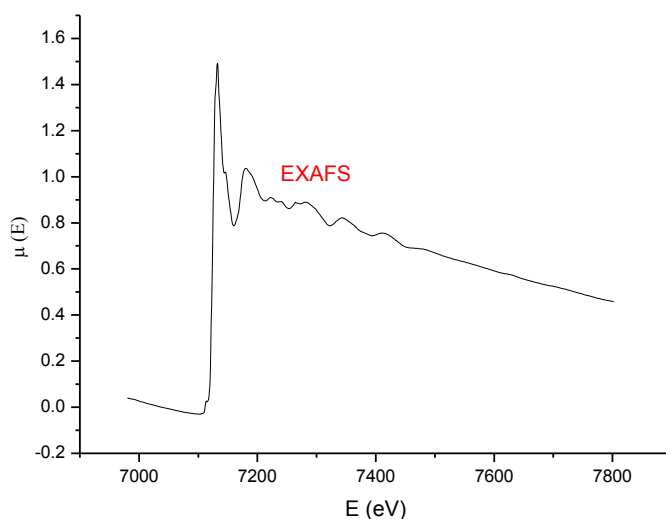


Figura 3.1: Espectro XAS de hematita: la señal EXAFS queda por encima de la energía de umbral de absorción.

### 3.2.1 Medida experimental

Las medidas XAS (*X-rays Absorption Spectroscopy*) fueron realizadas en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) en Campinas, Brasil. Se trabajó en la línea XAFS1 en donde se realizó el estudio del espectro de absorción en el borde *K* del Fe (7112 eV) a temperatura ambiente. Los espectros fueron adquiridos en la configuración de transmisión. La corriente nominal con la que se trabajó fue de 200mA y se realizaron de 2 a 3 barridos por muestra, los cuales fueron promediados posteriormente. Para el análisis de los espectros fue, primeramente, necesario separar las dos partes de la señal. La señal de XAS consiste en dos partes: XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) y EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*). La parte XANES brinda información sobre el estado de oxidación, en este caso, del átomo de hierro. La parte EXAFS contiene información sobre el número de coordinación de los primeros vecinos, sus distancias y qué tipo de átomos son. La señal EXAFS es el comportamiento ondulatorio del fotoelectrón creado en el proceso de absorción. Por lo tanto es común convertir la energía del rayo X a *k*, el número de onda del fotoelectrón, que tiene dimensiones de 1/distancia. La cantidad primordial para EXAFS es  $\chi(k)$ , las oscilaciones, como función del número de onda del fotoelectrón. Las oscilaciones de cada espectro fueron analizadas haciendo la transformada de Fourier (TF) de las mismas. Luego se hizo uso del paquete de programas IFFEFIT 8.0<sup>48</sup> para ajustar las TF y obtener información del número de coordinación y de las distancias interatómicas.

### **3.3 Espectroscopía Mössbauer**

La espectroscopía Mössbauer<sup>49</sup> es una técnica basada en la emisión resonante de rayos  $\gamma$  por una fuente radiactiva los cuales son absorbidos resonantemente por una muestra que contiene el mismo tipo de átomos que la fuente. La espectroscopía Mössbauer permite observar las interacciones magnéticas y eléctricas del núcleo con su entorno y determinar así propiedades magnéticas, electrónicas y cristalográficas del sólido que contenga la sonda Mössbauer. También permite caracterizar los sitios ocupados por las sondas del isótopo resonante, detectar y cuantificar el contenido de diferentes compuestos, estudiar soluciones sólidas cristalinas, materiales amorfos, etc., con la única condición de que haya una cantidad suficiente del isótopo Mössbauer en esas fases.

Experimentalmente se utiliza una fuente cristalina conteniendo el isótopo radiactivo adecuado para obtener la radiación Mössbauer deseada (en nuestro caso  $^{57}\text{Co}$ ). La fuente radiactiva es movida, con respecto a la muestra con una onda de velocidad controlada de manera de producir pequeñas variaciones en la energía del fotón emitido ( $1$  en  $10^{13}$ ). Esta variación de energía lleva a coincidir las líneas de absorción y de emisión del rayo  $\gamma$  produciéndose una absorción resonante. En el modo de transmisión la muestra se ubica entre la fuente y el detector que permite determinar la absorción en función de la energía (velocidad).

Cuando el isótopo Mössbauer está inmerso en el sólido, su núcleo interactuará con campos magnéticos y eléctricos produciéndose la perturbación de los niveles de energía nucleares. Las interacciones son llamadas interacciones hiperfinas nucleares. Estas perturbaciones pueden correr los niveles de energía nucleares (interacción monopolar eléctrica) y también producir el desdoblamiento de los niveles nucleares (interacción cuadrupolar eléctrica e interacción dipolar magnética).

Los parámetros hiperfinos que podremos determinar empleando la espectroscopía Mössbauer son los siguientes:

✓ **Corrimiento isomérico**

Este corrimiento se debe a cambios en la densidad de los electrones  $s$  de los núcleos entre la fuente y el absorbente debidos a diferencias en la configuración electrónica, estructura, temperatura, presión, etc, entre ambos.

✓ **Desdoblamiento cuadrupolar**

La interacción cuadrupolar eléctrica sólo ocurre si hay momento magnético cuadrupolar nuclear y gradiente de campo eléctrico (GCE) no nulo en el núcleo. Si la

distribución de carga es esféricamente simétrica (los electrones y carga de la red están arreglados en simetría cúbica) el desdoblamiento cuadrupolar nuclear es cero.

#### ✓ **Interacción hiperfina magnética**

Esta interacción es debida a la interacción del momento magnético nuclear  $\mu$  con el campo magnético en el núcleo. Este campo magnético puede ser producido por la red cristalina, vía interacciones de intercambio, o bien por un campo externo aplicado. El desdoblamiento magnético hiperfino permite determinar el campo magnético efectivo que actúa sobre el núcleo. Esta propiedad permite distinguir sustancias que se encuentran en un régimen paramagnético de aquellas que se encuentran en un estado magnético ordenado, pudiéndose medir las temperaturas de ordenamiento del sistema y la variación del campo hiperfino con la temperatura. Puesto que el efecto Mössbauer es producto de sumar contribuciones individuales de cada átomo, es posible, aún en ferromagnetos, observar la magnetización de cada subred lo cual no se podría hacer con técnicas macroscópicas, cuyos resultados son el promedio de una propiedad extendida a toda la muestra.

### **3.3.1 Medida experimental**

Los espectros Mössbauer se adquirieron utilizando la geometría de transmisión para todas las muestras estudiadas en este trabajo. Todas las medidas a temperatura ambiente (TA) se realizaron en nuestro laboratorio del Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Exactas, UNLP. Todas las medidas hechas a temperaturas inferiores a TA se realizaron en el Laboratorio de Mössbauer, del Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Río de Janeiro. Se utilizó en todos los casos una fuente de  $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$  de una intensidad de 5 mCi, y los espectros fueron adquiridos en espectrómetros convencionales de aceleración constante. La calibración en velocidades fue realizada con una lámina de  $\alpha\text{-Fe}$  de 12  $\mu\text{m}$  de espesor. Los corrimientos isoméricos reportados están referidos al  $\alpha\text{-Fe}$ .

### **3.3.2 Análisis de datos**

Los programas utilizados para trabajar con los espectros Mössbauer fueron creados en nuestro Laboratorio. Para el análisis de los espectros Mössbauer, se utilizó un perfil de línea Lorentziano o Voigtiano (convolución de un perfil de línea Gaussiano y un perfil Lorentziano) dependiendo de la diversidad de entornos presentados por el átomo sonda.



## 3.4 Medidas Magnéticas

### 3.4.1 Medida experimental

Las medidas magnéticas que se presentan en esta tesis son de tres tipos, a saber: medidas de susceptibilidad-ac, medidas de la magnetización en función de la temperatura y medidas de la magnetización en función del campo magnético aplicado. Las medidas de susceptibilidad-ac fueron realizadas en un susceptómetro *LakeShore 7130*, FCE, UNLP. Las condiciones experimentales en las que se realizaron las medidas fueron las siguientes; se midió la variación de la susceptibilidad en función de la temperatura en el rango de 15 a 320 K, con una amplitud del campo magnético alterno 1 Oe a una frecuencia de 825 Hz. La temperatura se hizo variar linealmente con una velocidad de 4 K/min y los datos fueron tomados cada 2 K. Se realizaron también medidas haciendo barridos en frecuencia en un rango de 5 Hz a 9 kHz.

Las restantes medidas magnéticas se realizaron en el sistema de medición de propiedades magnéticas (*Magnetic Properties Measurement System*) y el sistema de medición de propiedades físicas (*Physical Properties Measurement System*) pertenecientes a las Red Nacional de Magnetismo (RN3M), los cuales se encuentran en el Laboratorio de Bajas Temperaturas en la Facultad de Ciencias Exactas y en el Laboratorio de Sólidos Amorfos de la Facultad de Ingeniería respectivamente, ambos pertenecientes a la Universidad Nacional de Buenos Aires.

### 3.4.2 Análisis de datos

Para el análisis de los ciclos de la magnetización en función del campo magnético aplicado ( $M$  vs  $H$ ) se utilizaron diferentes modelos que dan cuenta de los diferentes comportamientos magnéticos observados.

Para la simulación de una componente ferromagnética (FM) se utilizó la siguiente función<sup>50</sup>:

$$M = \frac{2M_s}{\pi} \tan^{-1} \left\{ \left[ \frac{H \pm H_c}{H_c} \right] \tan[\pi S / 2] \right\} \quad (3.3)$$

donde  $M_s$  es el valor de saturación de magnetización,  $H_c$  es el valor del campo coercitivo,  $S$  es el valor de cuadratura del ciclo definido como el cociente de la magnetización remanente a la magnetización de saturación,  $H$  es el valor del campo magnético externo aplicado.

Para la simulación de una componente superparamagnética (SPM) se utilizó la función de Langevin<sup>51</sup>:

$$M = n\mu \left( \coth \left[ \frac{\mu H}{T k_B} \right] - \frac{T k_B}{\mu H} \right) \quad (3.4)$$

donde  $\mu$  es el momento magnético en la dirección del campo,  $n$  es el número de momentos magnéticos por unidad de volumen,  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura y  $H$  es el valor del campo magnético externo aplicado.

La contribución paramagnética (PM) fue simulada mediante la función:

$$M = \chi_p H \quad (3.5)$$

donde  $\chi_p$  es la susceptibilidad de la componente paramagnética.

A bajas temperaturas (5-10 K) la respuesta PM se simuló con la función de Brillouin<sup>52</sup>:

$$M = M_0 \left\{ \left( \frac{2J+1}{2J} \right) \coth \left[ \frac{(2J+1)}{2J} y \right] - \left( \frac{1}{2J} \right) \coth \frac{y}{2J} \right\} \quad (3.6)$$

donde  $y = g\mu_B JH/k_B T$ ,  $M_0 = n\mu$  es la saturación de magnetización,  $g \approx 2$  es el factor giroscópico,  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr,  $J$  es el momento magnético angular total y  $k_B$  es la constante de Boltzmann.

### Curvas de ZFC-FC

Una manera de conocer la respuesta magnética de la muestra es enfriarla sin campo magnético hasta una temperatura muy baja, para entonces aplicar un campo e ir midiendo la magnetización mientras la temperatura de la muestra se aumenta. Esta curva es llamada de enfriado sin campo magnético aplicado (*zero field cooling*, ZFC). La curva de enfriamiento con campo (*field cooling*, FC) se obtiene enfriando la muestra con un pequeño campo aplicado y midiendo durante el calentamiento (todas las curvas de ZFC-FC presentadas en esa tesis fueron tomadas con un campo magnético aplicado de 20 Oe).

### Termomagnetometría

Para la realización de las medidas termomagnéticas se utilizó un termogravímetro al cual se le adicionó un imán de aproximadamente 50 Oe para estudiar la respuesta de la muestra con la temperatura. Las medidas fueron realizadas utilizando un equipo TGA-50, *Shimadzu* convenientemente adaptado para tal fin.

## Capítulo 4. Preparación de las muestras

Para la preparación de las muestras utilizadas en el desarrollo de esta tesis se utilizaron dos métodos: el método de aleación mecánica y el método de síntesis químico por vía húmeda.

### *4.1 Técnica de aleado mecánico y preparación de las muestras*

#### **4.1.1 Aleado Mecánico**

La aleación mecánica<sup>53</sup> es una técnica que se utiliza para la síntesis de materiales compuestos. Se efectúa en un molino de bolas. El mecanismo responsable de la formación de nuevas aleaciones durante el proceso de aleado mecánico es la difusión. El proceso de difusión en aleado mecánico, a diferencia del proceso de difusión inducido térmicamente, es controlado no solamente por la energía térmica sino también por la mecánica. Durante el proceso de aleado, se crean gran cantidad de defectos debido a la gran deformación plástica. Estos defectos, por ejemplo vacancias, favorecen el incremento en la difusividad.

La disipación de energía cinética de las bolas por fricción y deformación plástica de las partículas aumenta la temperatura favoreciendo la difusión y llevando a un equilibrio de las concentraciones alcanzándose alta homogenización de aleación.

Hay muchos factores que influyen el proceso de molienda de bolas altamente energéticas. Estos factores incluyen número y tamaño de bolas, densidad del material de bolas, características y propiedades del polvo y el cociente de volumen y de peso de bola/polvo. Los impactos entre bolas y bolas y contenedor en los cuales entre ellos queda atrapado polvo del material a alear causan deformaciones plásticas, fracturas y soldaduras frías de las partículas de polvo, llevando al material a formar nuevas fases.

El aleado mecánico puede ser utilizado para sintetizar una gran variedad de materiales incluyendo cerámicos, intermetálicos y compuestos que sean amorfos o/y cristalinos, incluyendo estructuras nanocristalinas, pudiéndose alcanzar la formación de cristalitas del tamaño de hasta 7-10 nm.

En nuestro caso se ha utilizado un molino vibratorio horizontal. En este molino se colocan dos contenedores en posición horizontal colocándose en su interior una bola del mismo material que el contenedor. Los materiales a alear se colocan junto con la bola

dentro del cilindro de molienda el que es sometido a un movimiento oscilatorio de amplitud aproximadamente constante y frecuencia variable.

#### 4.1.2 Molino vibratorio horizontal

En este trabajo se usó un molino vibratorio MM2 Retsch que consta de dos brazos los cuales se mueven en forma horizontal a una frecuencia (30-32 Hz en nuestro caso). En cada brazo se ajusta un cilindro (Fig.4.1) de 10 cm<sup>3</sup> que contiene el material a tratar junto con una bola de 7 g y 9 mm de diámetro. El material de los cilindros y de las bolas es acero al cromo (11.5% de Cr para el cilindro y 13% para las bolas). La energía está esencialmente gobernada por el golpe y la fricción de las bolas recubiertas de polvo contra las paredes del contenedor y depende del cociente entre la masa de la bola y la masa de polvo (relación de masas) y de la frecuencia de la oscilación.



Figura 4.1: Fotografía del molino vibratorio horizontal, similar al empleado para la preparación de las muestras de esta tesis (izq.). Cilindros y bola usados en el proceso de molienda (der.).

#### 4.1.3 Preparación de las muestras

Los precursores utilizados durante este trabajo son materiales comerciales en forma de polvo, a saber:  $\alpha$ - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematita) (“Alfa”, 99.9% de pureza); TiO<sub>2</sub> (rutilo) (“Anedra”, 99.9% de pureza); SnO<sub>2</sub> (rutilo) (“Merck”: 99.9% de pureza) y FeO (wurtzita): (“Aldrich”: 99.9% de pureza).

Las muestras de  $Ti_{(1-x)}Fe_xO_{(2-y)}$  y  $Sn_{(1-x)}Fe_xO_{(2-y)}$  fueron preparadas pesando en una balanza analítica un peso total de 250 mg por preparación. Una vez pesados, en las proporciones adecuadas, se procedió a colocar los precursores junto con una bola de acero de 9 mm de diámetro en el cilindro de acero de  $10\text{ cm}^3$ , con una relación masa de esfera a masa de muestra de 28:1. Para las moliendas en atmósfera de argón el procedimiento para cerrar los cilindros en la atmósfera adecuada se realizó en una campana de atmósfera controlada. El monóxido de hierro FeO utilizado en las moliendas en atmósfera de Argón se mantenía siempre dentro de la campana (argón) para evitar su contacto con el oxígeno y de esta manera evitar su oxidación. Una vez cerrado el cilindro se colocaba en el molino, el cual funcionó a una frecuencia de 30 o 32 Hz (dependiendo del sistema). El material molido era retirado del contenedor con herramientas plásticas para evitar su contaminación con hierro, esta contaminación puede alterar sensiblemente la caracterización magnética de las muestras.

#### ***4.2 Método químico (vía húmeda)***

La preparación de las muestras estuvo a cargo de la Dra. S. Jacobo en el laboratorio Lafmacel en la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Buenos Aires. La metodología empleada fue la siguiente: se utilizó estaño metálico en polvo, que se disolvió con HCl concentrado para análisis en caliente. Después se le agregó a la solución obtenida la masa necesaria de  $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$ , disuelto en un pequeño volumen de HCl concentrado. A continuación, se neutralizó la solución con  $NH_3$  concentrado y se llevó a un pH final de 8, ajustando de ser necesario con HCl o con  $NH_3$ . Esta solución de  $SnCl_2$ ,  $SnCl_4$  y  $FeCl_3$  en HCl se llevó para evaporar el agua y parte de las sales de amonio mediante calentamiento alrededor de  $85\text{ }^\circ\text{C}$  y 190 Torr, obteniéndose un residuo sólido de color pardo claro que se trituró en un mortero. Finalmente, se realizó el tratamiento térmico final en el horno durante 1 hora a la temperatura de  $800\text{ }^\circ\text{C}$ .

## Capítulo 5. Sistema SnO<sub>2</sub> dopado con α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### Preparación de las muestras

Para la preparación de las muestras se usaron materiales comerciales: SnO<sub>2</sub> (rutilo) con un tamaño de cristalita de 80 nm y α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematita) con tamaño de cristalita de 250 nm. Las masas de ambos precursores se calcularon de tal manera para que la concentración de Fe en la mezcla fuera 10 % atómico. Es decir la fórmula unidad para el sistema es Sn<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>. A fin de caracterizar la evolución del proceso de aleado mecánico con el tiempo de molienda los materiales fueron tratados mecánicamente 0.25, 0.5, 1, 1.5, 2, 5, 10 y 15 horas en atmósfera de aire. Para cada tiempo de molido fue preparada una nueva muestra.

### Difracción de rayos X

Todas las muestras se caracterizaron estructuralmente mediante Difracción de Rayos X (DRX). Los difractogramas<sup>54</sup> se presentan en la figura. 5.1. Por razones de similitud no se muestran todos los difractogramas.

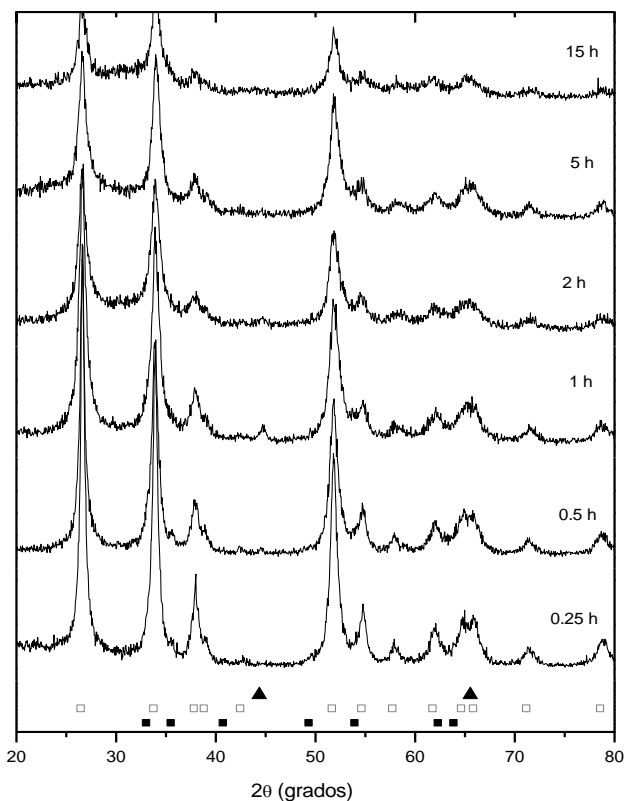


Figura 5.1: DRX de las muestras molidas durante 0.25, 0.5, 1, 2, 5 y 15 horas. Las posiciones de los picos de difracción de las fases rutilo-SnO<sub>2</sub>(□), bcc-Fe (▲) y α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (■) se muestran en la parte inferior de la figura.

Para todos los tiempos de molienda la fase principal fue rutilo-SnO<sub>2</sub>. Para tiempos cortos de molienda (0.25 y 0.5 h) se observan además picos correspondientes a la fase hematita. A medida que la reacción avanza, se observa el pico principal de la estructura bcc de Fe ( $2\theta = 44.8^\circ$ ) haciéndose más intenso para 1 h de molienda mientras que los picos de hematita prácticamente desaparecen. En el difractograma de la muestra molida durante 5 horas y para tiempos superiores no se observa ninguna reflexión que no sea proveniente de la fase rutilo-SnO<sub>2</sub> indicando que se logró para estos tiempos de molienda incorporar los átomos de hierro en la estructura de rutilo. Después de 0.25 h de molienda se observa una reducción drástica del tamaño de cristalita siendo el nuevo tamaño de 21nm. Para un tiempo de molienda de 2 h el tamaño de cristalita disminuye llegando a 7 nm, no se detecta una reducción de tamaño para tiempos de molienda superiores. Este hecho indica que se ha llegado a un estado estacionario en el cual no se ven favorecidos ninguno de los procesos de adhesión o fractura responsables de la reacción en estado sólido característicos del método de preparación de las muestras. Se estimaron los parámetros de celda de la fase rutilo, observándose una leve contracción ( $a = 4.706_3 \text{ \AA}$  y  $c = 3.185_7 \text{ \AA}$ ,  $V=70.5_3 \text{ \AA}^3$ ) de los parámetros comparados con los de rutilo puro ( $a = 4.738$  y  $c = 3.187 \text{ \AA}$ ,  $V=71.54 \text{ \AA}^3$ ). La contracción de la celda unidad puede deberse a que dado que un Fe<sup>+3</sup> tiene un radio iónico levemente menor que el de Sn<sup>+4</sup> al reemplazar un átomo de Sn por uno de Fe en la red de SnO<sub>2</sub>, causa un cambio en los parámetros de red que a su vez lleva al cambio de volumen de la misma. Otra posible causa de la contracción de volumen podría ser la generación de vacancias de oxígeno necesaria para mantener el balance de carga en el sistema, este desbalance se produce al reemplazar un Sn<sup>+4</sup> por un Fe<sup>+3</sup> en la estructura.

### ***Medidas de espectroscopía Mössbauer***

Los espectros obtenidos a temperatura ambiente fueron tomados en dos rangos de velocidades: [-3mm/s, 3mm/s] y [-12mm/s, 12mm/s]. Para las muestras molidas 0.25, 0.5, 1, 1.5 y 2h se observó la coexistencia de interacciones hiperfinas dipolares magnéticas y cuadrupolares eléctricas. En la Figura 5.2 se muestran los espectros correspondientes en el intervalo de [-12mm/s, 12mm/s].

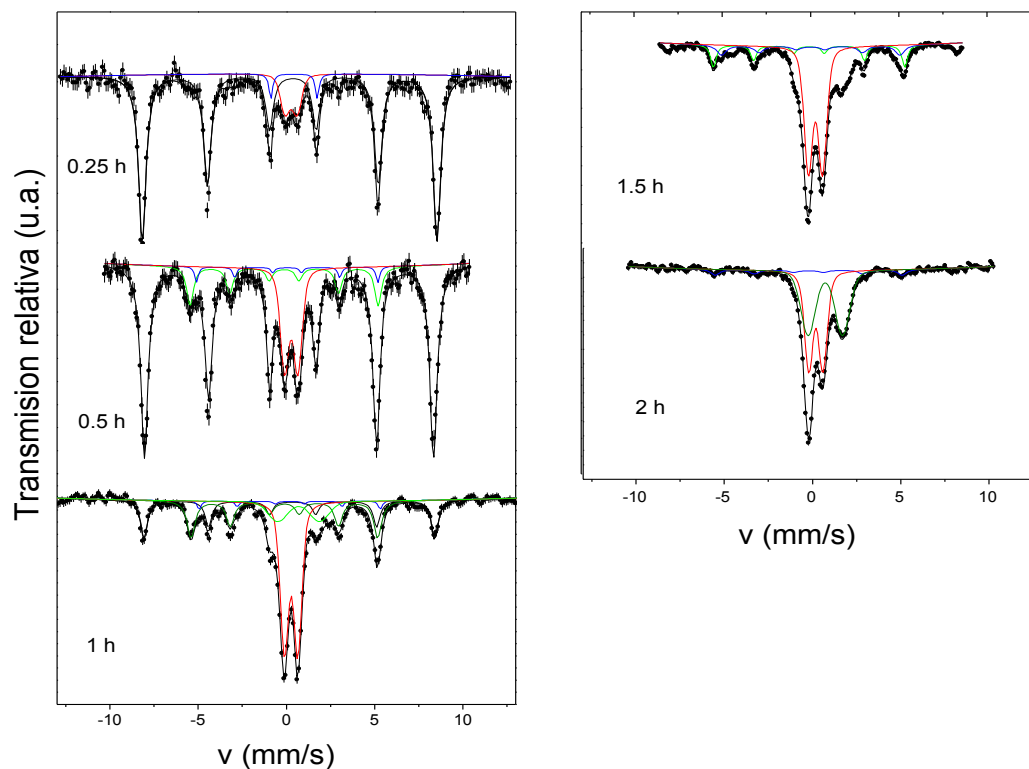


Figura 5.2: Espectros Mössbauer de las muestras correspondientes a los siguientes tiempos de molienda: 0.25 h, 0.5 h, 1 h, 1.5 h y 2 h en el rango las velocidades entre -12 mm/s y 12 mm/s.

Las muestras molidas 5, 10 y 15 h no revelaron ninguna interacción magnética, únicamente interacciones cuadrupolares. Los resultados de los ajustes de todos los espectros se listan en las Tabla 5.1 (interacciones magnéticas) y Tabla 5.2 (interacciones cuadrupolares).

Tabla 5.1: Parámetros Mössbauer correspondientes a los ajustes de las muestras.  $t_m$ : tiempo de molienda (h),  $B$ : campo magnético hiperfino (T),  $\delta$ : corrimiento isomérico (mm/s),  $P$ : área (%). Los valores de los parámetros ajustados correspondientes a la fase hematita llevan subíndice 1.

$t_m$	$B_1$	$\delta_1$	$P_1$	$B_2$	$\delta_2$	$P_2$	$B_3$	$\delta_3$	$P_3$
<b>0.25</b>	51.9 <sub>3</sub>	0.37 <sub>1</sub>	72 <sub>2</sub>	33.8 <sub>7</sub>	-0.16 <sub>1</sub>	4 <sub>1</sub>	32.4 <sub>4</sub>	-0.05 <sub>5</sub>	2 <sub>1</sub>
<b>0.5</b>	50.9 <sub>3</sub>	0.35 <sub>1</sub>	55 <sub>2</sub>	33.1 <sub>2</sub>	-0.03 <sub>3</sub>	10 <sub>2</sub>	31.9 <sub>3</sub>	0.14 <sub>4</sub>	2 <sub>1</sub>
<b>1</b>	51.2 <sub>1</sub>	0.36 <sub>1</sub>	14 <sub>1</sub>	32.9 <sub>1</sub>	-0.02 <sub>1</sub>	16 <sub>1</sub>	31.9 <sub>2</sub>	0.28 <sub>3</sub>	2 <sub>1</sub>
<b>1.5</b>	50.8 <sub>2</sub>	0.33 <sub>6</sub>	5 <sub>1</sub>	33.7 <sub>1</sub>	0.01 <sub>1</sub>	8 <sub>1</sub>	31.4 <sub>3</sub>	0.11 <sub>2</sub>	6 <sub>1</sub>
<b>2</b>	-	-	-	33.0 <sub>3</sub>	-0.1 <sub>4</sub>	4 <sub>1</sub>	-	-	-



Para poder reproducir las contribuciones magnéticas observadas en los espectros se propusieron tres sextetes, uno de los cuales presenta parámetros similares a los de hematita ( $B_{hp} = 51.7 \text{ T}$ ,  $\delta = 0.37 \text{ mm/s}$ ,  $\varepsilon = -0.19 \text{ mm/s}$ )<sup>55</sup>. Los dos sitios restantes se pueden identificar como pertenecientes a Fe con diferente número de primeros vecinos Sn en la fase  $\alpha\text{-Fe(Sn)}$ <sup>53</sup>. Las interacciones magnéticas se ajustaron con sitios tomando el ancho de línea (perfil Lorentziano) en  $0.25 \text{ mm/s}$  y dejándolo fijo durante los ajustes. En el espectro de la muestra molida  $0.25 \text{ h}$  el sextete correspondiente a la hematita es la componente dominante en el espectro con un área espectral de aproximadamente  $72\%$ . Es decir, después de  $0.25 \text{ h}$  de molido el Fe está mayormente en el precursor (hematita). Aún después de tan solo  $0.25 \text{ h}$  de molienda aparecen interacciones magnéticas correspondientes a hierro en la fase bcc (hierro metálico) que fueron reproducidas con dos sextetes. Estos sitios representan diferentes entornos alrededor del átomo de Fe. Los parámetros hiperfinos correspondientes a distintos sitios de Fe en  $\alpha\text{-Fe(Sn)}$  llevan subíndices 2 y 3 en la Tabla 5.1. El campo hiperfino en los núcleos de los átomos de hierro metálico es de  $33 \text{ T}$ . Este valor se verá afectado cuando uno de los primeros vecinos del átomo de hierro en la estructura bcc cambie. En este caso se puede observar que el valor del campo hiperfino disminuye (ver Tabla 5.1). También se ve que el valor de  $\delta_3$  toma valores positivos, un indicio de que la densidad de electrones  $s$  en el núcleo de hierro ha cambiado. El porcentaje de las contribuciones 2 y 3 para  $0.25 \text{ h}$  de molienda es  $6\%$ . A medida que el tiempo de molienda aumenta, el contenido de hematita decrece. De la Tabla 5.1 se aprecia que para  $2 \text{ h}$  de molienda ya no se observa presencia alguna de hematita. A su vez la contribución de hierro metálico se hace más significativa cuando la reacción avanza, llega a su valor máximo para el tiempo de molienda de  $1 \text{ hora}$  y luego comienza a disminuir (Fig. 5.3). Para tiempos de molienda superiores a  $2 \text{ h}$  no hay ningún indicio de interacciones magnéticas.

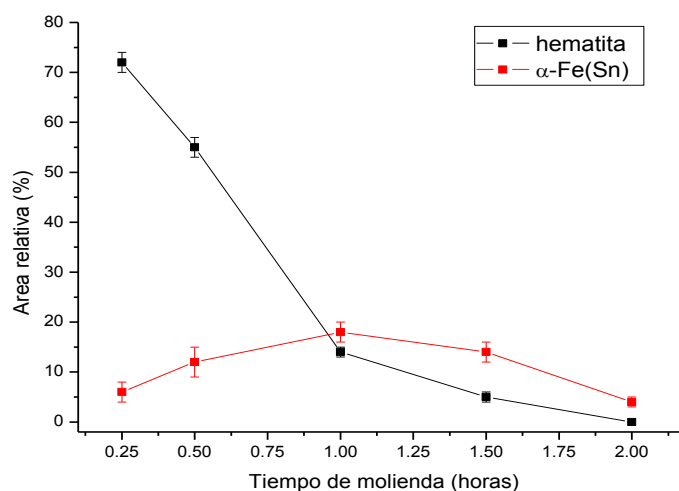


Figura 5.3: Evolución del porcentaje de interacciones magnéticas con el tiempo de molienda a TA.

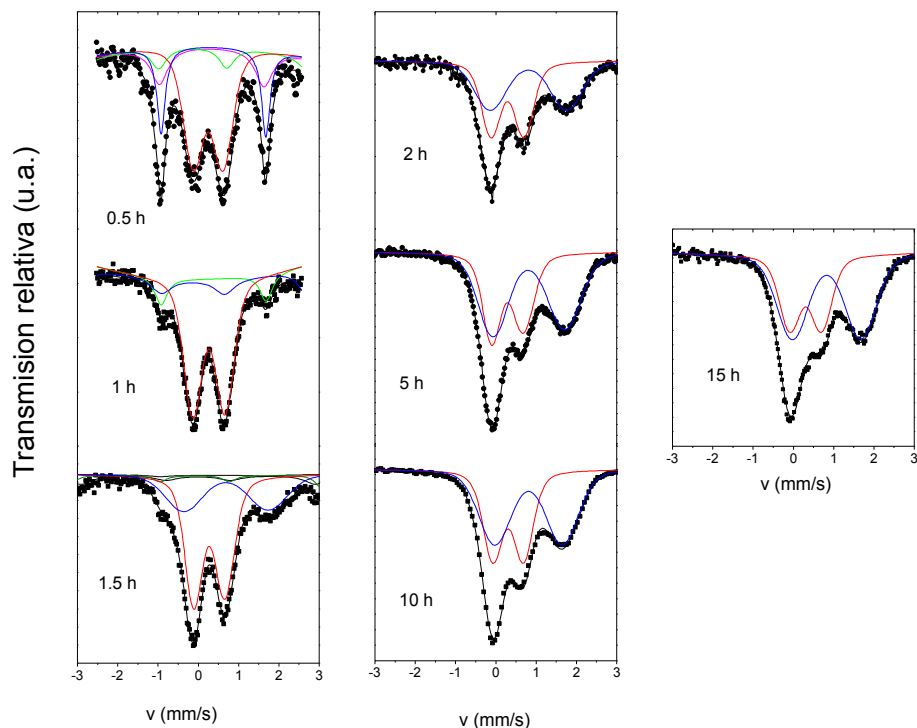


Figura 5.4: Espectros Mössbauer de las muestras molidas durante 0.5, 1, 1.5, 2, 5, 10 y 15 h tomados en el rango de velocidades de  $[-3\text{mm/s}, 3\text{mm/s}]$ .

Para poder observar más en detalle la parte central de los espectros, se realizaron medidas en un rango de velocidades más estrecho,  $\pm 3$  mm/s (Fig. 5.4). Los espectros fueron reproducidos usando las contribuciones magnéticas anteriormente mencionadas (en aquellos casos en que era necesario) y dos interacciones paramagnéticas distribuidas. Los parámetros hiperfinos de las contribuciones magnéticas se mantuvieron fijos durante el procedimiento de ajuste en los valores obtenidos de los ajustes en el rango de velocidades  $\pm 12$  mm/s.

Una de las interacciones paramagnéticas presenta un corrimiento isomérico característico de iones de Fe con estado de oxidación +3 ( $\Delta Q_1$ ) y la otra a iones de Fe con estado de oxidación +2 ( $\Delta Q_2$ ) (ver Tabla 5.2). Se ve que el valor de  $\Delta Q_1$  aumenta cuando el tiempo de molienda aumenta en forma continua indicando que los iones de hierro +3 se encuentran en sitios cada vez más distorsionados. El valor de  $\Delta Q_1$  llega a aproximadamente 0.80 mm/s y luego no crece notoriamente. Mientras el valor de  $\Delta Q_2$  disminuye notoriamente para tiempos de molienda mayores. También de la Tabla 5.2 se puede observar que el valor  $\delta_1$  característico de un ión de hierro con valencia +3 va creciendo ligeramente a medida que el tiempo de molienda aumenta mientras que el parámetro  $\delta_2$  experimenta un cambio de 0.5 a 0.93 mm/s. Este comportamiento en el corrimiento isomérico ha sido reportado para otros compuestos de hierro y atribuido a efectos de

covalencia<sup>49</sup>. Además, se observó que la población de Fe<sup>+2</sup> va creciendo con el tiempo de molienda llegando, para las 2 horas de molienda, al equilibrio cuantitativo con la población de Fe<sup>+3</sup>.

Tabla 5.2: Parámetros Mössbauer correspondientes a los ajustes de las muestras molidas.  $t_m$ : tiempo de molienda (h),  $\Delta Q$ : desdoblamiento cuadrupolar (mm/s),  $\delta$ : corrimiento isomérico (mm/s),  $\sigma$ : desviación estándar Voigtiana (mm/s) P: área (%).

$t_m$	$\Delta Q_1$	$\delta_1$	$P_1$	$\sigma_1$	$\Delta Q_2$	$\delta_2$	$P_2$	$\sigma_2$
<b>0.25</b>	0.68 <sub>4</sub>	0.36 <sub>3</sub>	16 <sub>2</sub>	0.42 <sub>1</sub>	2.63 <sub>5</sub>	0.52 <sub>3</sub>	6 <sub>2</sub>	0
<b>0.5</b>	0.72 <sub>2</sub>	0.35 <sub>3</sub>	22 <sub>1</sub>	0.38 <sub>1</sub>	2.63 <sub>1</sub>	0.52 <sub>3</sub>	11 <sub>1</sub>	0
<b>1</b>	0.73 <sub>1</sub>	0.37 <sub>1</sub>	52 <sub>2</sub>	0.34 <sub>1</sub>	2.3 <sub>1</sub>	0.7 <sub>1</sub>	16 <sub>2</sub>	1.0 <sub>1</sub>
<b>1.5</b>	0.77 <sub>1</sub>	0.37 <sub>1</sub>	54 <sub>2</sub>	0.35 <sub>1</sub>	2.10 <sub>3</sub>	0.79 <sub>6</sub>	27 <sub>3</sub>	0.82 <sub>3</sub>
<b>2</b>	0.79 <sub>1</sub>	0.39 <sub>1</sub>	48 <sub>1</sub>	0.36 <sub>1</sub>	1.86 <sub>1</sub>	0.91 <sub>3</sub>	48 <sub>2</sub>	0.7 <sub>1</sub>
<b>5</b>	0.83 <sub>1</sub>	0.41 <sub>2</sub>	41 <sub>1</sub>	0.38 <sub>1</sub>	1.81 <sub>1</sub>	0.93 <sub>3</sub>	59 <sub>1</sub>	0.67 <sub>1</sub>
<b>10</b>	0.76 <sub>1</sub>	0.41 <sub>1</sub>	44 <sub>1</sub>	0.39 <sub>1</sub>	1.68 <sub>1</sub>	0.92 <sub>1</sub>	56 <sub>1</sub>	0.83 <sub>1</sub>
<b>15</b>	0.79 <sub>1</sub>	0.41 <sub>1</sub>	39 <sub>1</sub>	0.42 <sub>1</sub>	1.71 <sub>1</sub>	0.93 <sub>1</sub>	61 <sub>1</sub>	0.66 <sub>1</sub>

El valor del parámetro  $\sigma$  está indicando que los sitios ocupados por Fe<sup>+2</sup> están mucho más distribuidos que los sitios ocupados por Fe<sup>+3</sup>. Los ajustes fueron realizados asumiendo un único corrimiento isomérico para cada distribución de sitios ya que agregar un parámetro de correlación entre el valor del desdoblamiento cuadrupolar y el corrimiento isomérico no mejoraba la calidad de los ajustes. Los espectros Mössbauer correspondientes a muestras molidas durante tiempos largos (5, 10 y 15 h) no muestran evidencia de las fases hematita o bcc-Fe(Sn). Los espectros Mössbauer (EM) de estas muestras indican que todos los iones de Fe se encuentran en estado paramagnético. Del análisis de los resultados de DRX y espectroscopía Mössbauer, los dobletes correspondientes a Fe<sup>+2</sup> y Fe<sup>+3</sup> son asignados a iones de hierro sustituyendo los iones de Sn<sup>+4</sup> en la estructura tetragonal de SnO<sub>2</sub>.

## Medidas de magnetización

### Tiempos de molienda cortos ( $t_m \leq 2$ h)

Los ciclos de histéresis fueron tomados a las temperaturas: 300, 200, 100, 50, 10 y/o 5 K con un máximo campo externo aplicado de 4 T. En la figura 5.5 se muestran los ciclos obtenidos a 300 K de cada una de las muestras presentadas aquí. Todas las muestras revelan

un comportamiento tipo ferromagnético. Como se puede apreciar de la figura 5.5, la respuesta magnética más importante (magnetización por gramo de la muestra) se obtiene luego de moler 1.5 h y 1 h. Para tiempos de molienda mayores la magnetización decae

considerablemente y se observa que la misma crece en forma lineal para altos campos magnéticos aplicados.

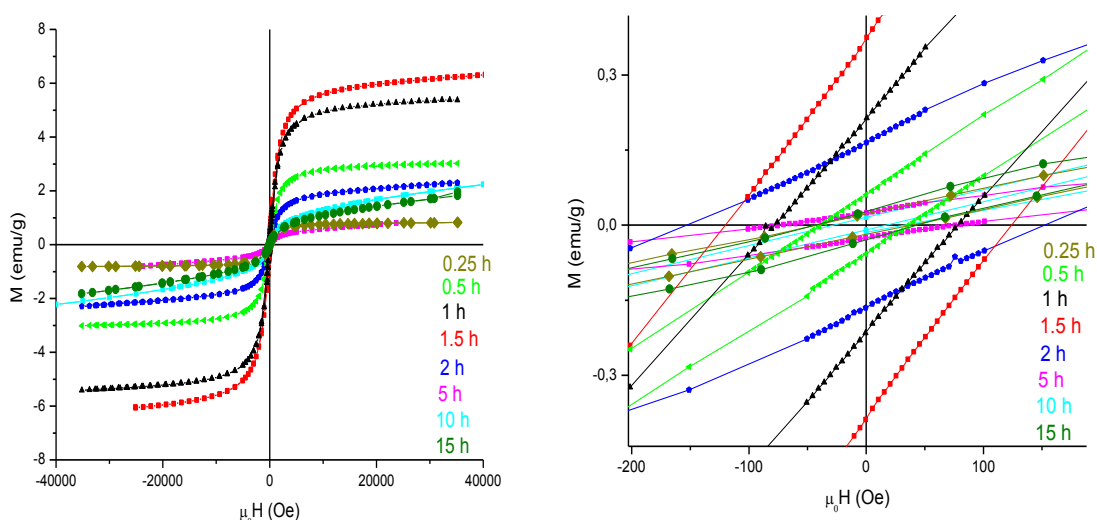


Figura 5.5: Ciclos de M vs H de todas las muestras tomados a 300 K (izq.) La zona central ampliada (der.).

Se distinguen dos etapas en la evolución del comportamiento magnético al igual que para los espectros Mössbauer discutidos antes. La primera etapa comprende los tiempos de molienda de 0.25 h hasta 2 h y la segunda de 5 h hasta 15 h.

Para las muestras con 0.25, 0.5, 1, 1.5 y 2 h los ciclos de histéresis pueden ser reproducidos usando una componente ferromagnética (FM) y una paramagnética (PM) en todo el rango de temperaturas. Para la componente ferromagnética se usó la ecuación (3.3) y para la paramagnética la ecuación (3.5). Todos los parámetros obtenidos del ajuste de estas muestras se reportan en la Tabla 5.3. La componente FM se asocia básicamente con la presencia de hierro metálico detectado por espectroscopía Mössbauer  $^{57}\text{Fe}$ . Aunque se sabe de la presencia de hematita ( $M_s = 0.40 \text{ emu/g}$ )<sup>56</sup> en todas estas muestras (menos la de 2 h), su aporte al valor de la magnetización total de la muestra es despreciable comparado con el del hierro metálico ( $M_s = 220 \text{ emu/g}$ ) por lo tanto la mayor contribución a la  $M_s$  para el ciclo a 300 K proviene del hierro metálico. La componente PM es asociada a los iones de  $\text{Fe}^{+2}$  y  $\text{Fe}^{+3}$ . Cabe mencionar que el comportamiento de la susceptibilidad paramagnética

para todos los tiempos de molienda sin excepción es dentro de lo esperado ya que a medida que la temperatura baja la susceptibilidad  $\chi$  crece (Tabla 5.3).

De los resultados de los ajustes de los ciclos (Fig.5.6, 5.8-5.11), se ve que a medida que baja la temperatura los valores de  $M_s$  y  $H_c$  crecen levemente. El valor del momento angular total  $J$  de los átomos paramagnéticos extraído como un parámetro de ajuste de los ciclos tomados a 10 o 5 K también se muestra en la Tabla 5.3. Por ejemplo, para la muestra de 0.25 h el valor de  $J$  es igual a  $2.3 \mu_B$ . Este resultado está en muy buen acuerdo con el resultado del ajuste de EM ya que para el mismo tiempo de molienda casi todos los iones de hierro tienen valencia +3 con lo que el valor esperable para  $J$  sería  $2.5 \mu_B$ .

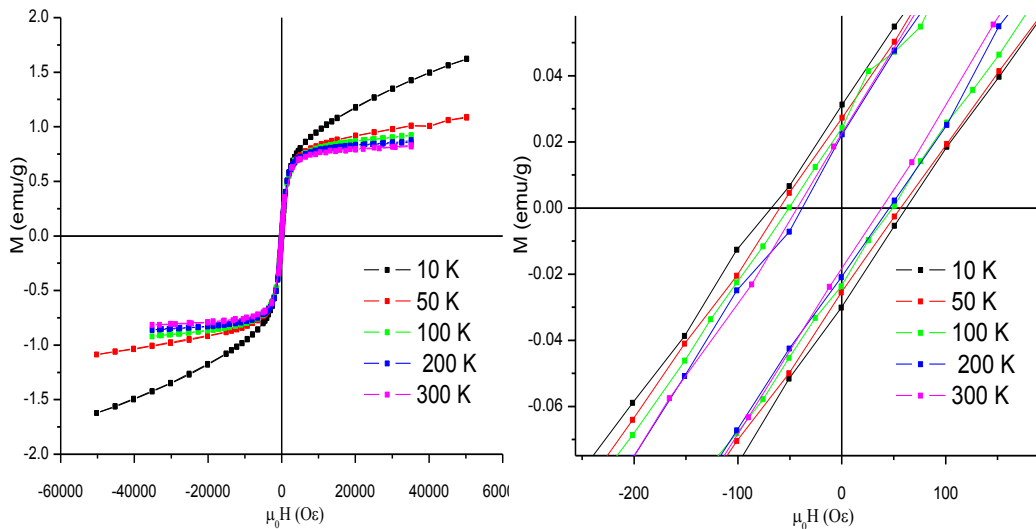


Figura 5.6: Ciclos de histéresis obtenidos a diferentes temperaturas para la muestra molida durante 0.25 h (izq.) con la zona central ampliada (der.)

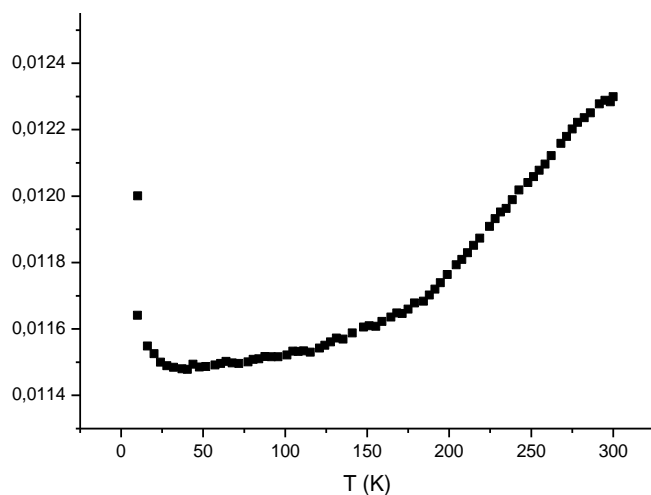


Figura 5.7: Curva ZFC de la muestra 0.25 h tomada bajo el campo magnético de 20 Oe.

La curva ZFC (0.25 h) muestra una disminución de la señal hasta 25 K y un aumento gradual de la misma a partir de 125 K. Mientras que la disminución de la señal es asociada a un comportamiento PM, el aumento gradual puede deberse a la transición de Morin ( $T_M$ ) de la fase hematita.

Tabla 5.3: Valores de los parámetros ajustados correspondientes a diferentes temperaturas de la muestras molidas durante 0.25, 0.5, 1, 1.5 y 2 h. T: temperatura (K),  $M_s$ : magnetización de saturación (emu/g),  $H_c$ : campo coercitivo (Oe),  $\chi$ : susceptibilidad paramagnética (emu/g Oe), a 10 K  $J$  es el momento angular total de átomos paramagnéticos, \*indica que el valor de  $J$  fue obtenido de la curva a 5 K.

	Parámetro	300 K	200 K	100 K	50 K	10 K
<b>0.25 h</b>	$M_s$	0.798 <sub>1</sub>	0.826 <sub>1</sub>	0.834 <sub>1</sub>	0.840 <sub>1</sub>	0.835 <sub>3</sub>
	$H_c$	47 <sub>3</sub>	43 <sub>2</sub>	56 <sub>3</sub>	60 <sub>2</sub>	77 <sub>2</sub>
	$\chi, \times 10^{-6}$	1	1.5	3	5.2	<b><math>J=2.3</math></b>
<b>0.30 h</b>	$M_s$	2.97 <sub>1</sub>	3.06 <sub>2</sub>	-	3.11 <sub>1</sub>	3.06 <sub>1</sub>
	$H_c$	40 <sub>1</sub>	53 <sub>5</sub>	-	53 <sub>2</sub>	69 <sub>1</sub>
	$\chi, \times 10^{-6}$	3.5	4	-	10	<b><math>J=1.4^*</math></b>
<b>1 h</b>	$M_s$	5.31 <sub>1</sub>	5.62 <sub>1</sub>	5.78 <sub>2</sub>	5.81 <sub>1</sub>	5.93 <sub>3</sub>
	$H_c$	79 <sub>1</sub>	89 <sub>2</sub>	107 <sub>3</sub>	119 <sub>3</sub>	153 <sub>2</sub>
	$\chi, \times 10^{-6}$	6	8.4	10	20	<b><math>J=1.5^*</math></b>
<b>1.5 h</b>	$M_s$	5.96 <sub>1</sub>	6.12 <sub>1</sub>	6.18 <sub>2</sub>	6.14 <sub>2</sub>	6.29 <sub>2</sub>
	$H_c$	124 <sub>2</sub>	136 <sub>3</sub>	161 <sub>3</sub>	195 <sub>3</sub>	287 <sub>2</sub>
	$\chi, \times 10^{-5}$	1	1	2	4	<b><math>J=1.7</math></b>
<b>2 h</b>	$M_s$	1.87 <sub>1</sub>	1.97 <sub>2</sub>	1.96 <sub>2</sub>	1.98 <sub>1</sub>	2.14 <sub>1</sub>
	$H_c$	170 <sub>3</sub>	203 <sub>8</sub>	236 <sub>4</sub>	305 <sub>5</sub>	512 <sub>5</sub>
	$\chi, \times 10^{-5}$	1	2	2	4	<b><math>J=1.9</math></b>

Este salto en la magnitud de la magnetización se debe a la transición de un estado ferromagnético débil a un estado de orden antiferromagnético cuando baja la temperatura. Hay reportes acerca de que esta transición puede ocurrir durante un rango de temperatura<sup>57</sup> en lugar de a una única temperatura  $T_M \approx 263 \text{ K}$ <sup>56</sup>, también que la transición puede ocurrir a

temperaturas inferiores o hasta estar inhibida si el tamaño de partícula es pequeño o la hematita se encuentra dopada<sup>58</sup>.

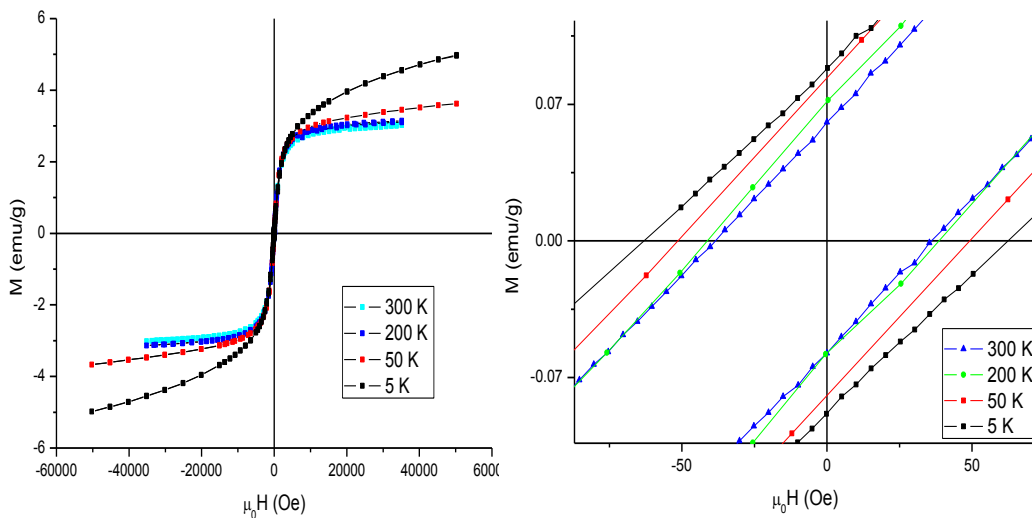


Figura 5.8: Ciclos de histéresis obtenidos a diferentes temperaturas para la muestra molida durante 0.5 h (izq.) y la zona central ampliada (der.).

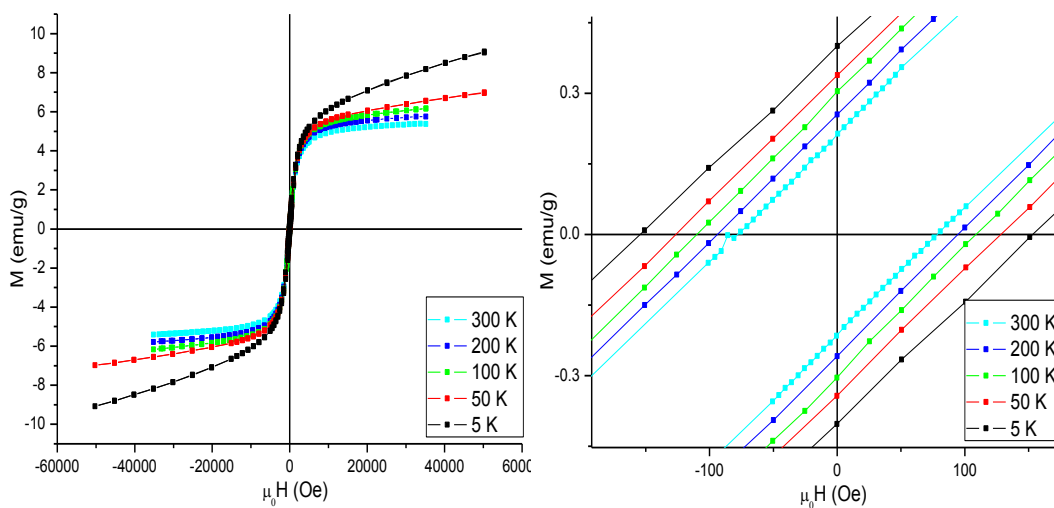


Figura 5.9: Ciclos de histéresis obtenidos a diferentes temperaturas para la muestra molida durante 1 h (izq.) y la zona central ampliada (der.).

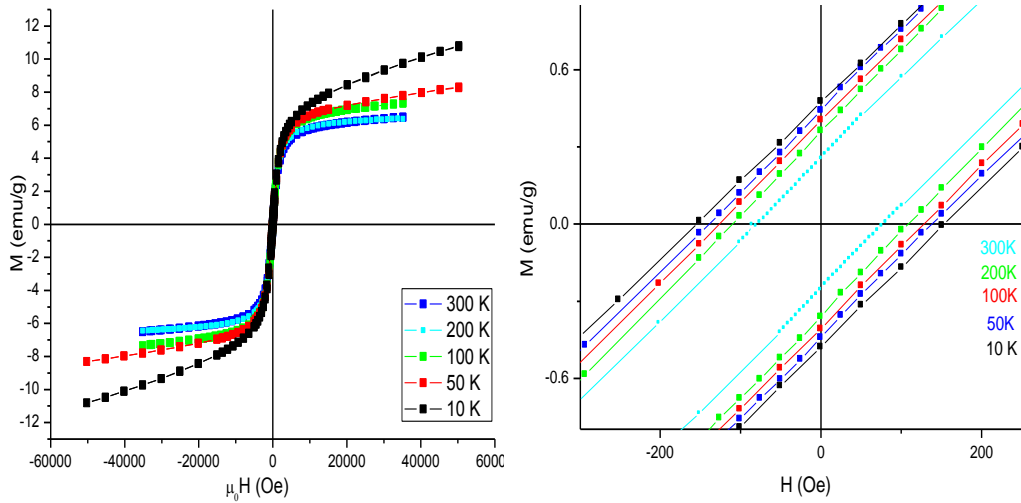


Figura 5.10: Ciclos de histéresis obtenidos a diferentes temperaturas para la muestra molida durante 1.5 h (izq.) y la zona central ampliada (der.).

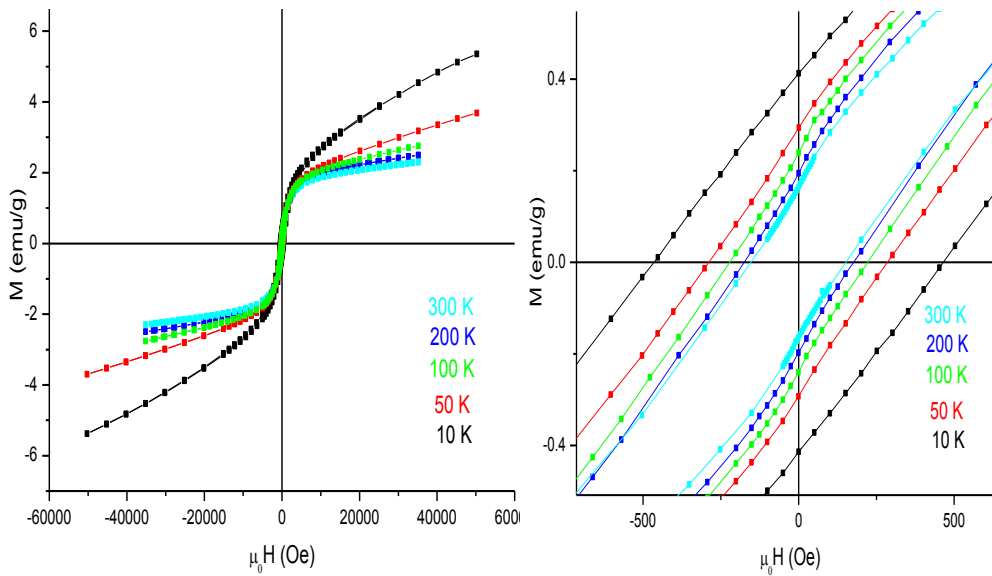


Figura 5.11: Ciclos M vs H tomados a diferentes temperaturas para la muestra molida durante 2 h (izq.) y la zona central ampliada (der.).

A fin de caracterizar el comportamiento magnético de los iones de Fe a baja temperatura, se efectuó una medida de EM a 4.2 K de la muestra molida durante 2 h (Fig.5.12). La forma del espectro muestra lo complejo que es este sistema. Se observa que a esta temperatura los hierros incorporados a la estructura de rutilo, que a 300 K revelaron propiedades paramagnéticas, ahora están ordenados magnéticamente. Para ajustar el espectro se propusieron cuatro interacciones. Tres magnéticas representadas en el espectro por tres sextetes. Una de ellas con los parámetros hiperfinos correspondientes a hierro



metálico, la presencia de la cual fue detectada en el espectro tomado a TA (ver Tabla 5.1). El  $\Gamma$  (ancho de línea a mitad de altura) correspondiente a esta interacción se mantuvo fijo durante el ajuste e igual a 0.25 mm/s. Los otros dos sextetes son distribuciones de campos hiperfinos que tienen en cuenta los diferentes entornos del átomo sonda. El perfil de las distribuciones de campos hiperfinos de esta muestra se presenta en la figura 5.13 (gráfico superior). Si bien no se puede hacer una asociación directa entre lo observado mediante espectroscopía Mössbauer (4.2 K) y el ciclo M vs H obtenido a 10 K debido a la diferente temperatura en que fueron tomadas las medidas, sí se puede predecir que si la muestra presenta un orden magnético antes de 10 K el alineamiento de los espines deberá ser AFM dado que no se observa ninguna contribución FM en los ciclos de histéresis.

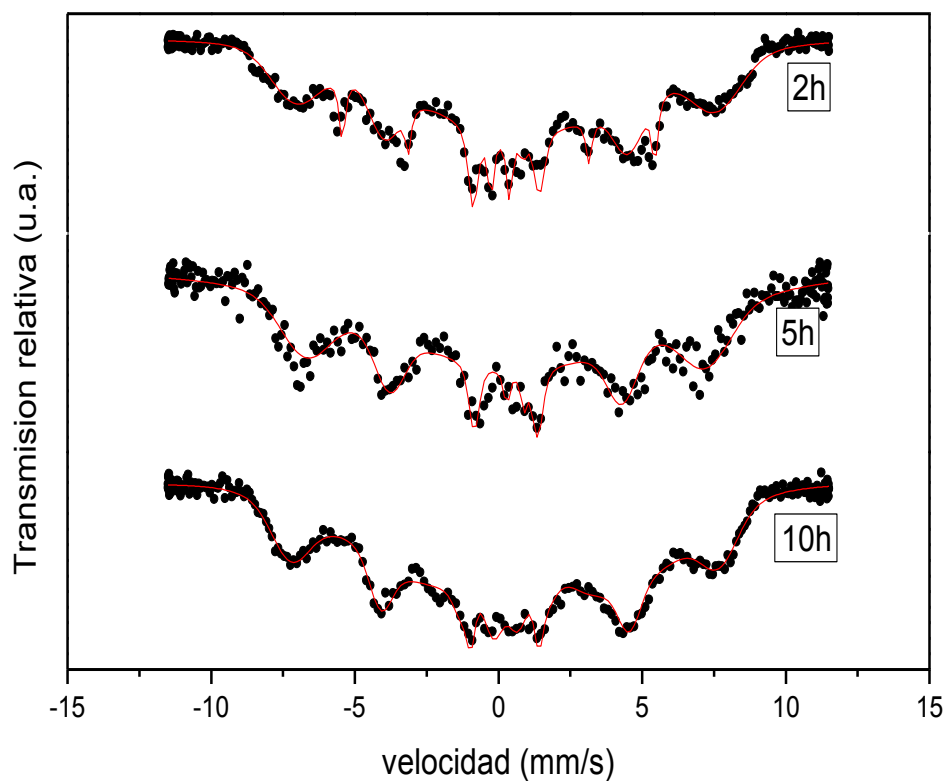


Figura 5.12: Espectros Mössbauer a 4.2 K de las muestras molidas durante 2 h, 5h y 10 h. Los puntos negros son datos experimentales. La línea roja corresponde al ajuste.

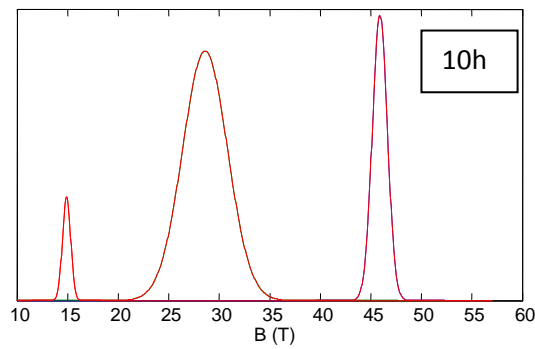
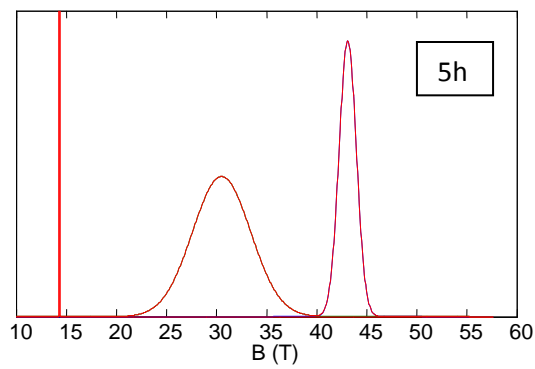
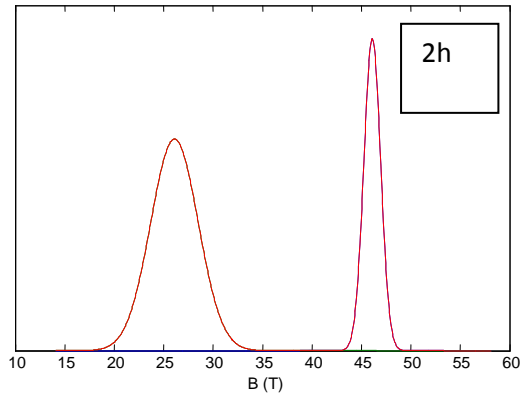


Figura 5.13: Perfil de la distribución de campos hiperfinos (B) a 4.2 K según el modelo de ajuste propuesto. Figura de arriba: corresponde a la muestra molida 2 h (no incluye el campo de la fase  $\alpha$ -Fe(Sn)), del medio: corresponde a la muestra molida 5 h y de abajo: muestra molida 10 h.

Las muestras molidas tiempos más largos (5, 10 y 15 h) revelan un comportamiento magnético distinto de las molidas hasta 2 horas.

## *Tiempos de molienda largos ( $t_m \geq 5$ h)*

### **Medidas de susceptibilidad-ac**

Las medidas de susceptibilidad en corriente alterna (Fig.5.14) muestran curvas con máximos pronunciados, lo cual puede ser indicativo de que procesos de bloqueo de partículas magnéticas están teniendo lugar. A fin de determinar a qué corresponde el comportamiento observado se midió la susceptibilidad magnética para diferentes frecuencias del campo de excitación. Al cambiar la frecuencia, se modifica el número de partículas que logran responder a la variación del campo, y la respuesta del material se modifica sensiblemente. Se observan formas de las curvas con cúspides muy anchas. Esto indica que muy posiblemente en nuestro sistema tengamos una distribución grande de tamaños de partículas. Para comprender el tipo del comportamiento del sistema se determinan las temperaturas de los máximos ( $T_f$ ) de las curvas de susceptibilidad para las distintas frecuencias del campo magnético aplicadas y se observa su corrimiento. Se construye el gráfico de  $\Delta \log(\omega)$  vs  $\Delta T_f / T_f^{59}$  y ajustando los puntos calculados con una línea recta se obtiene la pendiente. Analizando el valor de la pendiente y comparándolo con datos reportados en la literatura se puede tener una idea sobre si el sistema bajo investigación presenta comportamiento superparamagnético o tipo de vidrio espín. Para la muestra 5 h no ha sido posible determinar unívocamente qué tipo de comportamiento presenta el sistema ya que no se puede determinar en forma clara un máximo. Las pendientes correspondientes a las muestras 10 h y 15 h fueron estimadas en 0.05 y 0.018, respectivamente, siendo más próximas a las esperadas a un sistema con el comportamiento SPM<sup>59</sup>.

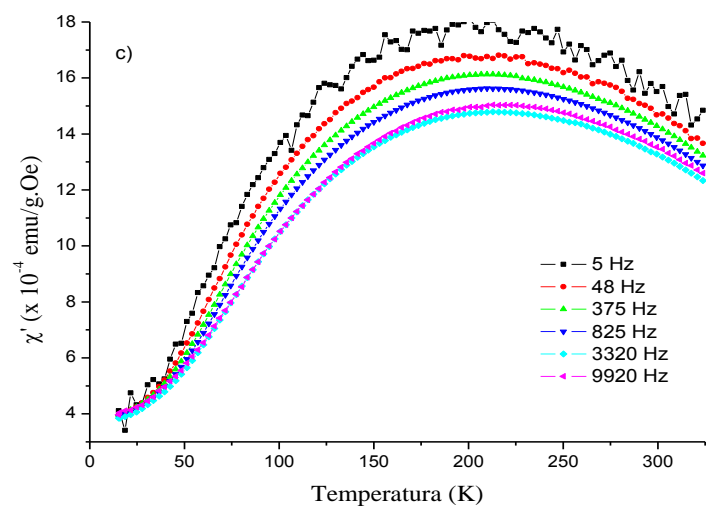
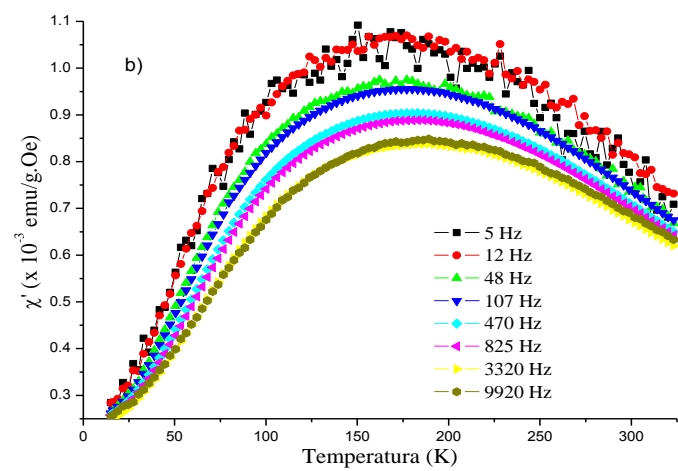
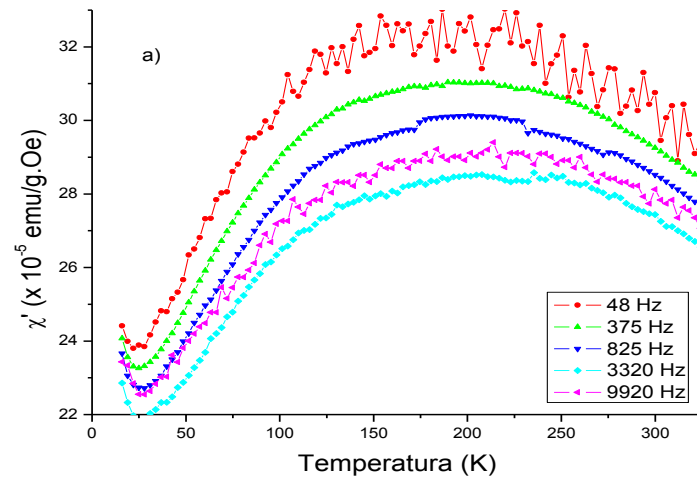


Figura 5.14: La parte real  $\chi'$  de la susceptibilidad-ac magnética vs T para diferentes frecuencias del campo magnético con amplitud de 1 Oe: a) muestra 5 h, b) muestra 10 h, c) muestra 15 h.

## Ciclos de M vs H

A partir de la observación de la curva de histéresis a TA (Fig.5.15) se puede determinar que hay tres contribuciones, una tipo ferromagnética, otra SPM y una paramagnética. Se propone un modelo de ajuste con estas tres contribuciones. Los parámetros obtenidos del ajuste de los ciclos se presentan en la Tabla 5.4. Se observa un valor del supermomento de aproximadamente  $3000 \mu_B$  el cual es del orden del esperado para un comportamiento SPM. Los valores de magnetización de saturación están dentro de lo esperado si en la muestra hubiera del orden de 0.25 % de Fe metálico (5 h y 15 h), lo cual no sería detectado por espectroscopía Mössbauer. Con respecto al valor de  $M_s$  de la muestra molida 10 h, éste presenta el mayor valor lo cual está de acuerdo con lo observado mediante EXAFS<sup>60</sup>, que encuentra átomos de Fe formando la estructura bcc. Con el mismo modelo de ajuste aplicado a los ciclos de 200 K y 100 K se observa que el valor  $M_{s1}$  crece en forma abrupta en la medida a 100 K comparado con el de 200 K. Por lo tanto se propone una segunda contribución FM a partir de 50 K.

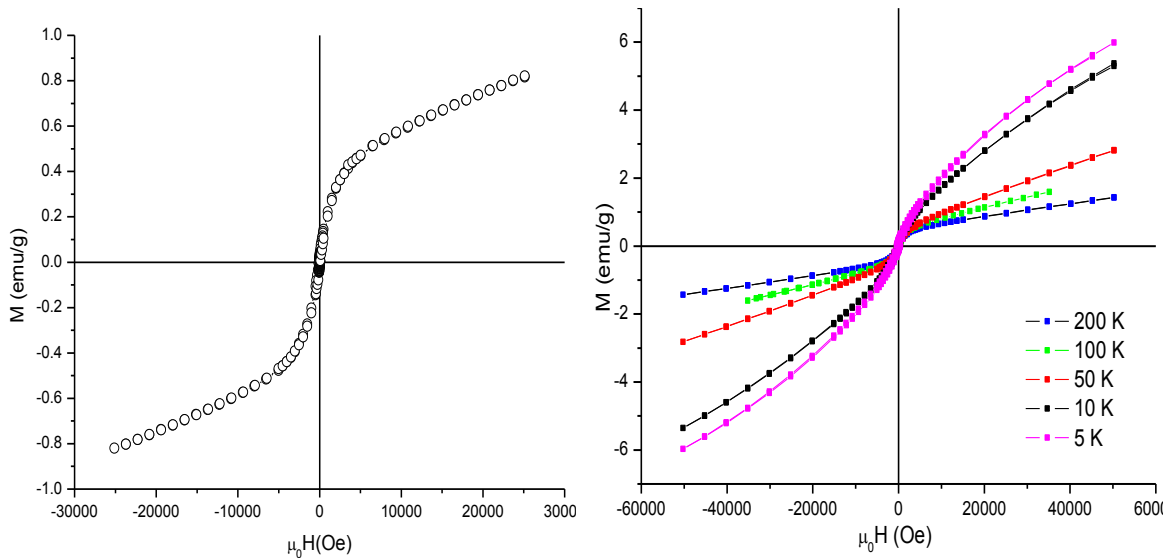


Figura 5.15: M vs H de la muestra molida durante 5 h tomado a 300 K (izq) y bajas temperaturas (der).

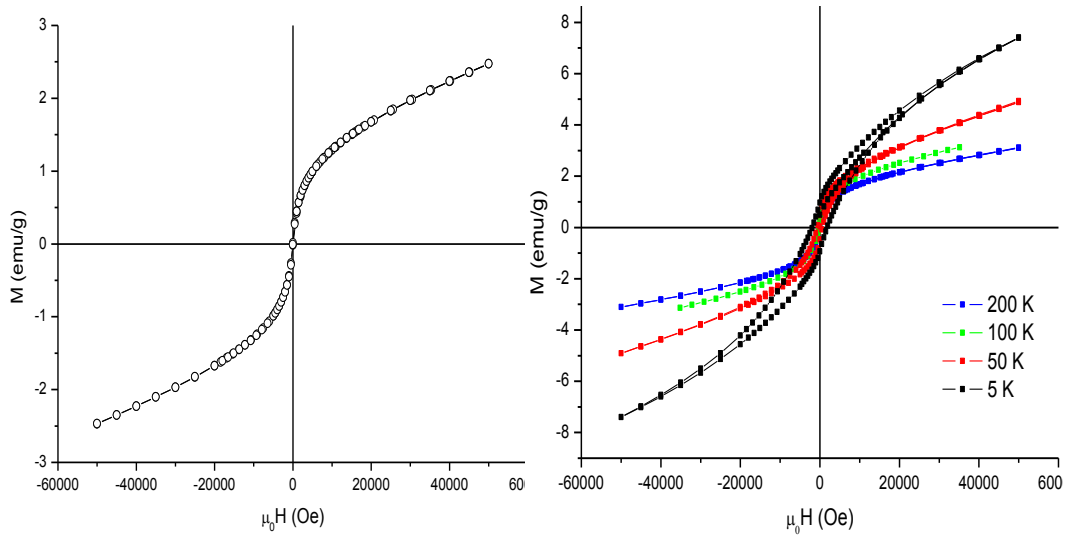


Figura 5.16: M vs H de la muestra molida durante 10 h tomado a 300 K (izq) y bajas temperaturas (der).

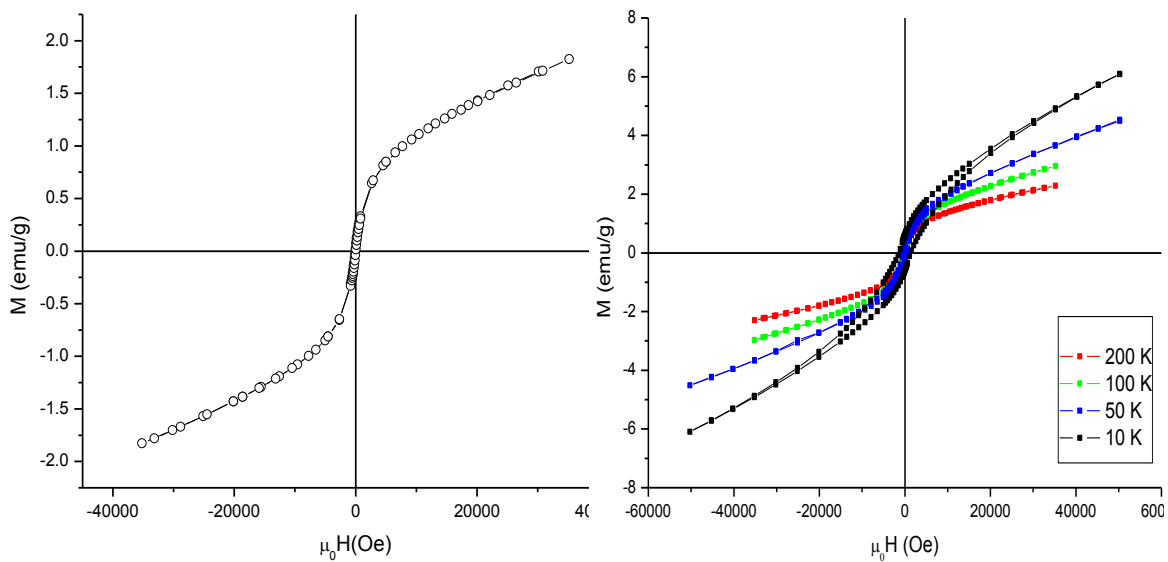


Figura 5.17: M vs H de la muestra molida durante 15 h tomado a 300 K (izq) y bajas temperaturas (der).

Tabla 5.4: Parámetros de ajuste de los ciclos de la muestra molidas 5, 10 y 15 h.  $M_{s1}$  y  $M_{s2}$ : magnetización de saturación de fase ferromagnética (emu/g),  $H_{c1}$  y  $H_{c2}$ : campo coercitivo (Oe),  $\chi$ : susceptibilidad paramagnética (emu/g Oe), S: supermomento SPM ( $\mu_B$ ), J: momento magnético angular total ( $\mu_B$ )

	Parámetro de ajuste	300 K	200 K	100 K	50 K	10 K	5 K
5 h	$M_{s1}$	0.20 <sub>2</sub>	0.23 <sub>3</sub>	0.23 <sub>9</sub>	0.25 <sub>7</sub>	0.31 <sub>8</sub>	0.37 <sub>1</sub>
	$H_{c1}$	128 <sub>7</sub>	149 <sub>9</sub>	135 <sub>24</sub>	195 <sub>27</sub>	382 <sub>60</sub>	536 <sub>11</sub>
	$\chi, \times 10^{-5}$	1	2	3	5	<b>J=1.8</b>	-
	S	3060 <sub>215</sub>	2373 <sub>162</sub>	928 <sub>129</sub>	-	-	-
	$M_{s2}$	-	-	0.33 <sub>9</sub>	0.32 <sub>6</sub>	0.52 <sub>7</sub>	0.74 <sub>5</sub>
	$H_{c2}$	-	-	187 <sub>39</sub>	463 <sub>70</sub>	1020 <sub>116</sub>	1063 <sub>43</sub>
10 h	$M_{s1}$	0.72 <sub>2</sub>	0.95 <sub>2</sub>	0.87 <sub>5</sub>	0.81 <sub>5</sub>	-	0.70 <sub>4</sub>
	$H_{c1}$	33 <sub>7</sub>	82 <sub>8</sub>	184 <sub>19</sub>	353 <sub>33</sub>	-	759 <sub>40</sub>
	$\chi, \times 10^{-5}$	2	3	3	5	<b>J=1.3</b>	-
	S	1070 <sub>51</sub>	769 <sub>40</sub>	-	-	-	-
	$M_{s2}$	-	-	0.77 <sub>8</sub>	1.52 <sub>5</sub>	-	2.2 <sub>1</sub>
	$H_{c2}$	-	-	967 <sub>141</sub>	1912 <sub>86</sub>	-	5734 <sub>200</sub>
15 h	$M_{s1}$	0.32 <sub>3</sub>	0.49 <sub>3</sub>	0.44 <sub>3</sub>	0.55 <sub>3</sub>	0.66 <sub>2</sub>	-
	$H_{c1}$	79 <sub>3</sub>	94 <sub>5</sub>	89 <sub>9</sub>	183 <sub>15</sub>	521 <sub>47</sub>	-
	$\chi, \times 10^{-5}$	3	3	4	6	<b>J=1.15</b>	-
	S	2513 <sub>160</sub>	1570 <sub>73</sub>	-	-	-	-
	$M_{s2}$	-	-	1.04 <sub>3</sub>	1.15 <sub>3</sub>	1.42 <sub>4</sub>	-
	$H_{c2}$	-	-	331 <sub>20</sub>	1040 <sub>49</sub>	4840 <sub>115</sub>	-

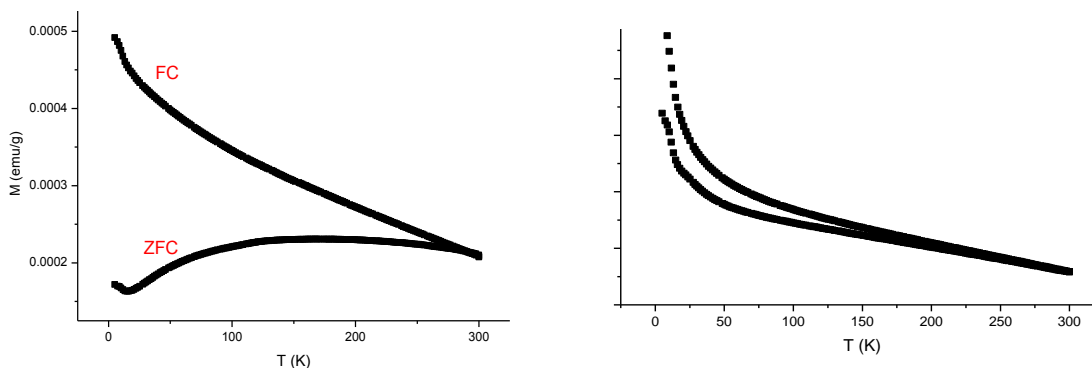


Figura 5.18: M vs H con el campo de 20 Oe (izq.) y 0.1 T (der.) de la muestra molida 5 h.

En base a la medida de M vs T (muestra 5 h) con un campo aplicado de 20 Oe y también a la medida de M vs T (Fig.5.18) con el campo aplicado de 0.1 T, se puede inferir que una fracción de la muestra presenta comportamiento SPM<sup>60</sup> ya que la forma de la curva ZFC posee una cúspide (aunque muy ancha) con el campo de 20 Oe la cual no es detectada al aplicar un campo externo de 0.1 T.

Cuando el comportamiento superparamagnético tiene lugar por debajo de la temperatura de bloqueo las partículas se encuentran ‘congeladas’. Las partículas SPM van congelándose en forma paulatina dependiendo de sus volúmenes a medida que la temperatura baja (Apéndice). Temperatura y volumen de los entes SPM están correlacionados directamente. Para una técnica de preparación como lo es la de molienda mecánica es difícil esperar una monodispersión de tamaños de partículas. Por lo tanto la diversidad de tamaños tendrá como consecuencia que las partículas más grandes se bloquean a temperaturas más altas y las pequeñas a temperaturas más bajas dando lugar a que las curvas de ZFC y susceptibilidad-ac presenten una cúspide ancha. Se sabe que la temperatura donde se separan las curvas ZFC y FC da información sobre la distribución de tamaños. Cuando el ancho de la distribución aumenta, la temperatura de separación de las curvas es más alta. De la figura 5.18 (izq.) se ve que la temperatura de separación de las curvas ZFC y FC, conocida también como la temperatura de irreversibilidad  $T_{irr}$ , es próxima a los 300 K. Lo que señala una importante distribución del tamaño de partículas. Entonces, no todas las partículas se congelan simultáneamente. A medida que la temperatura baja, cada vez más partículas entran a este régimen de acuerdo con su tamaño. El congelamiento da origen a la formación de una nueva fase ordenada. Evidencia de esta nueva fase se observa en la derivada  $dM/dH$  vs  $H$  de los ciclos tomados a 50 K de las muestras con comportamiento SPM (Fig.5.19), la cual muestra la presencia de un nuevo campo coercitivo a esta temperatura.

Para propósitos de comparación en la figura 5.19 se muestran las correspondientes derivadas de las muestras molidas 1.5 h y 2 h. La simetría de las curvas (derivadas) indica que no se formó ninguna nueva fase ferromagnética. Al observar la curva correspondiente a 5 h de molienda se ve una asimetría lo cual indica la presencia de más de una fase FM. Por



esta razón se incorpora al modelo de ajuste una segunda componente FM (con subíndice 2 en la Tabla 5.4). Se observa que la nueva fase tiene campo coercitivo distinto de la que estaba presente desde el principio. Finalmente, el modelo para reproducir los ciclos tomados a 50, 10 y 5 K es dos contribuciones ferromagnéticas y una paramagnética ( $FM_1 + FM_2 + PM$ ). Donde la PM a 50 K es una línea recta al igual que a las temperaturas altas y a 10 y 5 K es la función de Brillouin.

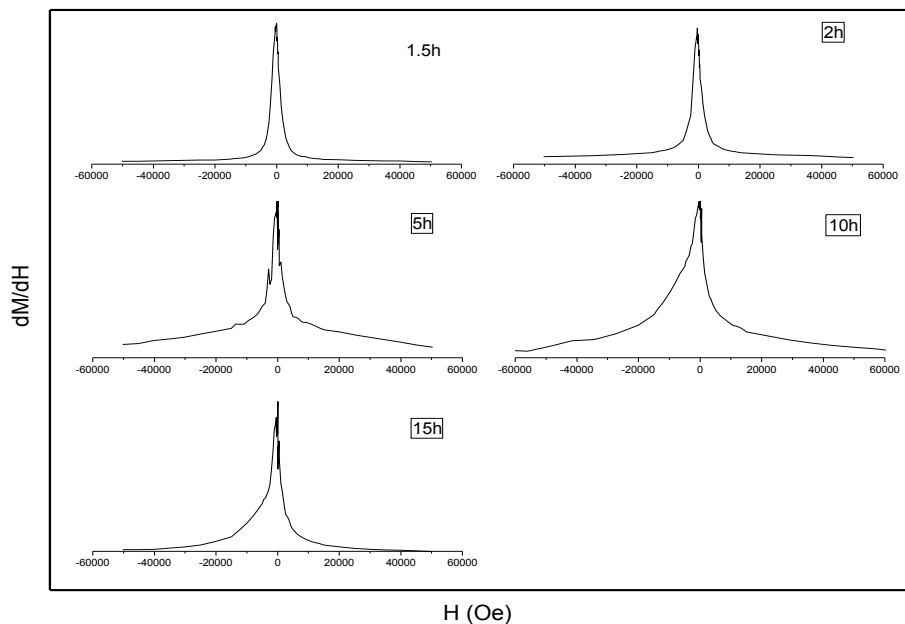


Figura 5.19:  $dM/dH$  vs  $H$  para la temperatura 50 K de las muestras: 1.5h, 2h, 5h, 10h y 15h.

La presencia de las contribuciones SPM y PM puede asociarse a las interacciones no magnéticas detectadas mediante espectroscopía Mössbauer (los dos dobletes). Realmente, la paradoja aquí es el conflicto entre los resultados obtenidos por EM y las medidas de magnetización en cuanto a la señal magnética observada. Según la técnica de EM no hay ninguna señal magnética en el espectro correspondiente a esta muestra a TA. Este tipo de comportamiento para los O-SMD también fue reportado por varios grupos<sup>25,39</sup>. Los autores lo explican en base a fenómenos de relajación espín-red. En nuestro caso seguramente está asociado a la presencia de Fe metálico cuya proporción en la muestra esté por debajo de los límites de detección de la técnica de espectroscopía Mössbauer. O en aquel caso en que la cantidad de Fe metálico esté dentro de los límites de detección no se observe un sextete (contribución magnética) debido a que sus líneas espectrales sean anchas y no puedan ser diferenciadas de la señal del fondo dada la gran absorción en la parte central del espectro. Recientemente otra explicación ha sido propuesta (ref.31 en la referencia<sup>44</sup>), que postula que la observación de la respuesta magnética en los ciclos de histéresis no proviene de los cationes magnéticos, sino que es producida por un defecto catiónico o por reemplazar un catión de valencia mayor por uno menor ( $Sn^{+4}$  por  $Fe^{+3}$ ) lo que introduce un defecto

electrónico en la vecindad del oxígeno creando un anión  $O^{2-}p^5$ . Los huecos de oxígeno estarían fuertemente correlacionados y podrían formar orbitales moleculares extendidos alrededor del sitio del defecto que se acoplarían ferromagnéticamente.

Para las muestras molidas 5 y 10 h también fue tomado el espectro Mössbauer a 4.2 K (Fig.5.12). El espectro es complejo y parecido a la forma del espectro de la muestra molida 2 h. El hecho de la aparición de una componente ferromagnética por debajo de la temperatura de bloqueo (probablemente alrededor de 100 K) obliga a proponer una nueva interacción magnética dipolar en los ajustes de espectros tomados a 4.2 K. Las demás interacciones propuestas fueron las mismas (salvo la de bcc-Fe) que para el espectro de la muestra molida 2 h obtenido a la misma temperatura. El nuevo sextete tiene el campo hiperfino alrededor de 15 T y tiene un área espectral pequeña. Puede ser esta nueva fase la responsable del comportamiento observado en los ciclos de histéresis a baja temperatura (nueva componente FM). La distribución de los campos hiperfinos obtenida de los ajustes se muestra en la Fig.5.13. El valor de la distribución del campo hiperfino entre 40 y 50 T da idea sobre que el campo podría corresponder a un óxido mientras que el valor de distribución de campo hiperfino cercano a 30 T es similar al presentado por un metal.

En todos los casos el valor de  $J$  obtenido del ajuste es menor que el valor esperado el cual está comprendido entre 2 y 2.5  $\mu_B$  dado que los iones de Fe tienen estados de oxidación +2 y +3, seguramente que es el resultado de no haber considerado una nueva contribución para ajustar los ciclos. La presencia de esta nueva fase se observa en la medida ZFC y las medidas de susceptibilidad a partir de 15 - 25 K, esta contribución no se pudo tener en cuenta dado el gran número de parámetros de ajuste.

## Conclusión

Se observa que para tiempos de molienda cortos (0.25 h a 2 h) los átomos de hierro no se han incorporado totalmente a la estructura del rutilo  $SnO_2$  ya que las fases de hematita y/o hierro metálico se encuentran presentes en las muestras, como es observado tanto por la técnica de DRX como por espectroscopía Mössbauer. A estas fases magnéticas se atribuye mayormente la respuesta magnética cuando se realizan las medidas de magnetización en función del campo magnético externo. Los espectros Mössbauer tomados a TA para muestras con tiempos de molienda largos revelan que todos los iones de hierro están en estado paramagnético con estados de oxidación +3 y +2 al incorporarse a la estructura de rutilo  $SnO_2$ . Si bien la reacción de incorporación de los átomos de hierro parece estar completa para 5 h de molienda, según las técnicas de DRX y EM, la componente FM presente en los ciclos magnéticos a TA indica que probablemente haya átomos de hierro en estado metálico los cuales no pueden ser detectados por DRX y EM; ya que los valores de magnetización de saturación hallados corresponden a cantidades de hierro que quedan muy por debajo del límite de detección de las técnicas mencionadas. Los espectros Mössbauer

tomados a 4.2 K (2 h, 5 h y 10 h) muestran que el proceso de ordenamiento magnético ya tiene lugar a esta temperatura. Pero no está finalizado completamente. Las medidas de magnetización revelan que para tiempos mayores o iguales a 5 horas de molienda se forman regiones superparamagnéticas (con orden ferromagnético) que por debajo de la temperatura de bloqueo se congelan.

## Capítulo 6. Tratamientos térmicos de SnO<sub>2</sub> dopado con α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### Preparación de las muestras

Se sabe que las vacancias de oxígeno pueden tener una gran influencia sobre las propiedades magnéticas de O-SMDs<sup>4,28</sup>. Tratamientos térmicos en diferentes atmósferas sobre el compuesto Sn<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> fueron realizados a fin de estudiar el rol de las vacancias de oxígeno en el comportamiento magnético del sistema. Los precursores hematita y dióxido de estaño fueron molidos durante 2 horas en las condiciones descritas anteriormente en el Capítulo 5. El material obtenido se dividió en tres partes iguales. Una parte se trató térmicamente en aire a la temperatura de 773 K, muestra TTA. Otra parte del material se trató a la misma temperatura en vacío, muestra TTV. La muestra restante no fue tratada térmicamente, muestra NT a fin de compararla con las anteriores.

### Análisis estructural

Los patrones de DRX (Fig.6.1) revelaron la estructura de rutilo como la fase principal en cada una de las muestras. El difractograma de la muestra TTA además de esta fase presenta trazas de la fase hematita y líneas de difracción de baja intensidad correspondientes al compuesto ternario de Fe<sub>3-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (con x = 0.4, aproximadamente). En el difractograma de la muestra TTV, además de la fase rutilo se observan líneas de difracción correspondientes a estaño metálico, la línea más intensa de monóxido de estaño SnO (2θ = 29.9°) y también líneas de difracción correspondientes a la fase ternaria Fe<sub>3-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (con x = 0.4, aproximadamente).

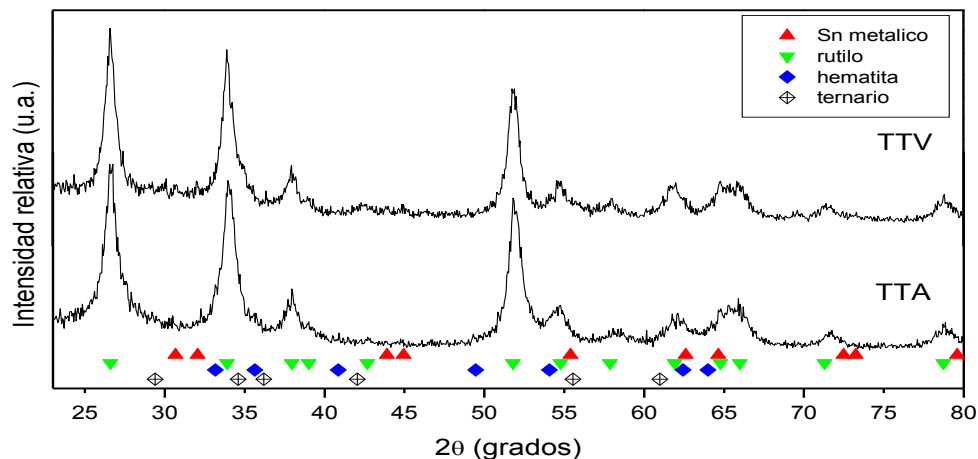


Figura 6.1: Difractogramas correspondientes a las muestras TTA y TTV. Se marcan los picos más intensos correspondientes a las de estructuras de rutilo (SnO<sub>2</sub>), Sn metálico, hematita (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y al ternario (Fe<sub>3-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>4</sub>).

Usando el programa de refinamiento MAUD se ajustó el difractograma de la muestra TTV con las dos contribuciones predominantes: rutilo y la fase ternaria. El análisis reveló que la fracción de fase rutilo en la muestra es de un 54 % con un tamaño de cristalita de 15.0<sub>2</sub> nm, mientras la fracción del ternario es de un 46 % con un tamaño de cristalita de 3.3<sub>1</sub> nm. El difractograma de la muestra TTA fue simulado con tres contribuciones: rutilo, hematita y la fase ternaria tipo espinela, sin embargo, no se pudo obtener un buen ajuste por lo cual el ajuste final se realizó considerando únicamente la fase rutilo. El tamaño de cristalita obtenido fue de aproximadamente 8 nm.

También se utilizó la técnica XAS para el análisis estructural de las muestras. Los resultados en forma detallada son presentados en la Tesis Doctoral de Lic. A.M. Mudarra Navarro<sup>61</sup>. Aquí podemos destacar que la región XANES de XAS reveló que en la muestra TTA todos los iones de hierro se encuentran principalmente en el estado de oxidación +3 con una pequeñísima fracción en el estado +2. Mientras en la muestra TTV los iones de hierro presentan los dos estados de oxidación +3 y +2 (Fig.6.2), encontrándose una gran coincidencia con el borde de la muestra NT donde la población de Fe<sup>+3</sup> y Fe<sup>+2</sup> es aproximadamente igual (ver Tabla 5.2). La comparación de los bordes de absorción se realizó tomando como referencias a la fase hematita (donde los hierros están con estado de oxidación +3) y a la fase FeO (wurtzita, donde los hierros están con estado de oxidación +2).

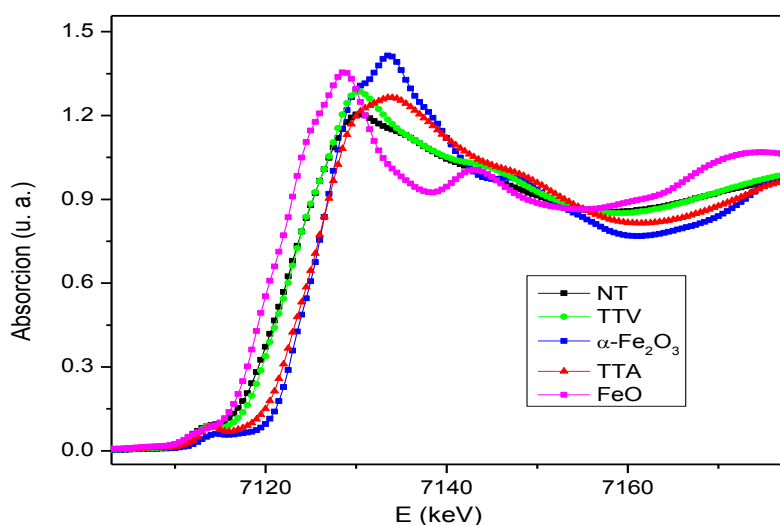


Figura 6.2: Señal XANES en el borde K del Fe.

Del análisis de la señal EXAFS se pudo concluir que en la muestra TTV hay más vacancias de oxígeno (un oxígeno menos) que en la muestra TTA. Este resultado es el esperado ya que el tratamiento térmico en vacío (en ausencia de oxígeno) lleva a que la cantidad de átomos de oxígenos en la muestra se reduzca. El número de coordinación de oxígenos en la muestra TTV es menor que el de la TTA y menor que el que tiene el ion Fe

en la fase hematita (tomada como referencia). Las distancias a las cuales se encuentran los oxígenos primeros vecinos son diferentes de las esperadas para esta fase (hematita). Estos valores son ligeramente más altos que los calculados para Fe sustituyendo Sn en la estructura de rutilo cuando hay una vacancia de oxígeno cerca de un átomo de Fe (1.96 Å). Cuando un Fe sustituye a un Sn en la estructura de rutilo, se espera la formación de una vacancia de oxígeno debido a la diferencia de estado de valencia entre  $\text{Fe}^{+3}$  y  $\text{Sn}^{+4}$ . El balance de la carga requiere una vacancia de oxígeno para dos iones de hierro en la red. Por eso, la disminución del número de primeros vecinos (oxígenos) y la disminución de distancias Fe-O son evidencias de la incorporación de Fe en la estructura de rutilo. Por lo tanto se concluye que los átomos de hierro están incorporados a la estructura de rutilo.

### ***Espectroscopía Mössbauer***

El espectro Mössbauer de la muestra TTA (Fig.6.3) tomado a TA se ajustó con cuatro sextetes (interacciones dipolares magnéticas) y un doblete (interacción cuadrupolar) distribuido. Los parámetros ajustados se presentan en la Tabla 6.1.

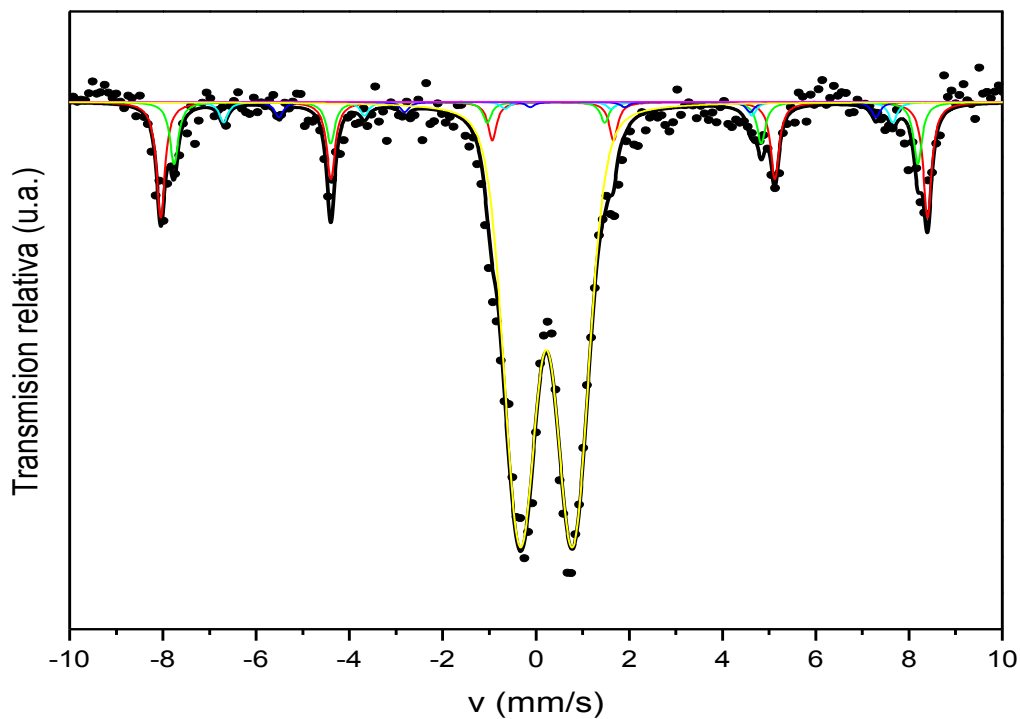


Figura 6.3: Espectro Mössbauer correspondiente a la muestra tratada térmicamente en aire, TTA.

Tabla 6.1: Parámetros Mössbauer correspondientes al ajuste de la muestra TTA: B: campo magnético hiperfino (T),  $\delta$ : corrimiento isomérico (mm/s),  $\epsilon$ : perturbación cuadrupolar (mm/s), A: área (%),  $\sigma$ : desviación estándar Voigtiana (mm/s),  $\Delta Q$ : desdoblamiento cuadrupolar (mm/s).

	B	$\delta$	$\epsilon$	A	$\Delta Q$	$\delta$	$\sigma$	A
<b>Sextete1</b>	51.2 <sub>1</sub>	0.36 <sub>1</sub>	-0.19 <sub>2</sub>	14 <sub>1</sub>	-	-	-	-
<b>Sextete2</b>	49.6	0.31 <sub>2</sub>	-	7.5 <sub>5</sub>	-	-	-	-
<b>Sextete3</b>	44.6 <sub>1</sub>	0.58 <sub>5</sub>	-	2.5 <sub>7</sub>	-	-	-	-
<b>Sextete4</b>	39.8 <sub>1</sub>	1.00	-	2.0 <sub>6</sub>	-	-	-	-
<b>Doblete</b>					1.11 <sub>1</sub>	0.32 <sub>1</sub>	0.59 <sub>1</sub>	74 <sub>1</sub>

La interacción dipolar más importante en el espectro Mössbauer (sextete 1, Tabla 6.1) presenta parámetros hiperfinos similares a los de la fase hematita (14 % de los hierros en la muestra). Otros autores han reportado parámetros similares para interacciones encontradas en óxidos en forma de películas delgadas<sup>5</sup> o en forma masiva preparados por el método de sol-gel<sup>33</sup>, y la han asignado a Fe en la estructura rutilo. En nuestro caso creemos que es Fe en la fase hematita ya que esta fase se observó por DRX. La interacción cuadrupolar es atribuida a iones paramagnéticos de hierro con valencia +3 que se hallan incorporados a la estructura de rutilo, fase principal en el difractograma. Las tres interacciones dipolares magnéticas restantes (Sextete2, Sextete3, Sextete4) están asociadas a la fase ternaria encontrada en el difractograma correspondiente a esta muestra. Esta asociación se realiza en base a los parámetros hiperfinos reportados por F.Berry *et al*<sup>62</sup> correspondientes a  $\text{Fe}_{3-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$  ( $x = 0.1$  y  $0.2$ ), este compuesto ternario presenta comportamiento ferro/ferrimagnético con una temperatura de Curie  $T_C$  de aproximadamente 680 K la cual disminuye a medida que la concentración de Sn en magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) aumenta. En base a este trabajo asociamos el Sextete2 a  $\text{Fe}^{+3}$  en los sitios tetraédricos; el Sextete3 a iones  $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$  en los sitios octaédricos y el Sextete4 a iones  $\text{Fe}^{+2}$  y  $\text{Fe}^{+3}$  en los sitios octaédricos de los iones de estaño<sup>62</sup>. Los autores concluyen que a medida que, la  $T_C$  baja<sup>62,63</sup>.

La medida de magnetización cualitativa (de la muestra TTA) vs temperatura con la técnica Termomagnetometría se presenta en la figura 6.4. Se observa que aproximadamente a 470 K hay un cambio en la magnetización. Basándonos en los datos reportados en la referencia<sup>62</sup> para la  $T_c$  de  $\text{Fe}_{3-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$  ( $x = 0, 0.1$  y  $0.2$ ), se construyó gráficamente la dependencia de  $T_c$  con  $x$ . Teniendo en cuenta además la  $T_c$  de la fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , se ajustaron los puntos experimentales con una dependencia lineal. Para la concentración de Sn estimada

por DRX, se encontró que la temperatura de orden debería ser a aproximadamente 470 K en coincidencia con lo observado en la medida de termomagnetometría.

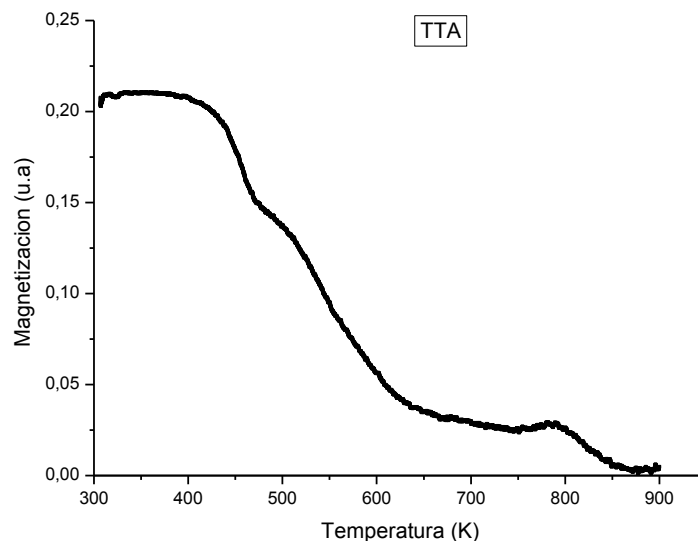


Figura 6.4: Curva de termomagnetometría de la muestra TTA.

Aunque la curva revela algunos cambios en la magnetización a temperaturas más altas, éstas están relacionadas con transformaciones estructurales que ocurren a esas temperaturas y no se relacionan con las fases presentes a temperatura ambiente que son de nuestro interés.

Como ya se mencionó en el Capítulo 5 ("Sistema  $\text{SnO}_2$ -  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ") el espectro Mössbauer de la muestra NT reveló la coexistencia de iones paramagnéticos con estados de oxidación +3 y +2 con áreas espectrales aproximadamente iguales (48%). El tratamiento térmico en aire del compuesto  $\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_2$  molido durante 2 horas remueve vacancias favoreciendo que un 26 % de los átomos de hierro se ordene magnéticamente y un 74% esté en un estado paramagnético.

El espectro de la muestra TTV (Fig.6.5) tratada térmicamente en vacío es bastante diferente del espectro de la muestra TTA. Lo que significa que la ausencia de oxígeno durante el tratamiento térmico conduce a que las características hiperfinas de los hierros cambien considerablemente. Para poder reproducirlo se pensó en proponer las mismas tres interacciones magnéticas dipolares que están presentes en el espectro de la muestra TTA. Las razones para hacerlo son que en el patrón de DRX de la muestra TTV hay huellas (aún más evidentes que en el caso con el patrón de la muestra TTA) de la fase ternaria y que la medida de termomagnetometría (Fig.6.6) muestra también una transición a aproximadamente 470 K.



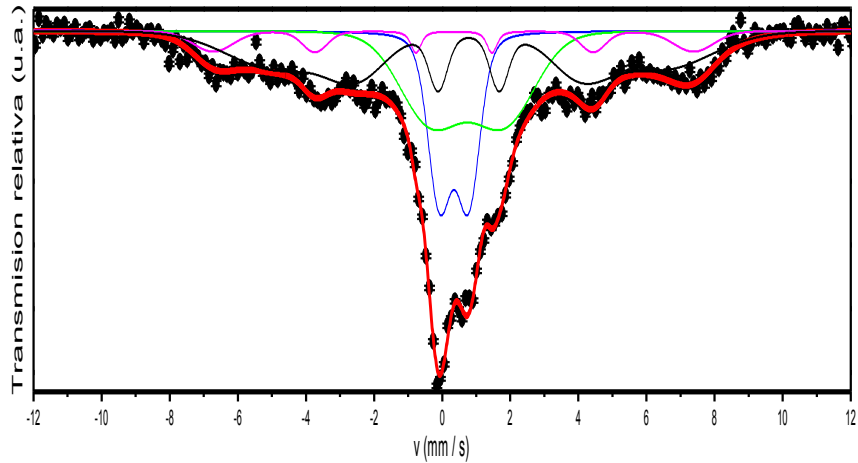


Figura 6.5: Espectro Mössbauer de la muestra TTV registrado a TA.

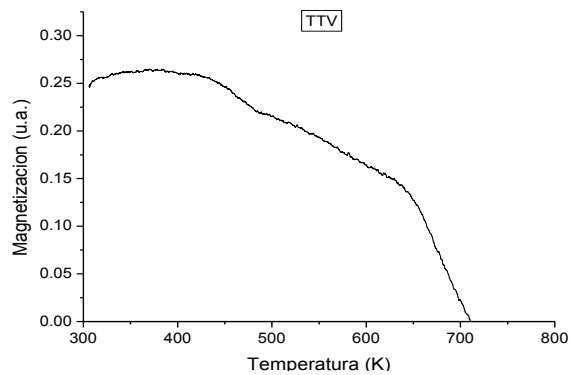


Figura 6.6: Curva de termomagnetometría correspondiente a la muestra TTV.

A pesar de lo antes expuesto la mejor manera de reproducir el espectro fue con dos dobletes anchos correspondientes a  $\text{Fe}^{+2}$  y  $\text{Fe}^{+3}$  y dos sextetes muy distribuidos (Tabla 6.2), uno correspondiente a  $\text{Fe}^{+2}$  y el otro a  $\text{Fe}^{+3}$  de acuerdo con los valores de los corrimientos isoméricos. Es decir, después del tratamiento térmico en ausencia de oxígeno alrededor de 48 % de los iones de hierro exhiben propiedades magnéticas.

Tabla 6.2: Parámetros hiperfinos obtenidos del ajuste de la muestra TTV: B: campo magnético hiperfino (T),  $\delta$ : corrimiento isomérico (mm/s), A: área (%),  $\sigma$ : desviación estándar Voigtiana (mm/s),  $\Delta Q$ : desdoblamiento cuadrupolar (mm/s).

	B	$\delta$	$\sigma$	A	$\Delta Q$	$\delta$	$\sigma$	A
<b>Sextete1</b>	43.9 <sub>6</sub>	0.44 <sub>3</sub>	0.54 <sub>8</sub>	9 <sub>1</sub>	-	-	-	-
<b>Sextete2</b>	35.2 <sub>3</sub>	0.88 <sub>3</sub>	1.4 <sub>1</sub>	39 <sub>2</sub>	-	-	-	-
<b>Doblete1</b>	-	-	-	-	0.85 <sub>3</sub>	0.44 <sub>2</sub>	0.57 <sub>3</sub>	22 <sub>2</sub>
<b>Doblete2</b>	-	-	-	-	2.1 <sub>1</sub>	0.84 <sub>1</sub>	1.7 <sub>1</sub>	30 <sub>2</sub>

Recordando que según la técnica de DRX hay un 54 % de rutilo y un 46 % de la fase ternaria se puede suponer comparando las fracciones muy similares de fases paramagnéticas y ordenadas por EM que los iones de hierro paramagnéticos se encuentran en la fase rutilo mientras los iones de hierro ordenados corresponden a la fase ternaria. En ésta última, según el ajuste propuesto, la relación entre la población de los iones  $\text{Fe}^{+2}$  a  $\text{Fe}^{+3}$  es aproximadamente 4:1. *Berry et al*<sup>62</sup> cuando estudian el dopaje de magnetita con estaño,  $\text{Fe}_{3-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$  ( $x = 0.1, 0.2$ ) reportan que el  $\text{Sn}^{+4}$  sustituye a  $\text{Fe}^{+3}$  en sitios octaedrales lo que lleva a que para mantener el balance de carga del sistema aumente la población de  $\text{Fe}^{+2}$ . Así, para el caso de  $x = 0.2$ , la relación entre la población de los iones  $\text{Fe}^{+2}$  a  $\text{Fe}^{+3}$  reportada es aproximadamente 3:2. Esto permite decir que en nuestro caso la concentración de estaño ( $x$ ) podría ser mayor de 0.2 en acuerdo con lo determinado por DRX.

### Medidas magnéticas

Las curvas de magnetización versus campo magnético aplicado ( $M$  vs  $H$ ) fueron tomadas a diferentes temperaturas, a saber: 300, 200, 100, 50 y 10 K. Las curvas tomadas a 300 K de las tres muestras se presentan en la figura 6.7.

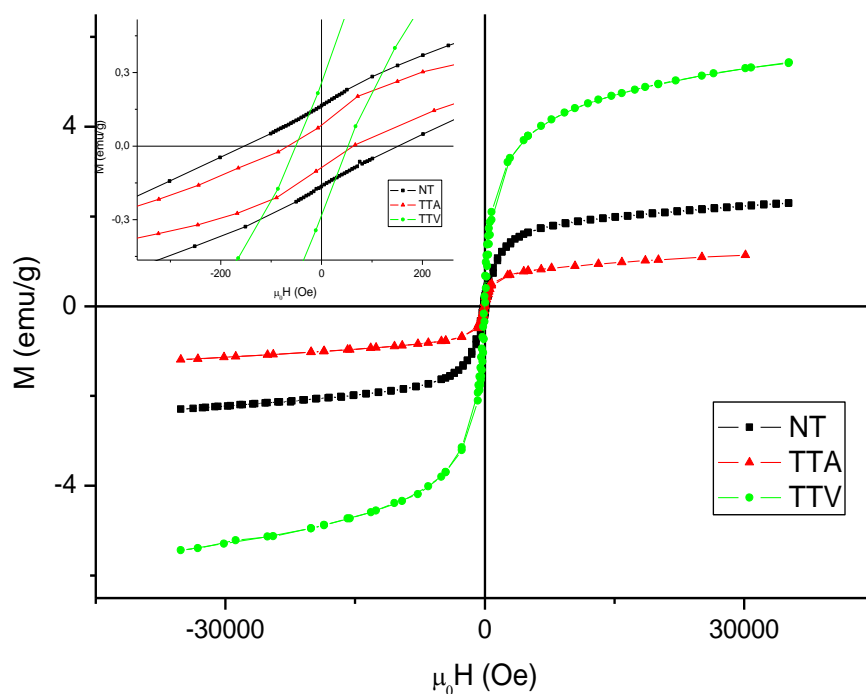


Figura 6.7: Los ciclos de  $M$  vs  $H$  tomados a 300 K. Recuadro: ampliación de la zona central.

Las curvas revelan un comportamiento tipo ferromagnético además de paramagnético. De las tres muestras, la TTA presenta la magnetización más débil a temperatura 300 K mientras que la curva correspondiente a la muestra NT presenta una magnetización intermedia. Los ciclos de histéresis de la TTA correspondientes a menores temperaturas se muestran en la figura 6.8:

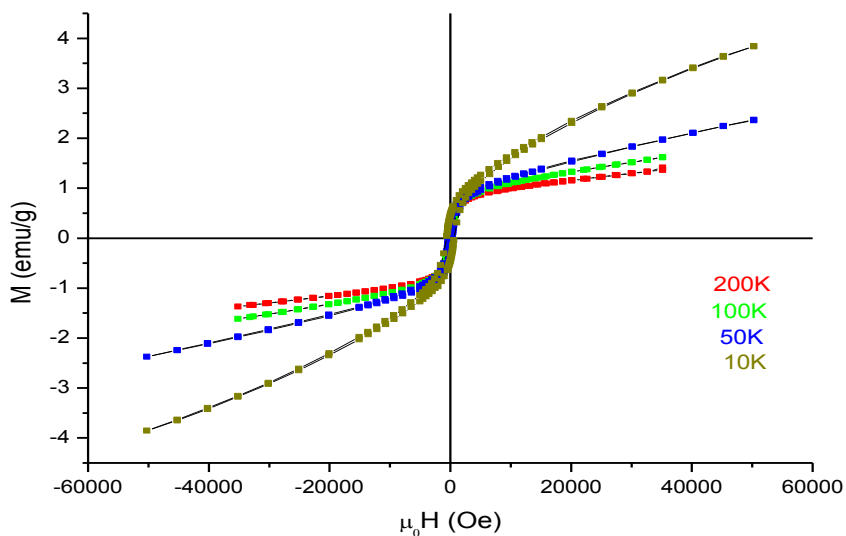


Figura 6.8: M vs H correspondientes a la muestra TTA.

Las curvas nunca llegan a saturar indicando la presencia de una contribución paramagnética en los ciclos. Dado que la fase hematita no contribuye en forma importante a las curvas de magnetización, no se incluirá una contribución para esta fase a fin de minimizar la cantidad de parámetros de ajuste. Para poder simular los ciclos de histéresis se propone una contribución FM y una paramagnética. En la Tabla 6.3 se presenta la evolución de los parámetros ajustados correspondientes a los ciclos de histéresis. La contribución FM la podemos asociar básicamente con la fase ternaria hallada por EM y DRX.

Tabla 6.3: Parámetros de ajuste de los ciclos de la muestra TTA. T: temperatura (K),  $M_s$ : magnetización de saturación (emu/g),  $H_c$ : campo coercitivo (Oe),  $\chi$ : susceptibilidad paramagnética (emu/g Oe).

T	$M_s$	$H_c$	$\chi, \times 10^{-5}$
300	0.77 <sub>1</sub>	102 <sub>7</sub>	1
200	0.85 <sub>1</sub>	135 <sub>54</sub>	2
100	0.89 <sub>1</sub>	206 <sub>7</sub>	2
50	0.93 <sub>1</sub>	313 <sub>10</sub>	3
10	0.99 <sub>2</sub>	804 <sub>17</sub>	-

En el rango de temperaturas de 300 a 50 K la contribución paramagnética en las curvas de magnetización se simuló con una recta. La pendiente de la cual es el parámetro de ajuste indicado como la susceptibilidad paramagnética  $\chi$  (emu/gOe). El valor de  $\chi$  tiene un orden de magnitud de  $10^{-5}$  valor característico de un paramagneto. A la temperatura de 10 K la contribución paramagnética es simulada con la función de Brillouin. El momento angular total  $J$  de los átomos paramagnéticos de hierro es de  $2.4 \mu_B$  indicando que la mayoría de los átomos paramagnéticos tienen estado de oxidación +3, lo que concuerda con los resultados de la técnica XAS (XANES). Utilizando los dos parámetros de ajuste de la función de Brillouin, magnetización de saturación paramagnética (4.6 emu/g) y el momento angular total ( $2.4 \mu_B$ ) se pudo estimar la cantidad de átomos paramagnéticos a la temperatura 10 K y compararla (basándose en la fracción de átomos paramagnéticos en el espectro Mössbauer) con la cantidad de átomos paramagnéticos a TA. A 10 K sólo un 13 % de los iones de Fe que estaban en estado paramagnético a TA continúan siendo paramagnéticos. Como no se observa la aparición de una nueva fase ferro/ferrimagnética en los ciclos magnéticos a bajas temperaturas, se concluye que un 87 % de los iones de Fe se han ordenado antiferromagnéticamente a bajas temperaturas.

Las curvas de  $M$  vs  $H$  obtenidas a diferentes temperaturas para la muestra TTV se muestran en la figura 6.9.

En analogía con la muestra TTA, a temperatura ambiente el ciclo  $M$  vs  $H$  se simuló proponiendo una contribución tipo FM asociada con la presencia de la fase ternaria y también una contribución PM para dar cuenta de los iones paramagnéticos.

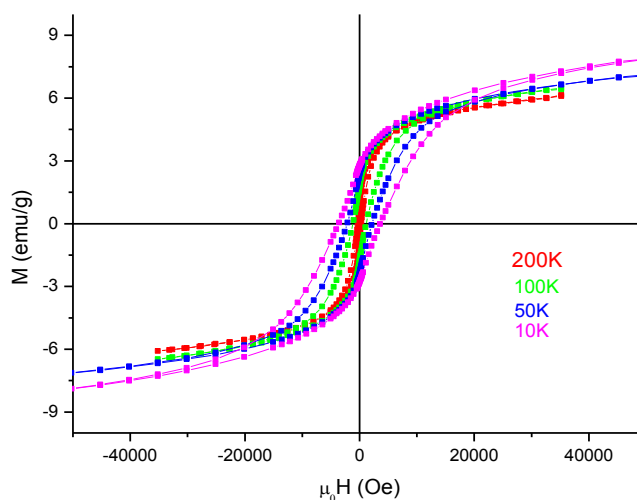


Figura 6.9:  $M$  vs  $H$  correspondiente a la muestra TTV.

El ciclo medido a 200K no pudo ser reproducido con una sola contribución FM por lo tanto se proponen dos contribuciones FM y la contribución paramagnética (las curvas no saturan). Este modelo de ajuste se mantiene hasta 50K. En la Tabla 6.4 se hallan los valores de los parámetros ajustados. La relación entre los valores de magnetización a temperatura ambiente entre la muestra TTA y TTV está en bastante buen acuerdo con los porcentajes estimados de la fase ternaria en estas muestras, aunque es posible que el ternario no presente la misma composición en ambas.

Tabla 6.4: Parámetros de ajuste de los ciclos de la muestra TTV. T: temperatura (K),  $M_{s1}$  y  $M_{s2}$ : magnetización de saturación (emu/g),  $H_{c1}$  y  $H_{c2}$ : campo coercitivo (Oe),  $\chi$ : susceptibilidad paramagnética (emu/g Oe).

	$M_{s1}$	$H_{c1}$	$M_{s2}$	$H_{c2}$	$\chi, \times 10^{-5}$
<b>300</b>	4.0 <sub>2</sub>	104 <sub>20</sub>	-	-	5
<b>200</b>	4.1 <sub>1</sub>	510 <sub>24</sub>	0.9 <sub>1</sub>	83 <sub>14</sub>	4
<b>100</b>	4.6 <sub>1</sub>	1870 <sub>50</sub>	0.9 <sub>1</sub>	230 <sub>30</sub>	3
<b>50</b>	5.2 <sub>1</sub>	3286 <sub>73</sub>	1.0 <sub>1</sub>	509 <sub>37</sub>	3
<b>10</b>	5.9 <sub>1</sub>	4955 <sub>93</sub>	0.8 <sub>1</sub>	952 <sub>77</sub>	-

Se observa que el valor de la susceptibilidad paramagnética ( $\chi$ ) cambia con la temperatura en acuerdo con el ordenamiento observado (nueva contribución FM en el ajuste). Un incremento importante en la  $M_s$  y el campo coercitivo de la primera componente ferromagnética dan indicios de que una nueva contribución ferromagnética aparece entre 50 y 10K. El ajuste para el ciclo de 10 K utilizando tres contribuciones FM no da como resultado parámetros con significado físico. Por otro lado un ajuste del mismo ciclo con dos FM y la función de Brillouin da como resultado los valores reportados en la Tabla 6.4 para las componentes FM y un valor de momento angular total  $J$  de 3.7  $\mu_B$ . Se puede observar que el ciclo se cierra en el máximo campo medido lo que determina que no haya una región donde se obtiene solo la contribución PM y debido a esto es el valor de  $J$  obtenido del ajust.

## Conclusión

Los tratamientos térmicos a 773 K realizados en diferentes atmósferas sobre la muestra  $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  molida 2 h presentan como característica relevante los diferentes estados de oxidación de los iones Fe. Si el tratamiento térmico es efectuado en aire los iones de Fe se encuentran mayormente con estado de oxidación +3 mientras que si es realizado en vacío se observa la coexistencia de iones de Fe con estados de oxidación +3 y

+2. Después de ambos tratamientos se detecta la formación de una fase ternaria  $\text{Sn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (con  $x \approx 0.4$ ), en mayor porcentaje para el tratamiento en vacío. Las medidas de magnetización revelan que el tratamiento en vacío favorece la respuesta ferromagnética de la muestra. La fase ternaria posiblemente sea la responsable del comportamiento ferromagnético observado en los ciclos de histéresis ya que ha sido reportada como ferro/ferrimagnética con temperaturas de Curie superiores a ambiente, en nuestro caso determinamos su  $T_c$  en 470 K. Aunque se obtiene un mayor porcentaje de la espinela dopada con Sn con un tratamiento térmico en vacío que en aire, no se puede analizar la influencia de vacancias de oxígenos ni del porcentaje mayor de iones de  $\text{Fe}^{+2}$  en rutilo como parte del mecanismo global responsable del magnetismo.

## Capítulo 7. $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ preparado por síntesis química

### *Preparación de las muestras*

Las muestras fueron preparadas por medio de síntesis química por vía húmeda (ver Capítulo 4.2: Método químico).

La concentración de hierro en las muestras  $\text{Sn}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_{(2-y)}$  fue determinada por EDS (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*). Las concentraciones medidas fueron 0.10, 0.16 y 0.25 correspondientes a las concentraciones nominales de 0.11, 0.14 y 0.20, respectivamente.

### *Difracción de rayos X*

Los difractogramas de las muestras dopadas se compararon con el correspondiente a rutilo- $\text{SnO}_2$  sintetizado por el mismo método. Todos los difractogramas muestran picos únicamente de la estructura tetragonal del rutilo (Fig.7.1). La intensidad de los picos de Bragg fue dibujada en escala logarítmica para facilitar la detección de la presencia de pequeñas cantidades de fases secundarias. No hubo evidencia de líneas de difracción correspondientes a hierro metálico, óxidos de hierro u otra fase binaria o ternaria. Esto significa que se logró una buena dilución de los átomos de hierro en la estructura del rutilo mediante este método.

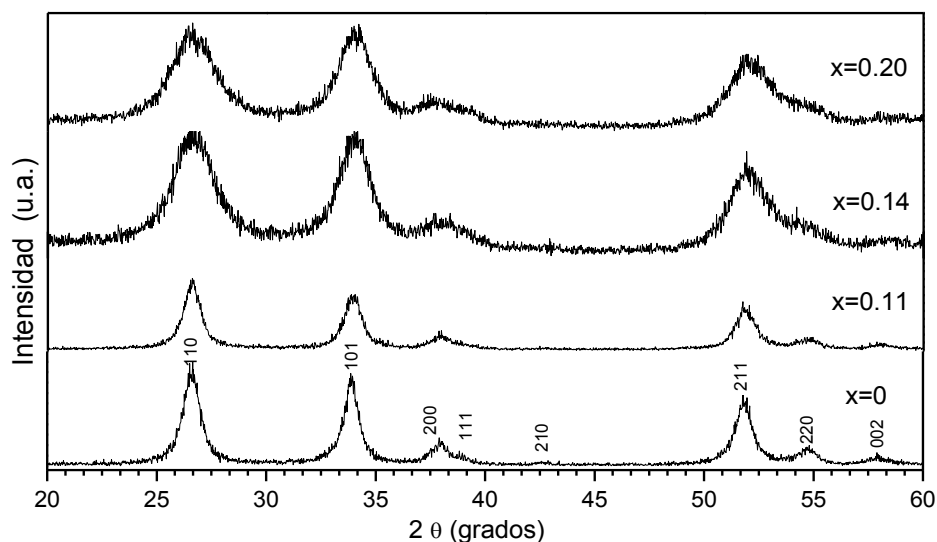


Figura 7.1: Difractogramas de todas las muestras en el intervalo de  $2\theta = 20\text{-}60^\circ$ . Se muestran los índices de Miller correspondientes a la fase rutilo.

A medida que se aumenta la concentración del dopante los dos parámetros de celda,  $a$  y  $c$ , disminuyen (Fig.7.2a), lo que produce una contracción en el volumen de la celda del rutilo (Fig.7.b).

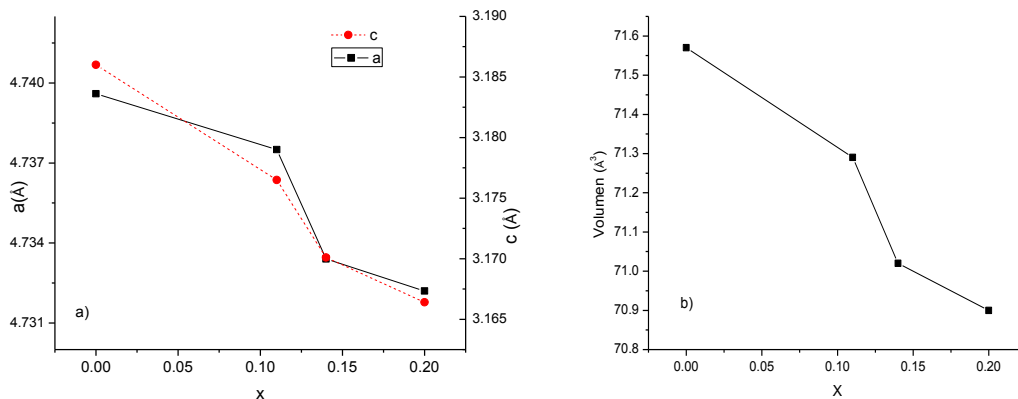


Figura 7.2: Evolución de a) parámetros de red  $a$  y  $c$  y b) volumen de la celda unitaria en función de la concentración.

Debido a que el radio iónico de  $\text{Fe}^{+3}$  es menor que el radio iónico de  $\text{Sn}^{+4}$  para la misma coordinación de oxígenos como primeros vecinos (0.645 Å y 0.69 Å, respectivamente), se espera una reducción de la celda unitaria. Además, esta reducción puede deberse también a la aparición de las vacancias de oxígenos después del dopaje (debido al balance de carga como se mencionó en el Capítulo 5). La contracción de la celda unitaria del rutilo también fue observada para concentraciones más bajas ( $x \leq 0.10$ )<sup>4</sup>. Cuando  $x$  aumenta, los picos de difracción aparecen más anchos indicando posibles cambios en el tamaño de cristalita y/o tensión en la red cristalina (Fig.7.1). Usando el programa MAUD, el tamaño de cristalita de la muestra no dopada se estimó en 12.3 nm decreciendo cuando  $x$  crece llegando a 5 nm para la muestra con  $x = 0.20$  (Fig.7.3). Estos resultados están en acuerdo con aquellos reportados en las referencias<sup>4,33</sup>, donde también se encontró una reducción del tamaño de cristalita con la agregación de Fe. El incremento del contenido de Fe en las muestras seguramente aumenta la formación de vacancias de oxígenos como lo requiere el balance de carga. Este efecto en combinación con el menor radio iónico de los iones de hierro puede perturbar el ordenamiento cristalográfico de largo alcance llevando a una disminución del tamaño de cristalita cuando la concentración del hierro aumenta.

Para la muestra con la concentración nominal  $x = 0.20$  se ha aplicado la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM) a fin de estimar tamaño de partículas. El resultado se presenta en la Fig.7.3 (der.) en forma de histograma que fue ajustado con una función del tipo log-normal que indica el perfil de distribución de tamaños. El valor medio



de partículas obtenido usando esta función fue de  $4.85_7$  nm, el cual está en muy buen acuerdo con el resultado obtenido por DRX,  $5.0_1$  nm.

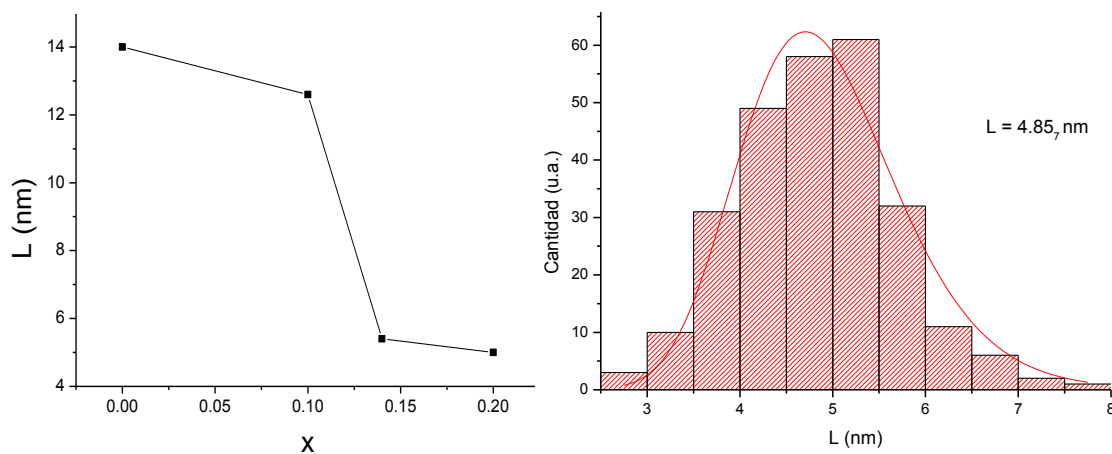


Figura 7.3: Evolución del tamaño de cristalita con la concentración del dopante por DRX. Los errores no superan 0.1 nm (izq.) La distribución del tamaño de partículas de la muestra con  $x = 0.20$  obtenida por TEM (der.)

### ***Espectroscopía Mössbauer***

El espectro de la muestra con  $x = 0.11$  se presenta en el rango de velocidades [-10 mm/s, 10 mm/s] (Fig. 7.4).

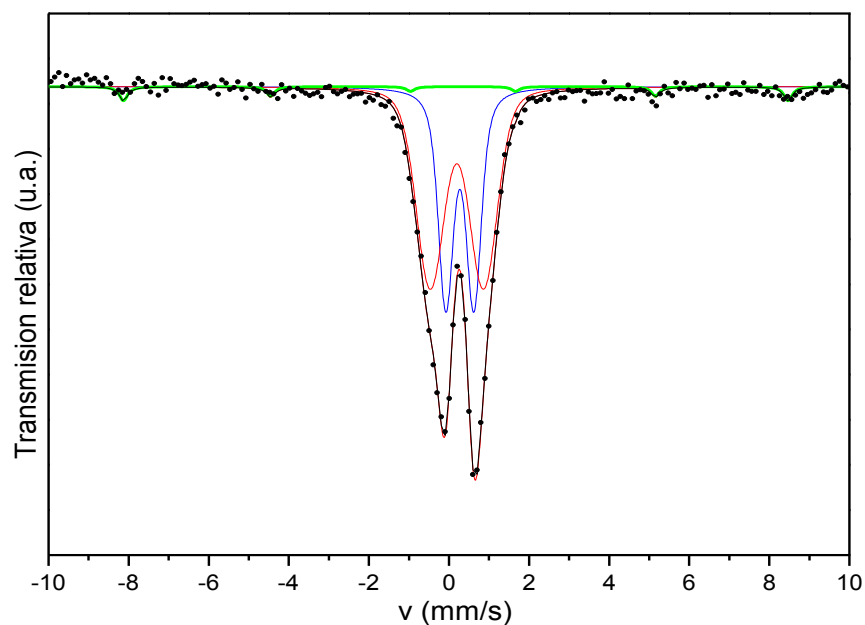


Figura 7.4: Espectro Mössbauer a TA de la muestra  $\text{Sn}_{0.89}\text{Fe}_{0.11}\text{O}_2$ .

El espectro fue reproducido con un sextete (interacción magnética dipolar) y dos dobletes (interacciones cuadrupolares eléctricas). Los parámetros de ajuste de la interacción dipolar magnética (Tabla 7.1) son similares a los de hierro en la fase de hematita. Esta interacción es minoritaria ya que la fracción de estos átomos es de un 3 %. Los espectros correspondientes a las muestras con  $x = 0.14$  y  $0.20$  no presentaron interacciones magnéticas (ver Fig.7.5). La señal central asociada con interacciones paramagnéticas es evidente, mientras no hay evidencia del ordenamiento magnético dentro del límite de detección de esta técnica. Para reproducir la parte central de los espectros se utilizaron interacciones cuadrupolares eléctricas indicando diferentes entornos de Fe en la estructura de rutilo. En la Tabla 7.1 se presentan los parámetros de los ajustes de estas muestras.

Tabla 7.1: Parámetros correspondientes a los ajustes Mössbauer :  $\Delta Q$ : desdoblamiento cuadrupolar (mm/s),  $\delta$ : corrimiento isomérico (mm/s),  $\sigma$ : desviación Voigtiana (mm/s), B: campo hiperfino (T),  $\epsilon$ : corrimiento cuadrupolar (mm/s), P: porcentaje. Sub-índices 1 y 2 identifican las dos interacciones paramagnéticas.

x	$\Delta Q1$	$\Delta Q2$	$\delta 1$	$\delta 2$	$\sigma 1$	$\sigma 2$	P1	P2	B	$\delta$	$\epsilon$	P
0.11	0.70 <sub>1</sub>	1.33 <sub>1</sub>	0.37 <sub>1</sub>	0.30 <sub>1</sub>	0.25 <sub>1</sub>	0.58 <sub>1</sub>	38 <sub>3</sub>	59 <sub>3</sub>	51.6 <sub>3</sub>	0.36 <sub>3</sub>	-0.18 <sub>6</sub>	3.3 <sub>7</sub>
0.14	0.69 <sub>1</sub>	1.36 <sub>4</sub>	0.35 <sub>3</sub>	0.29 <sub>1</sub>	0.23 <sub>1</sub>	0.49 <sub>2</sub>	49 <sub>3</sub>	51 <sub>3</sub>	-	-	-	-
0.20	0.71 <sub>1</sub>	1.29 <sub>4</sub>	0.37 <sub>3</sub>	0.31 <sub>1</sub>	0.22 <sub>1</sub>	0.47 <sub>2</sub>	44 <sub>4</sub>	56 <sub>4</sub>	-	-	-	-

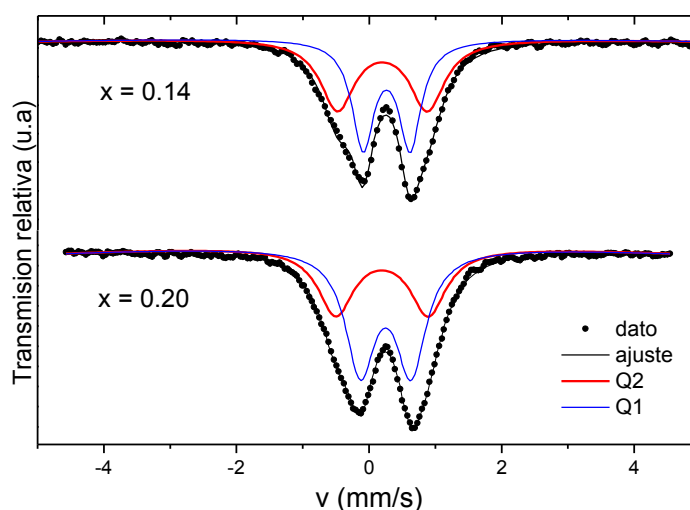


Figura 7.5: Espectros Mössbauer de  $\text{Sn}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_2$  con  $x = 0.14$  y  $0.20$ . Q1 y Q2 son las interacciones cuadrupolares eléctricas.

Todos los ajustes fueron realizados usando líneas con el perfil Voigtiano. Los parámetros hiperfinos de la única contribución magnética ( $x = 0.11$ ) permiten identificar la interacción como Fe en la fase hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Los valores de corrimiento isomérico ( $\delta_1$  y  $\delta_2$ ) son característicos de iones de hierro con el estado de oxidación +3. Como por DRX la única fase presente en las muestras es la de rutilo, las interacciones paramagnéticas de  $\text{Fe}^{+3}$  corresponden a diferentes entornos de iones de hierro en la estructura. En general valores grandes del desdoblamiento cuadrupolar son atribuidos al entorno de  $\text{Fe}^{+3}$  (en este caso) más distorsionado. Cuando un  $\text{Sn}^{+4}$  es remplazado por un  $\text{Fe}^{+3}$  en la estructura del rutilo, el balance de carga iónica requiere que se cree una vacancia de oxígeno en la estructura. Los cálculos *ab initio* han demostrado que una vacancia de oxígeno prefiere localizarse cerca de un ion de hierro<sup>64</sup>. En base a esto los entornos más distorsionados de hierro ( $\Delta Q$  grande) pueden asociarse con iones de hierro posiblemente con vacancias cercanas.

### Medidas Magnéticas

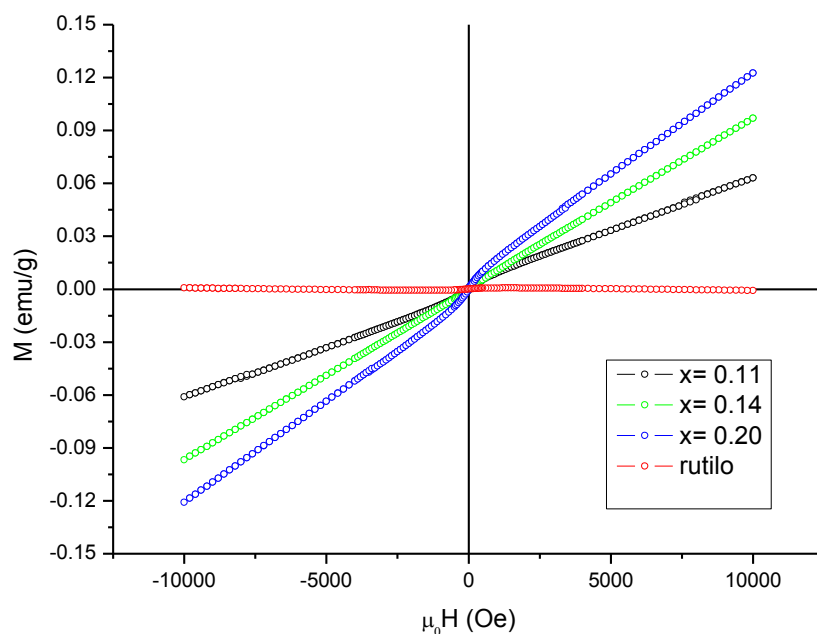


Figura 7.8: ciclos de histéresis de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  ( $x = 0, 0.11, 0.14$  y  $0.20$ ) tomados a TA.

En la Fig.7.8 se presentan las curvas de M vs H tomadas a la temperatura 300 K correspondientes a todas las muestras (rutilo es la muestra sin dopaje). Como se aprecia, la señal de rutilo puro es diamagnética. El dopaje con hierro cambia la respuesta magnética del sistema. Las muestras tienen una especie de lazo, muy pequeño, además de una contribución paramagnética dominante. La contribución ordenada es tan débil que se hace

imposible simularla con una función tipo ferromagnética. Esto posiblemente se deba a la contaminación de las muestras al manipularlas durante el procedimiento de preparación para realizar las medidas magnéticas. Recordando el resultado de EM para la muestra con  $x = 0.11$  que revela la existencia de una fracción de la fase hematita, también se podría atribuir la respuesta magnética en esta muestra a la existencia de esta fase ordenada, la cual es un ferromagneto débil a TA y transiciona a un estado antiferromagnético a aproximadamente 263 K (la temperatura de Morin  $T_M$ ). Por lo cual, la curva M vs H de hematita por debajo de  $T_M$  será simplemente una línea recta.

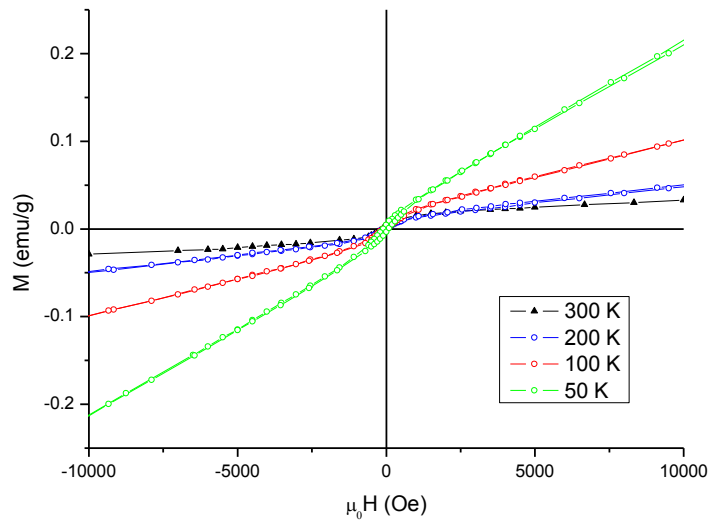


Figura 7.9: Los ciclos de histéresis de la muestras con  $x = 0.11$  tomados a 300, 200, 100 y 50 K

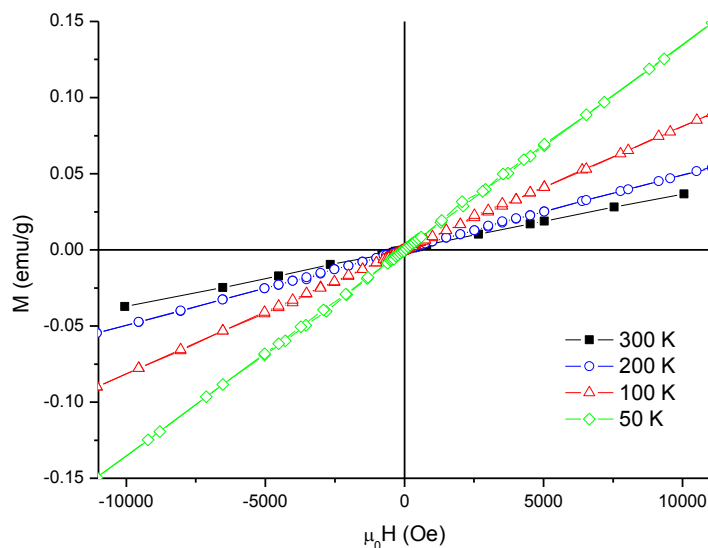


Figura 7.10: Los ciclos de histéresis de la muestras con  $x = 0.14$  tomados a 300, 200, 100 y 50 K

Como se ve de la figura 7.9, el lazo magnético persiste hasta temperaturas por debajo de la  $T_M$ , como no se observa ningún cambio en la medida de la susceptibilidad-ac en la región de la  $T_M$  (Fig.7.13) esto indica que la transición de fase no ha tenido lugar. Esto puede explicarse en base a dos posibilidades. La primera es que los iones de  $\text{Sn}^{+4}$  son muy efectivos para reducir o hasta eliminar la temperatura de transición  $T_M$  de la hematita. La segunda es que para partículas de hematita muy pequeñas (por debajo de 15 nm) el comportamiento ferromagnético débil persiste hasta 4.3 K<sup>56</sup>. En nuestro caso ambas posibilidades podrían ser las causas para la inhibición de la transición de Morin. Por lo visto, para las concentraciones mayores ( $x = 0.14$  y  $0.20$ ) hay pequeñísimas fracciones de impureza, por debajo de límite de detección de la técnica Mössbauer, que pueden ser detectadas solamente mediante medidas magnéticas. La magnetización proveniente de estos átomos ordenados es muy débil.

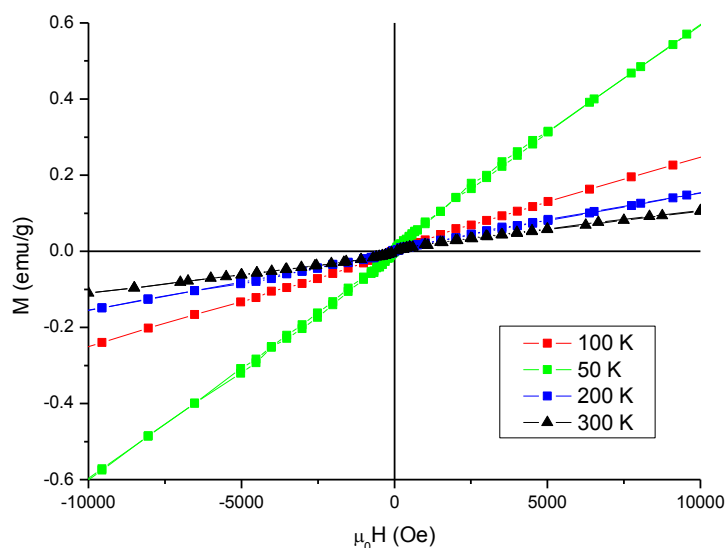


Figura 7.11: Los ciclos de histéresis de la muestras con  $x = 0.20$  tomados a 300, 200, 100 y 50 K

Mayoritariamente la señal de todas las muestras dopadas es paramagnética (Fig7.9-7.11). Se observa que a medida que la temperatura baja, crece la susceptibilidad (crece la pendiente de la línea recta), comportamiento típico de un paramagneto. El orden de magnitud de la susceptibilidad paramagnética es  $10^{-5} - 10^{-6}$ , el resultado esperado para un paramagneto.

Las mediciones  $M$  vs  $T$  y susceptibilidad-ac de las muestras con  $x = 0.14$  y  $0.20$  (Fig.7.12 y Fig.7.13) son muy similares entre sí y revelan un comportamiento paramagnético de las muestras en todo el rango de temperatura medido. Las curvas de susceptibilidad y FC fueron simuladas con la función de Curie-Weiss,  $\chi = \chi_0 + C/(T + \theta)$ <sup>33</sup>, donde  $C$  es la constante de Curie y  $\chi_0$  es una contribución no paramagnética. El parámetro de ajuste  $\theta$ , próximo a 6 K para todas las muestras, indica el acoplamiento

antiferromagnético de los iones de hierro por debajo de esta temperatura. En la figura 7.14 (der.) se presenta la curva FC de la muestra  $\text{Sn}_{0.80}\text{Fe}_{0.20}\text{O}_2$  ajustada con la función arriba mencionada.

Las medidas de  $M$  vs  $H$  realizadas a la temperatura de 10 K fueron reproducidas usando la función de Brillouin. Los parámetros de ajustes se presentan en la Tabla 7.2. Usando el valor de  $J$  obtenido de las curvas tomadas a 10 K, se estimó el número de iones que permanece en estado paramagnético a 10 K el cual fue comparado con el número nominal de átomos de hierro presentes a 300 K. Para las concentraciones  $x = 0.11$  y 0.14 permanecen aproximadamente un 10 % de los iones de hierro en estado paramagnético a la temperatura 10 K y para  $x = 0.20$  alrededor de un 15 %. Esto implica que hay una fracción importante de iones de Fe que se ordenan antiferromagnéticamente ya que no hay evidencias del orden ferro/ferrimagnético en los ciclos de histéresis. Esto está de acuerdo con lo observado en las curvas de susceptibilidad y magnetización en función de la temperatura.

Tabla 7.2: Los parámetros de ajuste de los ciclos  $M$  vs  $H$  tomados a 10 K y simulados con la función de Brillouin:  $M_0$  es la magnetización de saturación (emu/g),  $J$  es el momento angular total ( $\mu_B$ ).  $P$  es la fracción de iones en estado paramagnético (calculado)

Concentración	$M_0$	$J$	$P$
$x = 0.11$	$5.0_1$	2.3	10
$x = 0.14$	$6.7_1$	2.5	10
$x = 0.20$	$6.8_1$	2.5	15

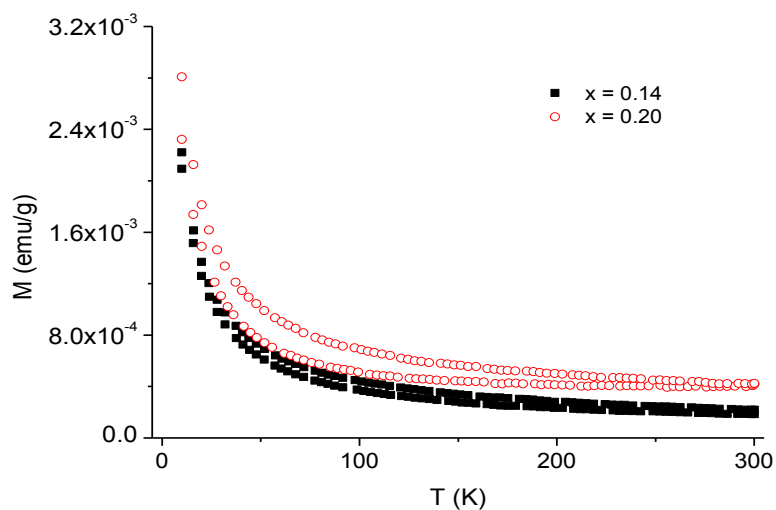


Figura 7.12: Curvas ZFC-FC de las muestras con  $x = 0.14$  y 0.20.

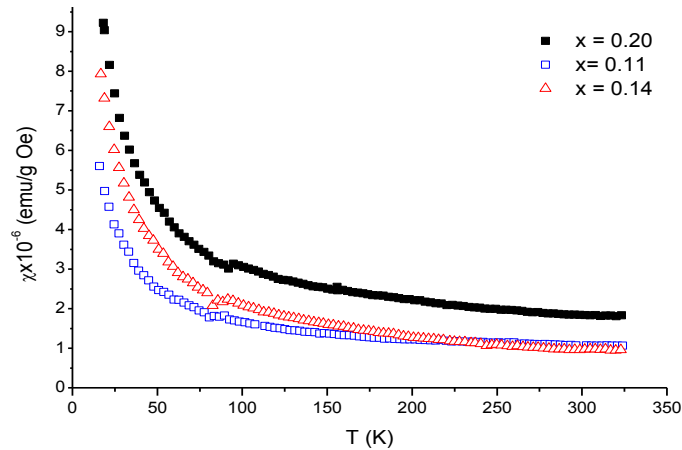


Figura 7.13: Componente  $\chi$  en fase de la susceptibilidad-ac de las muestras.

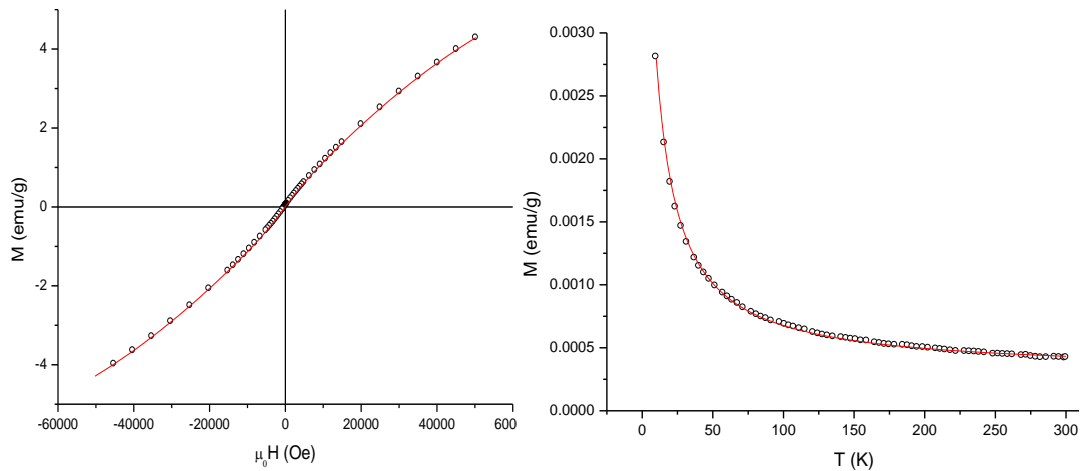


Figura 7.14:  $M$  vs  $H$  a 10 K (izq.) y FC a 20 Oe (der.) de  $\text{Sn}_{0.80}\text{Fe}_{0.20}\text{O}_2$ . Los círculos son datos experimentales, curva roja es el ajuste.

## Conclusión

Las muestras de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  con  $0.11 \leq x \leq 0.20$  preparadas mediante el método químico presentan únicamente la fase rutilo indicando una buena incorporación de los átomos de Fe al óxido. El comportamiento hiperfino indica que el estado de oxidación de los iones de hierro es +3, con dos entornos caracterizados por diferente valor del desdoblamiento cuadrupolar indicando diferentes configuraciones atómicas alrededor del átomo sonda, posiblemente asociadas a entornos con o sin vacancias de oxígeno. Para todas las concentraciones se observó comportamiento paramagnético a temperatura ambiente detectándose el ordenamiento antiferromagnético de aproximadamente 90 % de iones de Fe a baja temperatura. Los restantes iones que se encuentran en estado paramagnético presentan un valor de  $J$  próximo a  $2.5 \mu_B$  indicando que estos iones tienen un estado de oxidación +3.

# Capítulo 8. Sistema SnO<sub>2</sub> dopado con FeO

## Preparación de las muestras

Los precursores utilizados fueron SnO<sub>2</sub>, con estructura de rutilo y FeO con estructura wurtzita. Se estudió la influencia de la atmósfera en las propiedades estructurales, hiperfinas y magnéticas de las muestras, para ello se realizaron moliendas en argón y en aire. Además, se exploraron diferentes concentraciones nominales de Fe (entre 2.5 y 10 % atómico) y diferentes tiempos de molienda entre 1 h y 10 h para muestras preparadas en atmósfera de argón. En la Tabla 8.1 se presenta la nomenclatura utilizada para nombrar a las muestras.

Tabla 8. 1: Lista de muestras y condiciones de preparación.

Muestra	Atmósfera	Tiempo de molienda (h)	Concentración de Fe (% at.)
SnFeO2.5%V	Argón	10	2.5
SnFeO5%V	Argón	10	5
SnFeO10%V	Argón	10	10
SnFeO10%A	Aire	10	10
SnFeO1h	Argón	1	10
SnFeO2.5h	Argón	2.5	10
SnFeO5h	Argón	5	10

## Difracción de rayos X

Los difractogramas correspondientes a diferentes concentraciones de Fe en atmósfera de Ar se presentan en la figura 8.1. En la parte inferior de la figura están indicadas las posiciones de las líneas de difracción correspondientes a la estructura de rutilo de SnO<sub>2</sub>. No se observan trazos del precursor FeO, ni de la formación de otros óxidos binarios y/o ternarios para ninguna de las concentraciones estudiadas, indicando que los átomos de Fe se han incorporado a la estructura del rutilo para 10 h de molienda. En la Tabla 8.2 se presentan los parámetros de red *a* y *c* junto con el tamaño de cristalita obtenidos luego de un refinamiento de los difractogramas usando el programa MAUD. Se puede apreciar un cambio en el volumen de la celda debido a la incorporación de los



átomos de Fe. Se puede concluir que el agregado de Fe no afecta el tamaño de cristallita obtenido luego de la molienda.

En la Fig.8.2 se presentan los difractogramas correspondientes a 10 h de molienda de las muestras dopadas con 10 % at. de Fe molidas en diferentes atmósferas. Se detecta una leve variación en los parámetros de red y en el tamaño de cristallita (Tabla 8.2).

Tabla 8.2: Resultados del análisis de los difractogramas.  $a$  y  $c$ : parámetros de celda de la fase rutilo (Å), V: volumen de celda de la fase rutilo (Å<sup>3</sup>), L: tamaño de cristallita (Å).

Muestra	$a$	$c$	V	L
SnFeO2.5%V	4.7470 <sub>6</sub>	3.1780 <sub>6</sub>	71.61 <sub>3</sub>	119 <sub>1</sub>
SnFeO5%V	4.7410 <sub>5</sub>	3.1740 <sub>5</sub>	71.34 <sub>3</sub>	96 <sub>1</sub>
SnFeO10%V	4.7394 <sub>6</sub>	3.1752 <sub>6</sub>	71.32 <sub>3</sub>	107 <sub>1</sub>
SnFeO10%A	4.7417 <sub>6</sub>	3.1755 <sub>6</sub>	71.39 <sub>3</sub>	101 <sub>1</sub>
SnFeO1h	4.773 <sub>1</sub>	3.199 <sub>1</sub>	72.88 <sub>5</sub>	128 <sub>1</sub>
SnFeO2.5h	4.745 <sub>1</sub>	3.182 <sub>2</sub>	71.64	117 <sub>2</sub>
SnFeO5h	4.747 <sub>1</sub>	3.179 <sub>1</sub>	71.63	122 <sub>2</sub>

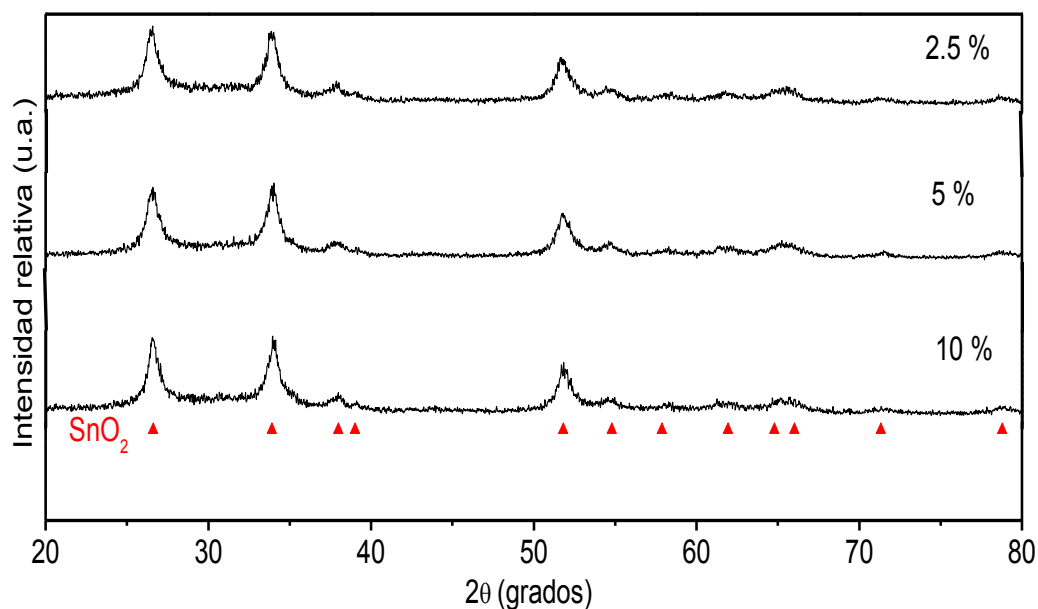


Figura 8.1: Difractogramas de las muestras molidas en la atmósfera de argón en función de la concentración de Fe. Triángulos rojos indican las posiciones correspondientes a rutilo SnO<sub>2</sub>

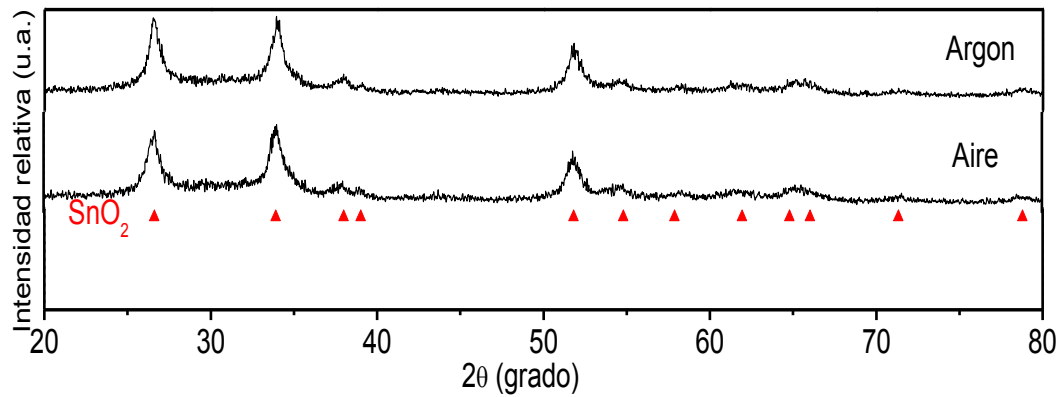


Figura 8.2: Difractogramas de las muestras molidas en la atmósfera de Ar y aire para 10 % at. de Fe

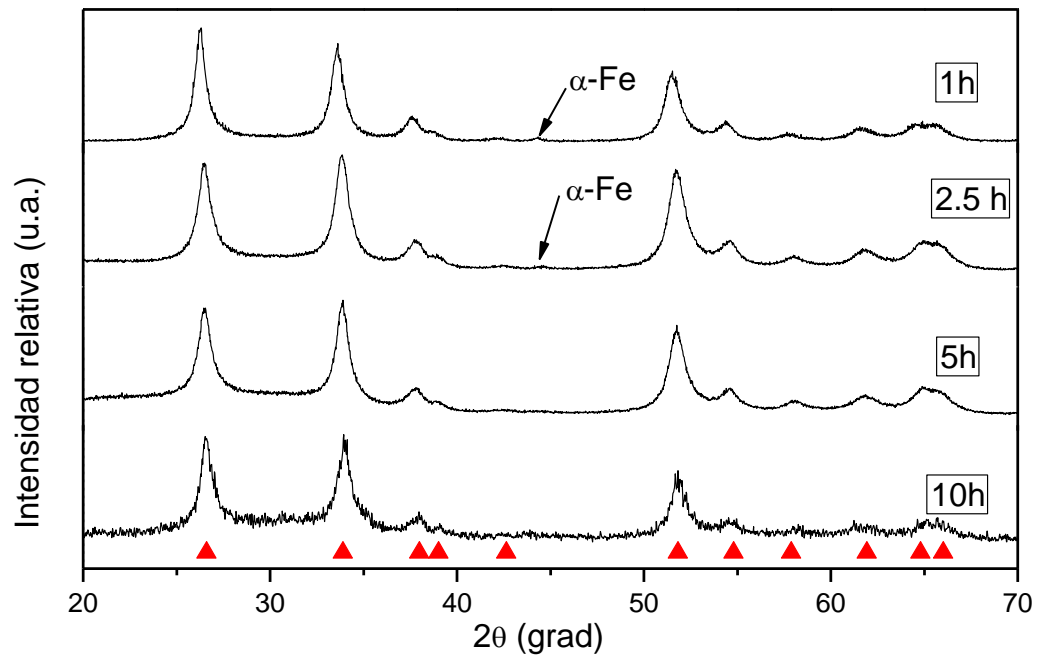


Figura 8.3: Difractogramas de las muestras molidas en atmósfera de Ar en función del tiempo de molienda para un 10 % at. Fe.

En la figura 8.3 se muestran los difractogramas de las muestras molidas en función del tiempo de molienda. Para los tiempos cortos (1 y 2.5 h) además de los picos principales pertenecientes a la fase rutilo, se observa el pico más intenso (110) de  $\alpha$ -Fe en la posición  $2\theta$  aproximadamente  $44.8^\circ$ . El mismo no se encuentra para las muestras molidas 5 y 10 h.

No se observan grandes cambios en el tamaño de cristalita ni en el volumen de la celda debidos al cambio en la concentración de Fe, tiempo de molienda o atmósfera de molienda.

### **XAS (XANES+ EXAFS)**

Los espectros XANES obtenidos para las muestras de SnFeO2.5% V, SnFeO5% V y SnFeO10% V fueron comparados con los XANES de FeO (estado de oxidación del hierro +2) y de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (estado de oxidación del hierro +3) tomados como referencia. Se observó que las muestras presentan un estado de oxidación intermedio entre +2 y +3 (Fig.8.4).

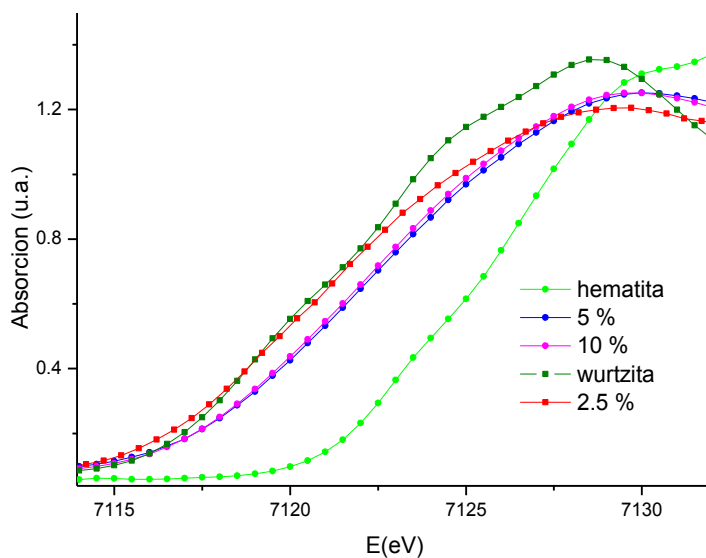


Figura 8.4: La región XANES de las muestras SnFeO2.5% V, SnFeO5% V y SnFeO10% V comparados con referencias de hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y wurtzita (FeO).

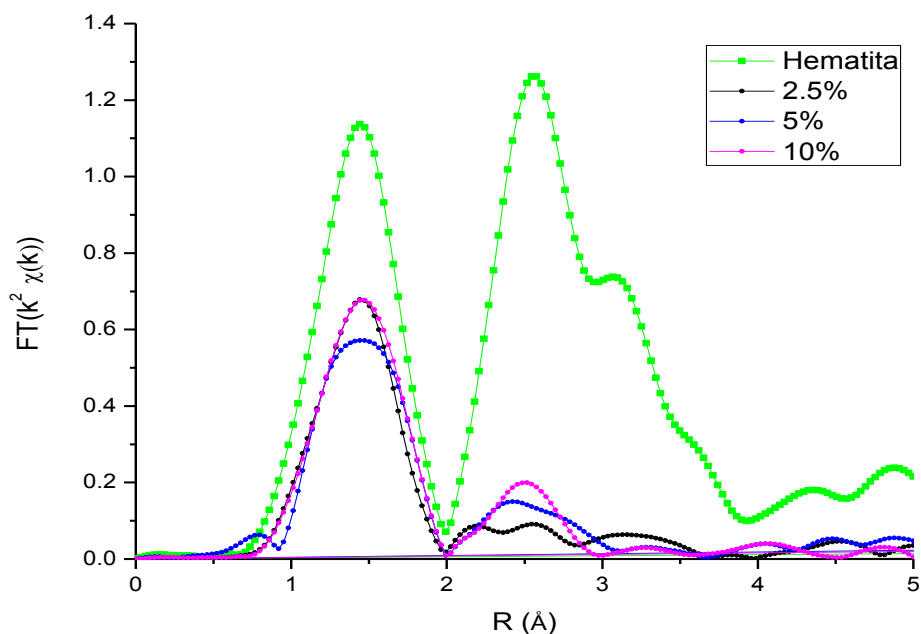


Figura 8.5: Transformada de Fourier correspondientes a las muestras SnFeO2.5% V, SnFeO5% V y SnFeO10% V y a la referencia de hematita en el intervalo de 0 a 5 Å.

Las transformadas de Fourier (TF) de los espectros EXAFS se presentan en la figura 8.5. Se observa la reducción de la amplitud del primer pico, correspondiente a la primera esfera de coordinación Fe-O, comparado con la amplitud del primer pico de la hematita. Se tomó la señal de hematita porque para un hierro ubicado en el centro de la celda hay 6 oxígenos primeros vecinos al igual que para un átomo de Sn en la celda de rutilo. Además, en ambas estructuras las distancias del átomo central hasta los primeros vecinos (oxígenos) son muy próximas. Esta reducción del primer pico se puede atribuir a la presencia de vacancias de oxígenos en la proximidad de los iones de Fe. A fin de estimar el número de primeros vecinos se ajustó el primer pico de todas las transformadas (Tabla 8.3). El error en el número de primeros vecinos NN es cercano a 1 para todas las muestras. No se detectaron cambios en la coordinación de primeros vecinos oxígeno debido al aumento de la concentración de Fe en la muestra.

La segunda esfera de coordinación correspondiente a las medidas de las tres muestras es muy distinta de la observada para Fe en la fase hematita, además hay una notable reducción de la amplitud de la señal que es asociada a desorden químico alrededor de los átomos de Fe. Es notable la atenuación de la señal para mayores valores de R, lo que indica que no existe un orden de largo alcance en las muestras.

Tabla 8.3: Los resultados del ajuste de la primera esfera de coordinación (oxígenos) alrededor del átomo Fe. NN: número de primeros vecinos localizados a una distancia R (Å) del átomo central,  $\sigma^2$  el factor Debye-Waller

Muestra	NN	R	$\sigma^2$
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	1.998	0.011 <sub>1</sub>
SnFeO2.5%V	3.8	1.948	0.011 <sub>1</sub>
SnFeO5%V	3.4	1.948	0.011 <sub>1</sub>
SnFeO10%V	3.8	1.958	0.011 <sub>1</sub>

A fin de comparar las transformadas de Fourier con la señal que se observaría para un Fe en la estructura de rutilo se realizaron simulaciones de la señal EXAFS de rutilo (SnO<sub>2</sub>) a través del programa Artemis<sup>48</sup>. Se simuló la señal EXAFS con un átomo de Fe sustituyendo al Sn en el centro de la celda rutilo. Cuando se tomó la TF, la señal simulada de la primera capa (coordinación de oxígenos) coincide razonablemente bien con los resultados experimentales, indicando que el hierro se incorporó a la estructura de rutilo y que tiene oxígenos en la primera esfera de coordinación. Para simular la primera esfera acompañada por la segunda esfera de coordinación de rutilo (que originalmente consiste en dos átomos de Sn) se realizaron pruebas con i) dos átomos de Sn, ii) un átomo de Sn y un átomo de Fe y iii) dos átomos de hierro (Fig.8.6) en la segunda esfera.

Puede observarse a partir de la comparación de la forma de las TF, simulada y experimental, que a medida que se dopa con mayor cantidad de Fe el pico correspondiente a la segunda esfera de coordinación se asemeja a la forma del pico que se obtiene proponiendo más Fe en la segunda capa. Para el dopaje con 10 % atómico la forma del pico es la misma, aunque corrido en R. La diferencia de amplitud observada entre la curva experimental y la simulada se debe a los diferentes factores de Debye-Waller.

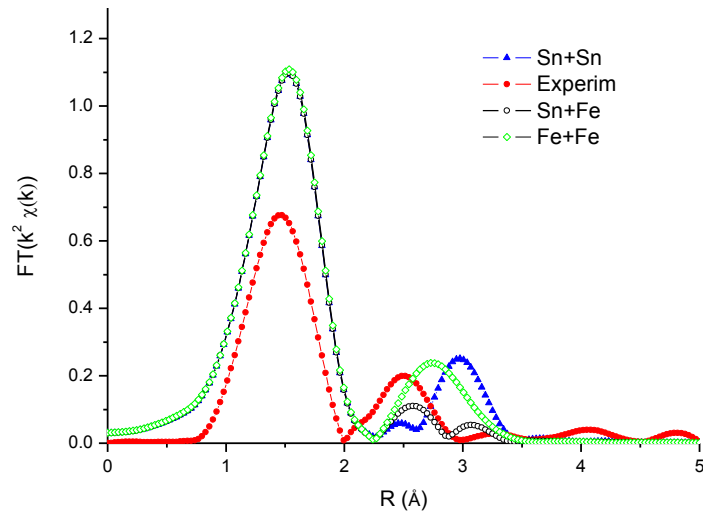


Figura 8.6: TF de la muestra SnFeO10%V comparada con las TF de la simulación de hierro en rutilo con: i) un átomo de Sn y un átomo de Fe; ii) dos átomos de Sn; iii) dos átomos de Fe, en la segunda esfera de coordinación.

### ***Espectroscopía Mössbauer***

En la figura 8.7 se presentan los espectros tomados a TA (mostrados en el mismo rango de velocidades [-10,10] (mm/s)) correspondientes a la muestras SnFeO10%V y SnFeO10%A.

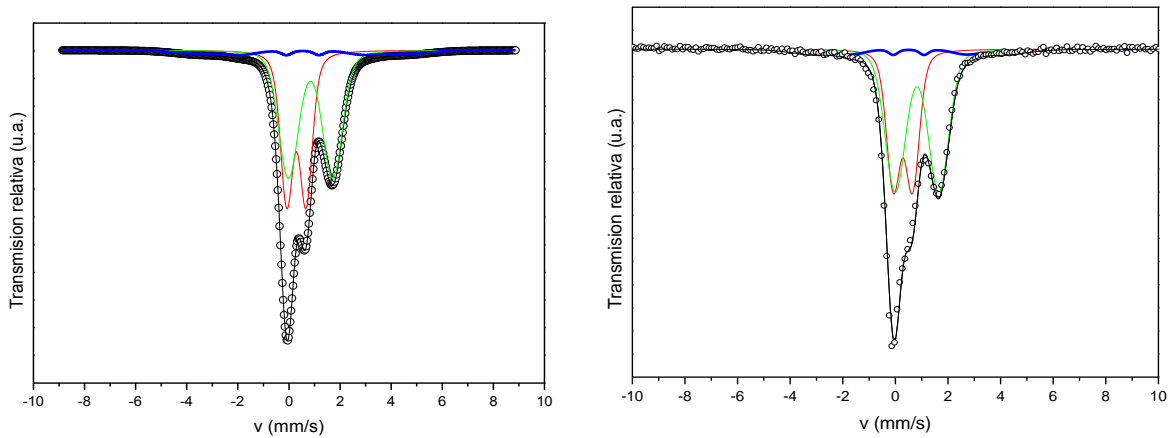


Figura 8.7: Espectros Mössbauer de las muestras SnFeO10%V (izq.) y SnFeO10%A (der.).

Para reproducir los espectros correspondientes a las muestras molidas en atmósfera de argón y aire durante 10 horas se propusieron tres interacciones: una contribución magnética dipolar representada por un sextete, y dos interacciones cuadrupolares eléctricas representadas por dobletes, con perfil de línea Voigtiano para cada una de las interacciones. Los dobletes tienen corrimientos isoméricos correspondientes a iones de  $\text{Fe}^{+2}$  y  $\text{Fe}^{+3}$ . Los

parámetros hiperfinos obtenidos de los ajustes de los espectros se presentan en la Tabla 8.4 (dos últimas filas).

Tabla 8.4: Parámetros hiperfinos:  $\delta$ : corrimiento isomérico (mm/s);  $\sigma$ : desviación estándar Voigtiana (mm/s);  $\Delta Q$ : desdoblamiento cuadrupolar (mm/s); B: campo magnético hiperfino (T); A: área espectral (%). El símbolo \* corresponde a los parámetros del sextete; el símbolo  $\bullet$  corresponde a los parámetros del doblete correspondiente a iones  $Fe^{+3}$ ; el símbolo  $\dagger$  corresponde a los parámetros del doblete de  $Fe^{+2}$ .

Muestra	$\delta^*$	$\sigma^*$	B*	A*	$\delta^\bullet$	$\sigma^\bullet$	$\Delta Q^\bullet$	A $^\bullet$	$\delta^\dagger$	$\sigma^\dagger$	$\Delta Q^\dagger$	A $^\dagger$
SnFeO2.5%V	0.7 <sub>1</sub>	1.0 <sub>1</sub>	22 <sub>1</sub>	14 <sub>1</sub>	0.42 <sub>1</sub>	0.32 <sub>1</sub>	0.77 <sub>1</sub>	38 <sub>1</sub>	0.94 <sub>1</sub>	0.64 <sub>2</sub>	1.80 <sub>2</sub>	48 <sub>1</sub>
SnFeO5%V	0.6 <sub>1</sub>	0.7 <sub>1</sub>	21 <sub>1</sub>	13 <sub>1</sub>	0.38 <sub>1</sub>	0.36 <sub>1</sub>	0.78 <sub>2</sub>	37 <sub>1</sub>	0.94 <sub>1</sub>	0.62 <sub>1</sub>	1.74 <sub>1</sub>	50 <sub>1</sub>
SnFeO10%V	0.6 <sub>1</sub>	0.9 <sub>2</sub>	25 <sub>1</sub>	7 <sub>1</sub>	0.39 <sub>1</sub>	0.38 <sub>1</sub>	0.76 <sub>1</sub>	41 <sub>1</sub>	0.94 <sub>1</sub>	0.66 <sub>1</sub>	1.73 <sub>1</sub>	52 <sub>1</sub>
SnFeO10%A	0.6 <sub>1</sub>	0.8 <sub>1</sub>	23 <sub>1</sub>	7 <sub>1</sub>	0.39 <sub>1</sub>	0.41 <sub>1</sub>	0.73 <sub>2</sub>	38 <sub>1</sub>	0.93 <sub>1</sub>	0.65 <sub>1</sub>	1.66 <sub>2</sub>	55 <sub>1</sub>

Comparando los parámetros hiperfinos de las muestras molidas en diferentes atmósferas (con la misma concentración de hierro), se observa que son muy similares, por lo que el rol de la atmósfera de molienda no es determinante en las interacciones observadas, sólo se detecta una diferencia de 3 % en el área espectral de  $Fe^{+2}$ .

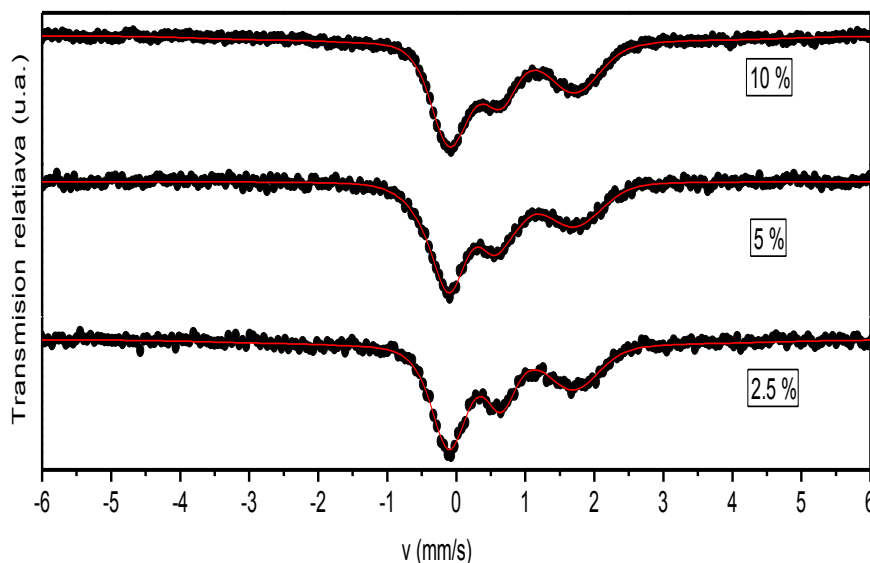


Figura 8.8: Espectros Mössbauer de las muestras con la concentración del dopante 2.5% y 5% at. de Fe. Círculos negros son datos experimentales, la curva roja es la del ajuste.

Siguiendo el mismo modelo de ajuste se reprodujeron los espectros correspondientes a las muestras con menores concentraciones de dopante (Fig.8.8 y Tabla 8.4). En todos los espectros se observan interacciones correspondientes a  $Fe^{+2}$  ( $\delta \sim 0.9$  mm/s) y a  $Fe^{+3}$  ( $\delta \sim 0.3$  mm/s), siendo mayor el área espectral de la contribución de mayor

corrimiento isomérico y mayor desdoblamiento cuadrupolar. También hay una fracción de átomos de Fe (del orden de 10 %) que presentan ordenamiento magnético.

Para estudiar la evolución temporal del aleado mecánico de SnO<sub>2</sub> dopado con 10 % atómico de Fe se prepararon muestras molidas en atmósfera de argón durante 1, 2.5, 5 y 10 h. El espectro de la muestra SnFeO1h y las interacciones utilizadas para reproducirlo se muestran en la figura 8.9, además de los dos dobletes distribuidos, se ajustó con tres sitios magnéticos (sextetes) cuyos parámetros hiperfinos son similares a los encontrados en el Capítulo 5 para distintos sitios de Fe en la fase bcc-Fe(Sn). Lo que significa que luego de 1 hora de molienda un 20 % de los átomos de Fe se han segregado formando esta fase, un hecho similar ocurre para el sistema SnO<sub>2</sub>+ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para tiempos cortos de molienda. Este resultado está reforzando los resultados de DRX donde para este tiempo de molienda en el correspondiente difractograma se observa la línea de difracción perteneciente a la estructura bcc-Fe.

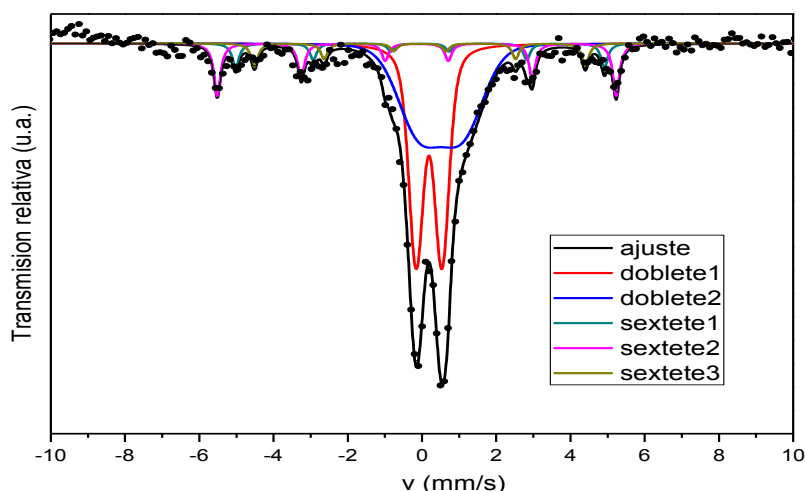


Figura 8.9: Espectro Mössbauer de la muestra molida en Ar durante 1 hora.

Tabla 8.5: Parámetros de ajuste del espectro de la muestra molida 1 h.  $\delta$ : corrimiento isomérico (mm/s);  $\sigma$ : desviación estándar Voigtiana (mm/s);  $\Delta Q$ : desdoblamiento cuadrupolar (mm/s); B: campo magnético hiperfino (T); A: área espectral (%).

Interacción	$\delta$	$\Delta Q$	$\sigma$	A	$\delta$	B	A
Doblete1	0.29 <sub>1</sub>	0.70 <sub>1</sub>	0.29 <sub>1</sub>	39 <sub>1</sub>	-	-	-
Doblete2	0.60 <sub>2</sub>	1.16 <sub>4</sub>	1.05 <sub>5</sub>	40 <sub>1</sub>	-	-	-
Sextete1	-	-	-	-	-0.04 <sub>1</sub>	33.4 <sub>1</sub>	11 <sub>1</sub>
Sextete2	-	-	-	-	0.05 <sub>2</sub>	30.9 <sub>1</sub>	5 <sub>1</sub>
Sextete3	-	-	-	-	0.04 <sub>2</sub>	27.7 <sub>1</sub>	5 <sub>1</sub>



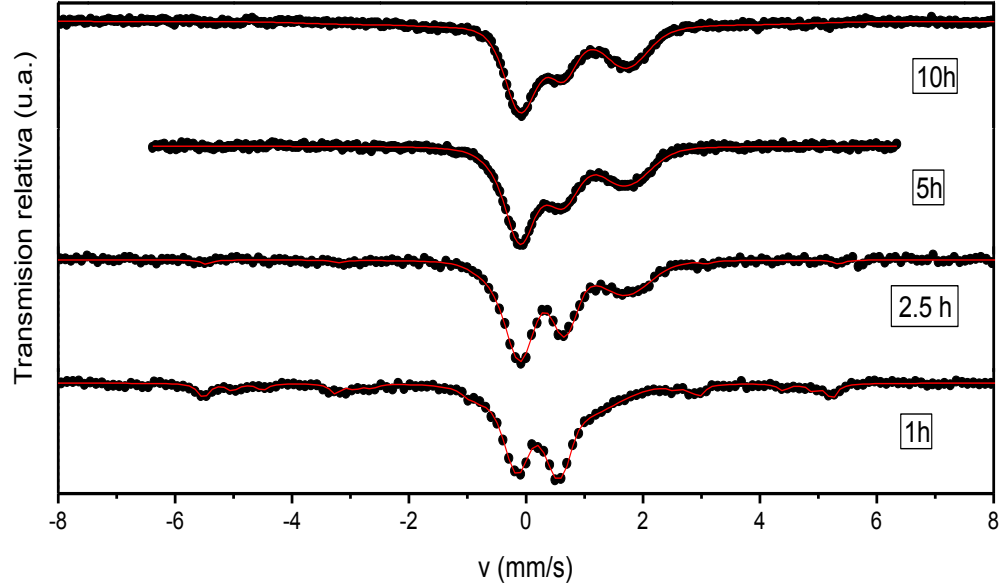


Figura 8.10: Espectros Mössbauer de las muestras molidas en función del tiempo de molienda. Círculos negros son datos experimentales, la curva roja es la del ajuste.

Tabla 8.6: Parámetros de ajuste de los espectros de las muestras molidas 2.5, 5 y 10.  $\delta$ : corrimiento isomérico (mm/s);  $\sigma$ : desviación estándar Voigtiana (mm/s);  $\Delta Q$ : desdoblamiento cuadrupolar (mm/s); B: campo magnético hiperfino (T); A: área espectral (%). El símbolo \* corresponde a los parámetros del sextete; el símbolo  $\blacklozenge$  corresponde a los parámetros del doblete correspondiente a iones  $\text{Fe}^{+3}$ ; el símbolo  $\dagger$  corresponde a los parámetros del doblete de  $\text{Fe}^{+2}$ .

Muestra	$\delta^*$	$\sigma^*$	B*	A*	$\delta\blacklozenge$	$\sigma\blacklozenge$	$\Delta Q\blacklozenge$	A $\blacklozenge$	$\delta\dagger$	$\sigma\dagger$	$\Delta Q\dagger$	A $\dagger$
<b>SnFeO2.5h</b>	0.05 <sub>3</sub>	0	33.6 <sub>1</sub>	3 <sub>1</sub>	0.39 <sub>1</sub>	0.33 <sub>1</sub>	0.76 <sub>1</sub>	51 <sub>1</sub>	0.86 <sub>1</sub>	0.75 <sub>2</sub>	1.89 <sub>3</sub>	46 <sub>1</sub>
<b>SnFeO5h</b>	0.6 <sub>1</sub>	0.3 <sub>1</sub>	19 <sub>1</sub>	3 <sub>1</sub>	0.38 <sub>1</sub>	0.34 <sub>1</sub>	0.77 <sub>1</sub>	45 <sub>1</sub>	0.90 <sub>1</sub>	0.71 <sub>1</sub>	1.84 <sub>1</sub>	52 <sub>1</sub>
<b>SnFeO10%V</b>	0.6 <sub>1</sub>	0.9 <sub>2</sub>	25 <sub>1</sub>	7 <sub>1</sub>	0.39 <sub>1</sub>	0.38 <sub>1</sub>	0.76 <sub>1</sub>	41 <sub>1</sub>	0.94 <sub>1</sub>	0.66 <sub>1</sub>	1.73 <sub>1</sub>	52 <sub>1</sub>

El espectro de la muestra SnFeO2.5h presenta un sextete magnético con parámetros hiperfinos  $B = 33.6$  T y  $\delta = 0.05$  mm/s y un área espectral de 3 %. Estos parámetros son similares a los reportados para la fase bcc-Fe(Sn), lo que significa que luego de 2.5 h de molienda queda todavía una fracción de átomos de Fe en esta fase. Este resultado está en acuerdo con los resultados obtenidos por la técnica de DRX para este tiempo de molienda donde la presencia de hierro metálico también fue observada. En las otras muestras (5 y 10) los parámetros hiperfinos del sextete son:  $B = 19\text{-}25$  Tesla,  $\delta = 0.6$  mm/s y  $\sigma = 0.3\text{-}0.9$  mm/s lo cual está indicando la formación de otra fase similar a la detectada para el estudio

en función de la concentración de Fe. El área espectral de esta fase aumenta poco en función del tiempo de molienda. Dado que los parámetros hiperfinos correspondientes a Fe en la fase bcc-Fe(Sn) con 30 % at. de Sn son  $B = 25$  T y  $\delta = 0.3$  mm/s<sup>53</sup> no es posible atribuir esta interacción a Fe en la estructura bcc. Como, además no hay evidencia de la formación de ningún otro intermetálico u óxido, esta interacción puede estar asociada a iones de Fe incorporados a la estructura del rutilo que tienen en su segunda capa de coordinación uno o dos Fe como primeros vecinos. Es de destacar que el corrimiento isomérico presenta valores comparables a los observados en fases en las cuales hay iones de Fe con estados de valencia intermedios entre +2 y +3. Por otro lado, las interacciones paramagnéticas presentan parámetros hiperfinos bien diferenciados entre sí, indicando la presencia de al menos dos entornos claramente distintos para los átomos de Fe. Uno de ellos presenta un valor del corrimiento isomérico ( $\delta^*$ ) que se encuentra entre los valores correspondientes a iones de Fe<sup>+3</sup> ( $\delta \approx 0.3 - 0.4$  mm/s) y el otro a iones de Fe<sup>+2</sup> ( $\delta \approx 0.8 - 1.0$  mm/s). Asimismo el desdoblamiento cuadrupolar es mayor para los iones de Fe<sup>+2</sup> indicando que estos iones se encuentran en sitios octaédricos con una distorsión estructural mayor que los iones Fe<sup>+3</sup>. Como anteriormente fue mencionado la presencia de iones de Fe con estados de oxidación +2 y +3 surge de la necesidad de tener un equilibrio de carga en la fase rutilo ya que se está reemplazando un ion de Sn de valencia +4 por otro de valencia menor.

## ***Medidas magnéticas***

### **Susceptibilidad AC**

Se realizaron medidas de susceptibilidad magnética ac ( $\chi$ ). Las curvas revelaron la presencia de un máximo pronunciado en todas las muestras. Esta forma de la curva puede asociarse a un comportamiento superparamagnético (SPM) o a un comportamiento tipo vidrio de espín (*spin glass* SG). Como se ha mencionado en el Capítulo 5, para poder distinguir entre ambos tipos de comportamiento hay que observar el comportamiento de la temperatura del máximo ( $T_f$ ) de las curvas ( $\chi$  vs T) tomadas con diferentes frecuencias de excitación. Se construye el grafico de  $\Delta \log(\omega)$  vs  $\Delta T_f / T_f$  cuya pendiente nos permite determinar a cuál de los dos comportamientos mencionados se debe la forma de la curva de susceptibilidad. Las pendientes obtenidas para las diferentes concentraciones se presentan en la Tabla 8.7. Debido a que todos los valores obtenidos de la pendiente son cercanos al reportado para un comportamiento SPM (0.06-0.28)<sup>59</sup> se concluye que nuestras muestras presentan dicho comportamiento.

Tabla 8.7: Los máximos (en K) de las curvas de susceptibilidad a varias frecuencias.

Muestra	48 (Hz)	375 (Hz)	825 (Hz)	3320 (Hz)	9920 (Hz)	Pendiente
SnFeO5%V	131.2	137.9	138.9	140.1	152	<b>0.056</b>
SnFeO10%V	140.4	146.1	148.7	152.9	156.6	<b>0.045</b>
SnFeO10%A	142.7	148.5	150.2	153.7	157	<b>0.037</b>

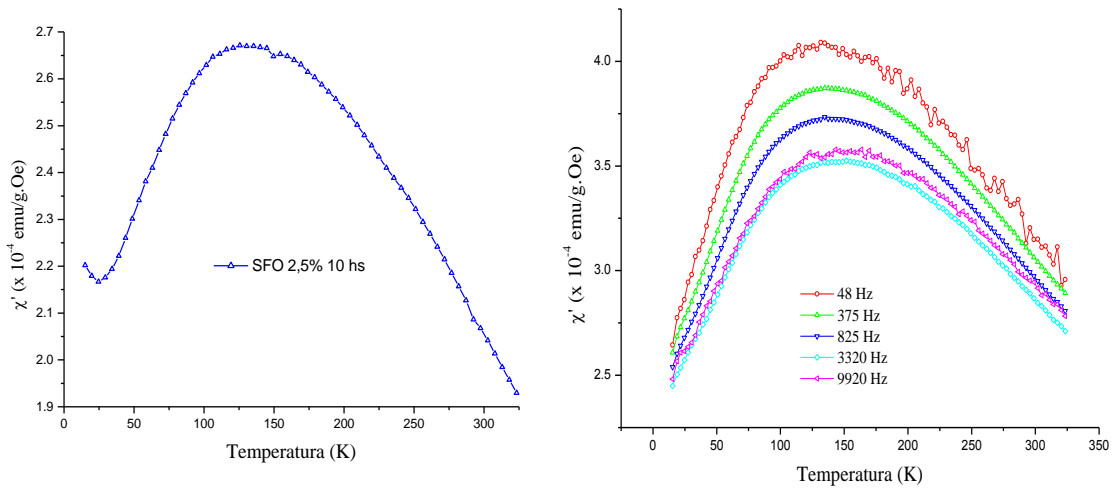


Figura 8.11: Medida de la susceptibilidad ac de la muestra SnFeO2.5% V (izq.) y SnFeO5% V (der.)

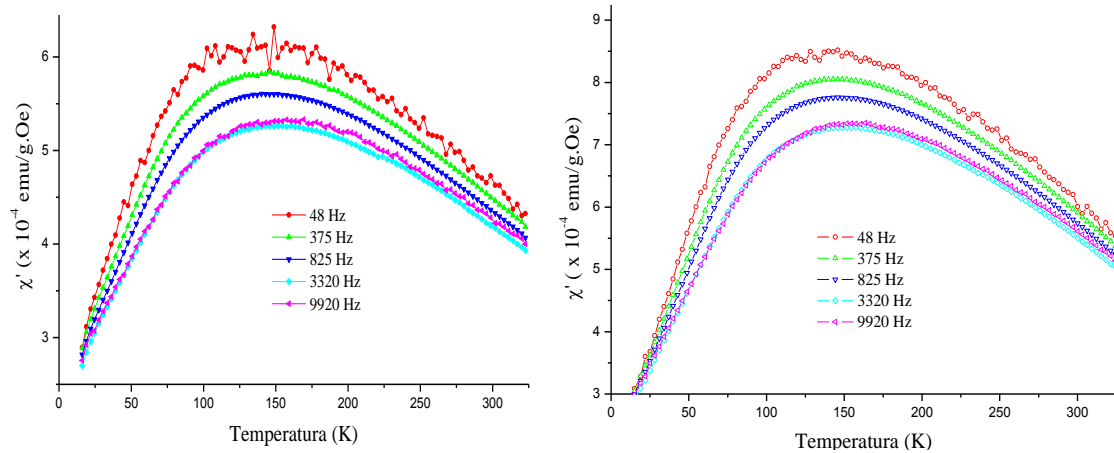


Figura 8.12: Medida de susceptibilidad ac de la muestra SnFeO10% V (izq) y SnFeO10% A (der)

Para la muestra con 10 % atómico de Fe molida en atmósfera de aire se observó un comportamiento (Fig.8.12 (der.)) muy similar a la de la misma composición molida en

argón (Fig.8.12 (izq.)), indicando que el cambio de la atmósfera no trae cambios notorios en el comportamiento de la susceptibilidad magnética.

### Ciclos de histéresis (M vs H)

Las muestras fueron caracterizadas midiendo magnetización en función del campo aplicado a las temperaturas: 300, 200, 100 y 5 K. Las curvas M vs H a temperatura 300 K de las muestras molidas en Ar en función de la concentración del Fe se presentan en la figura 8.14. La respuesta magnética más débil (emu/g de muestra) se observa para la muestra con el contenido de Fe más bajo (2.5 % at. de Fe) mientras la respuesta magnética más importante corresponde a la muestra con la concentración de Fe más alto (10%). Todas las curvas presentan histéresis.

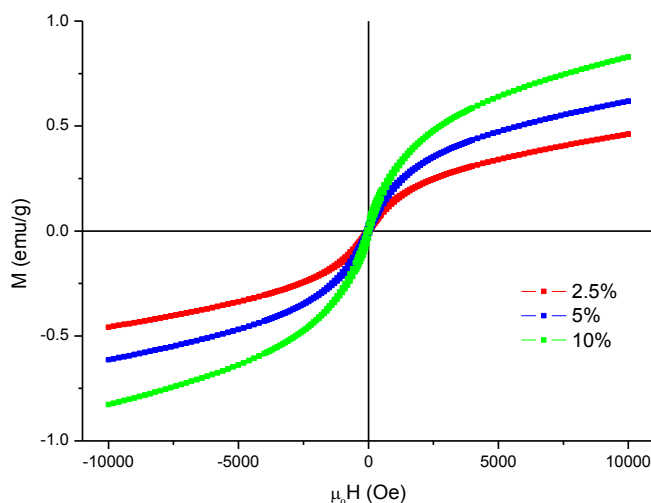


Figura 8.13: M vs H a la temperatura 300 K de las muestras molidas en Ar en función de la concentración de Fe.

La forma de las curvas M vs H refuerza la idea sobre el comportamiento superparamagnético en este sistema en las condiciones de preparación y concentraciones ya mencionadas. Además de una contribución SPM, fueron propuestas dos contribuciones más a estas curvas: una tipo ferromagnética FM (porque las curvas presentan una contribución de magnetización saturada y campo coercitivo) y una paramagnética PM (ya que las curvas a altos campos no saturan). Por lo tanto el modelo definitivo para simular las curvas de M vs H es: una contribución FM + una contribución SPM + una contribución PM.

De acuerdo con la medida de susceptibilidad de estas muestras, la temperatura de máximo (la temperatura de bloqueo) se encuentra en la región entre 100 -200 K. Por ende tanto para la temperatura 300 K como para la temperatura 200 K se propone el mismo modelo para simular la curva de M vs H: FM+SPM+PM. Por debajo de la temperatura del máximo de la susceptibilidad las partículas SPM están bloqueadas y como consecuencia se

ordenan magnéticamente. Se observa de los ciclos que es necesario introducir una nueva componente FM que da cuenta de los momentos bloqueados por lo tanto se puede concluir que la fase SPM a TA se congela en una fase FM a bajas temperaturas distinta de la fase FM que se encuentra presente desde TA.

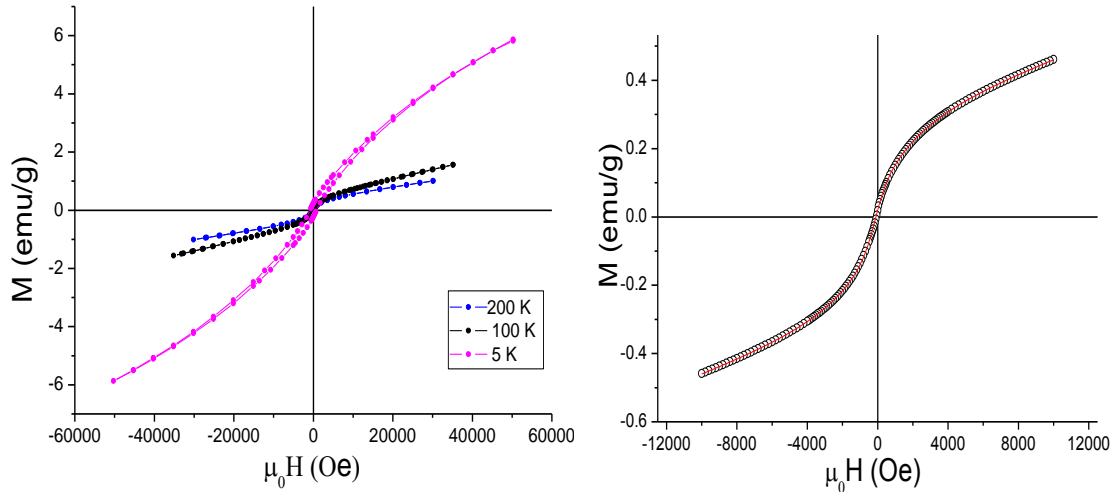


Figura 8.14: Ciclos  $M$  vs  $H$  de  $\text{SnFeO}_{2.5\%V}$  tomados a 200, 100 y 5 K (izq.) y 300 K (der.): curva roja es el ajuste según el modelo propuesto.

En las figuras 8.14-8.15 se presentan las curvas de  $M$  vs  $H$  de las muestras  $\text{SnFeO}_{2.5\%V}$  y  $\text{SnFeO}_{5\%V}$ , respectivamente. El ciclo a 300 K se muestra por separado para apreciar la forma de la curva y el resultado del ajuste. En la Tabla 8.8 se muestran los parámetros de ajuste de las muestras con distintas concentraciones conforme al modelo propuesto.

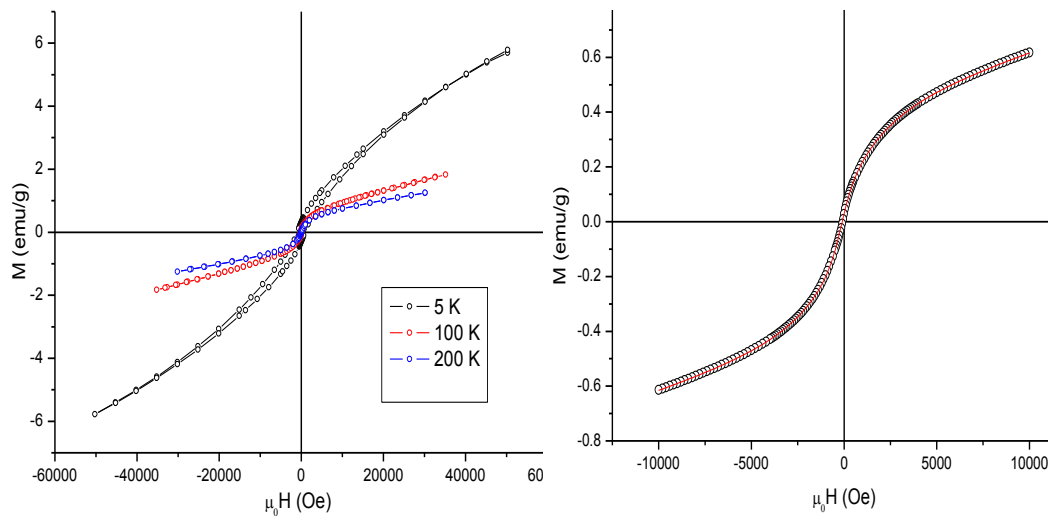


Figura 8.15: Ciclos  $M$  vs  $H$  de  $\text{SnFeO}_{5\%V}$  tomados a 200, 100 y 5 K (izq.) y 300 K (der.): curva roja es el ajuste según el modelo propuesto.

Los valores obtenidos de los ajustes de los ciclos para distintas concentraciones a temperatura ambiente correspondientes a la fase FM son muy similares, lo mismo se observa para la componente PM, la mayor diferencia se detecta en el valor del supermomento. Por debajo de 200 K una nueva contribución FM es necesaria para reproducir los ciclos, la cual indica que las partículas SPM se congelaron en un orden FM.

Tabla 8.8:  $M_{s1}$  y  $M_{s2}$ : magnetización de saturación (emu/g) y  $H_{c1}$  y  $H_{c2}$ : campos coercitivos (Oe) de las dos contribuciones ferromagnéticas (Oe); S: supermomento ( $\mu_B$ );  $\chi$  es la susceptibilidad paramagnética (emu/g Oe); J momento angular total del átomo paramagnético ( $\mu_B$ )

	Parámetros	300 K	200 K	100 K	5 K
2.5 %	$M_{s1}$	0.16 <sub>1</sub>	0.15 <sub>1</sub>	0.16 <sub>2</sub>	0.26 <sub>2</sub>
	$H_{c1}$	130 <sub>5</sub>	114 <sub>8</sub>	122 <sub>12</sub>	580 <sub>54</sub>
	$\chi, \times 10^{-5}$	2	2	3	$J=0.6$
	S	2395 <sub>216</sub>	1576 <sub>162</sub>	-	-
	$M_{s2}$	-	-	0.30 <sub>1</sub>	1.3 <sub>1</sub>
	$H_{c2}$	-	-	338 <sub>28</sub>	2330 <sub>124</sub>
5 %	$M_{s1}$	0.21 <sub>1</sub>	0.23 <sub>2</sub>	0.25 <sub>3</sub>	0.41 <sub>4</sub>
	$H_{c1}$	139 <sub>5</sub>	119 <sub>7</sub>	139 <sub>12</sub>	560 <sub>64</sub>
	$\chi, \times 10^{-5}$	2	2	3	$J=0.6$
	S	3128 <sub>216</sub>	1834 <sub>140</sub>	-	-
	$M_{s2}$	-	-	0.44 <sub>2</sub>	1.15 <sub>1</sub>
	$H_{c2}$	-	-	262 <sub>26</sub>	3506 <sub>360</sub>
10 %	$M_{s1}$	0.24 <sub>1</sub>	0.29 <sub>2</sub>	0.31 <sub>3</sub>	0.54 <sub>4</sub>
	$H_{c1}$	128 <sub>4</sub>	100 <sub>7</sub>	100 <sub>10</sub>	689 <sub>50</sub>
	$\chi, \times 10^{-5}$	3	3	4	$J=0.45$
	S	3408 <sub>127</sub>	1834 <sub>120</sub>	-	-
	$M_{s2}$	-	-	0.69 <sub>2</sub>	1.4 <sub>1</sub>
	$H_{c2}$	-	-	310 <sub>22</sub>	4565 <sub>354</sub>

Por lo visto, la interacción magnética (el sextete) hallada en los espectros Mössbauer de estas muestras no es responsable de la magnetización de saturación observada. Ya que se observa que cuando la  $M_s$  crece con el aumento del dopante, la

fracción de interacción magnética en EM no lo hace, es más disminuye. Además los valores de  $M_s$  en estas muestras son muy próximos a los que se tienen para las muestras dopadas con hematita (Capítulo 5) donde no se encontraron interacciones dipolares magnéticas y se atribuyó esa contribución a átomos de Fe en la fase bcc. Por lo tanto muy posiblemente la interacción magnética observada en los espectros Mössbauer correspondientes a estas muestras sea antiferromagnética.

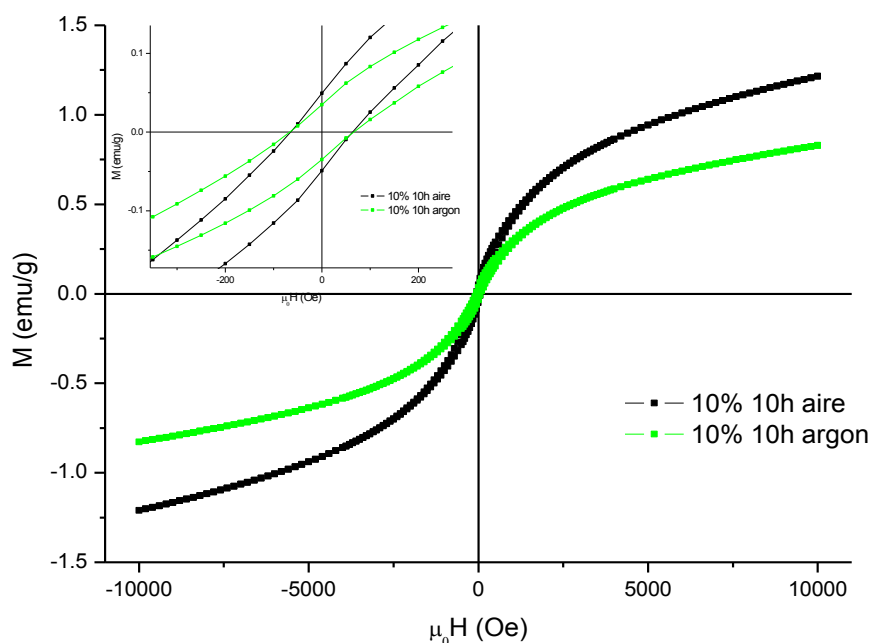


Figura 8.16:  $M$  vs  $H$  de las muestras con igual concentración de Fe (10 % at) y tiempo de molienda (10 h) molidas en atmosfera de Ar y aire. En el recuadro: la zona central ampliada.

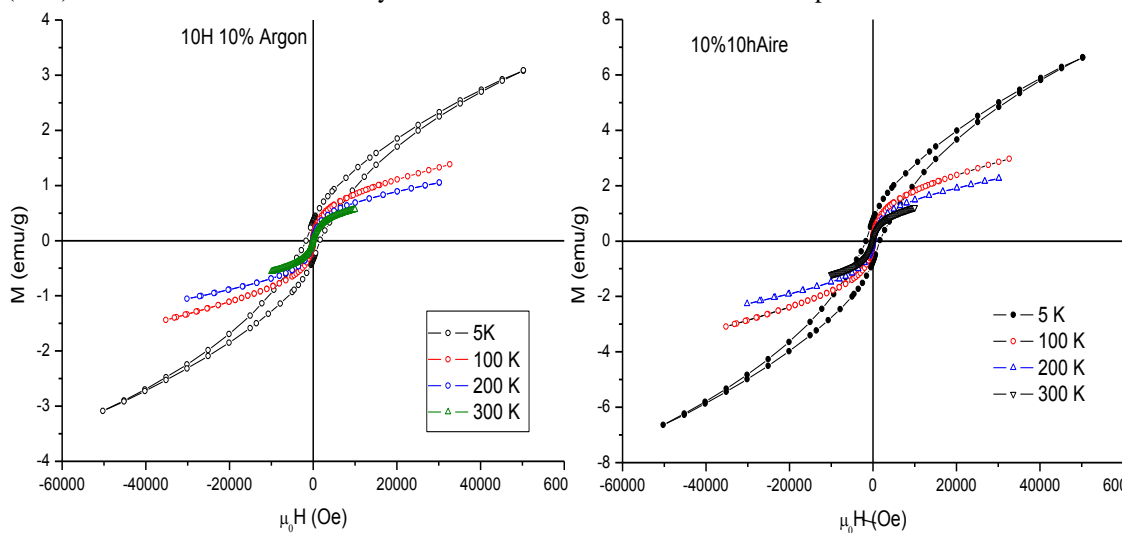


Figura 8.17:  $M$  vs  $H$  de las muestras con igual concentración de Fe (10 % at) y tiempo de molienda (10 h) molidas en atmosfera de Ar (izq.) y aire (der.) en todo el rango de temperaturas de medida.

Se compararon dos muestras con la misma concentración nominal y molidas los mismos tiempos en distintas atmósferas, se encontró que la magnetización es mayor para la muestra preparada en aire (figura 8.16). Los parámetros de ajustes correspondientes a estas dos muestras se presentan en la Tabla 8.9.

Tabla 8.9:  $M_{s1}$  y  $M_{s2}$ : magnetización de saturación (emu/g) y  $H_{c1}$  y  $H_{c2}$ : campos coercitivos (Oe) de las dos contribuciones ferromagnéticas (Oe); S: supermomento ( $\mu_B$ );  $\chi$  es la susceptibilidad paramagnética (emu/g Oe); J momento angular total del átomo paramagnético ( $\mu_B$ )

	Parámetro	300 K	200 K	100 K	5 K
Argón	$M_{s1}$	0.24 <sub>1</sub>	0.29 <sub>2</sub>	0.31 <sub>3</sub>	0.54 <sub>4</sub>
	$H_{c1}$	128 <sub>4</sub>	100 <sub>7</sub>	100 <sub>10</sub>	689 <sub>50</sub>
	$\chi, \times 10^{-5}$	3	3	4	$J=0.45$
	S	3408 <sub>127</sub>	1834 <sub>120</sub>	-	-
	$M_{s2}$	-	-	0.69 <sub>2</sub>	1.4 <sub>1</sub>
	$H_{c2}$	-	-	310 <sub>22</sub>	4565 <sub>354</sub>
Aire	$M_{s1}$	0.35 <sub>1</sub>	0.50 <sub>4</sub>	0.54 <sub>4</sub>	0.74 <sub>4</sub>
	$H_{c1}$	120 <sub>4</sub>	97 <sub>6</sub>	118 <sub>10</sub>	729 <sub>39</sub>
	$\chi, \times 10^{-5}$	3	3	4	$J=0.35$
	S	3344 <sub>113</sub>	1607 <sub>108</sub>	-	-
	$M_{s2}$	-	-	1.05 <sub>4</sub>	1.9 <sub>1</sub>
	$H_{c2}$	-	-	330 <sub>24</sub>	5826 <sub>342</sub>

La bibliografía<sup>4,25</sup> ha propuesto que el rol de las vacancias de oxígeno es importante en la respuesta magnética observada, en nuestro caso una evidencia indirecta de la concentración de vacancias podría ser la cantidad de  $Fe^{+2}$  en la muestra. Basándonos en esto y en los resultados de EM la única diferencia entre las dos muestras es la concentración de iones de  $Fe^{+2}$  que es de aproximadamente un 3 %, este valor parece ser pequeño para dar cuenta de la diferencia en la Ms, por lo que no es posible atribuir esta diferencia a vacancias

Estudiemos las muestras en función del tiempo de molienda (1, 2.5, 5 y 10 h).



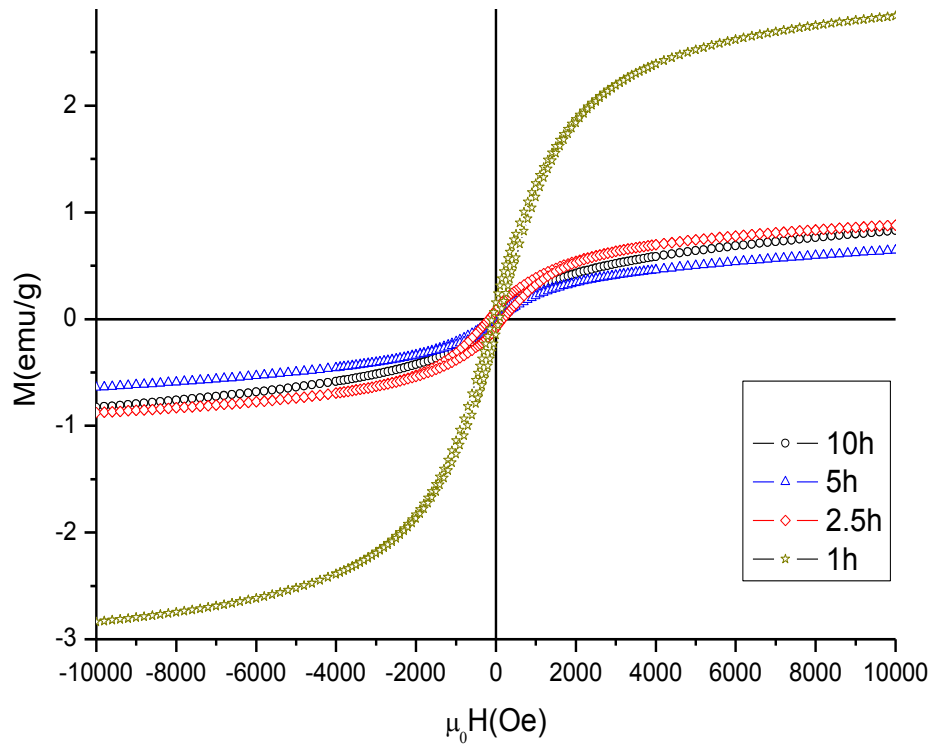


Figura 8.18: M vs H de las muestras molidas en función del tiempo de molienda

Los ciclos de histéresis a 300 K correspondientes a muestras molidas durante diferente tiempo se presentan en la figura 8.19. Se observa la mayor respuesta magnética de las muestras molidas 1 h y 2.5 h en acuerdo con la presencia de bcc-Fe(Sn) detectada por EM.

Para la muestra SnFeO5h fueron efectuadas las medidas de ZFC-FC (figura 8.20):

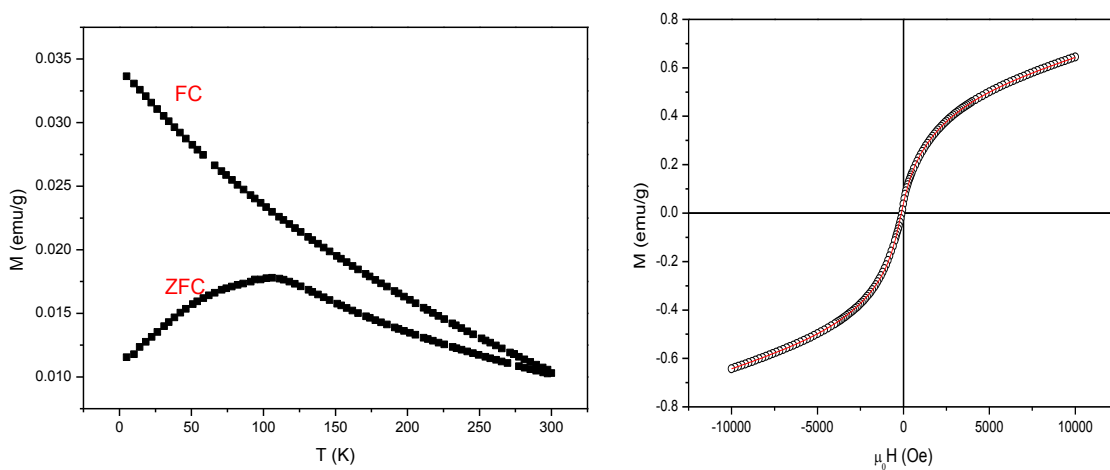


Figura 8.19: Curva ZFC-FC (izq.) y M vs H a 300 K (der.) correspondiente a la muestra SnFeO5h. La línea roja corresponde al ajuste.

La forma de la curva ZFC (hay una cúspide) puede estar indicando que algún proceso de bloqueo está teniendo lugar en la muestra entre 100-130 K aproximadamente. Al mismo tiempo, la forma del ciclo de histéresis tomado a la temperatura de 300 K también revela la existencia del comportamiento SPM en la muestra, además de una contribución FM y otra PM. Por lo cual para simular los ciclos de histéresis se propone el mismo modelo que para las muestras discutidas anteriormente. El resultado de los ajustes para las diferentes temperaturas estudiadas de las muestras molidas en función del tiempo se presenta en la Tabla 8.10.

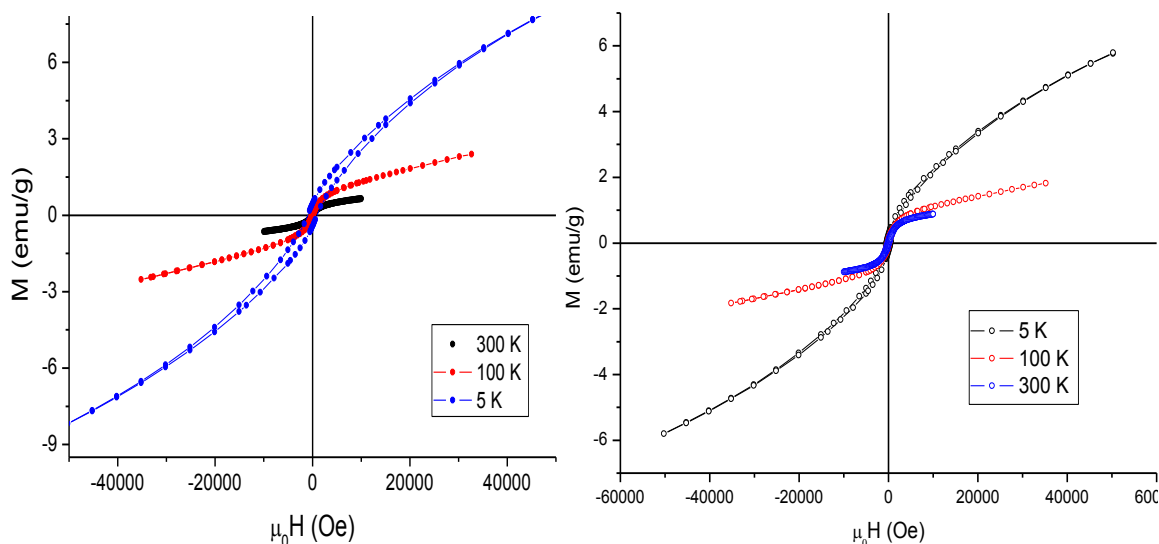


Figura 8.20: M vs H correspondiente a la muestra SnFeO5h (izq.) y SnFeO2.5h (der.)

En todas las muestras estudiadas ya sea en función de la concentración, tiempo de molienda o atmósfera se observan al menos tres fases magnéticas a temperatura ambiente. Esas fases presentan comportamiento ferromagnético, superparamagnético y paramagnético. A medida que disminuye la temperatura la fase SPM se ordena a ferromagnética con campo coercitivo y magnetización diferente de la fase FM observada a TA. En todas las muestras se detecta un aumento abrupto de la magnetización de saturación correspondiente a las contribuciones FM posiblemente debido a la aparición de una nueva contribución FM a 5 K.

Se ha notado que el valor del momento angular total J para todas las muestras es demasiado pequeño, ya que dado que en la muestra los iones de Fe presentan estados de oxidación +2 y +3 es esperable que el valor de J esté comprendido entre 1.5 y 2.5  $\mu_B$ . No obstante esto, puede estar indicando que los procesos de magnetización que tienen lugar a esta temperatura son mucho más complejos para poder describirlos con el modelo propuesto.

Tabla 8.10:  $M_{s1}$  y  $M_{s2}$ : magnetización de saturación (emu/g) y  $H_{c1}$  y  $H_{c2}$ : campos coercitivos (Oe) de las dos contribuciones ferromagnéticas (Oe); S: supermomento ( $\mu_B$ );  $\chi$  es la susceptibilidad paramagnética (emu/g Oe); J momento angular total del átomo paramagnético ( $\mu_B$ ).

	Parámetros	300 K	100 K	5 K		$M_{s1}$	0.25 <sub>1</sub>	0.24 <sub>2</sub>	0.43 <sub>2</sub>
<b>1 h</b>	$M_s$	1.03 <sub>4</sub>	-	-	<b>5 h</b>	$H_{c1}$	155 <sub>5</sub>	146 <sub>13</sub>	707 <sub>33</sub>
	$H_c$	185 <sub>6</sub>	-	-		$\chi$	$2 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-5}$	J=0.5
	$\chi$	$2 \times 10^{-5}$	-	-		S	2976 <sub>216</sub>	-	-
	S	4703 <sub>57</sub>	-	-		$M_{s2}$	-	0.45 <sub>3</sub>	1.4 <sub>1</sub>
						$H_{c2}$	-	372 <sub>28</sub>	2980 <sub>131</sub>
<b>2.5 h</b>	$M_{s1}$	0.40 <sub>1</sub>	0.4 <sub>1</sub>	0.91 <sub>2</sub>	<b>10 h</b>	$M_{s1}$	0.24 <sub>1</sub>	0.31 <sub>3</sub>	0.54 <sub>4</sub>
	$H_{c1}$	270 <sub>6</sub>	272 <sub>18</sub>	518 <sub>12</sub>		$H_{c1}$	128 <sub>4</sub>	100 <sub>10</sub>	689 <sub>50</sub>
	$\chi$	$2 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-5}$	J=0.5		$\chi$	$3 \times 10^{-5}$	$4 \times 10^{-5}$	J=0.45
	S	4045 <sub>111</sub>	-	-		S	3408 <sub>127</sub>	-	-
	$M_{s2}$	-	0.5 <sub>1</sub>	1.4 <sub>1</sub>		$M_{s2}$	-	0.69 <sub>2</sub>	1.4 <sub>1</sub>
	$H_{c2}$	-	203 <sub>38</sub>	1194 <sub>94</sub>		$H_{c2}$	-	310 <sub>22</sub>	4565 <sub>354</sub>

## Conclusión

Los resultados de DRX de rutilo-SnO<sub>2</sub> dopado con FeO por el método de molienda mecánica en atmósfera de argón durante 10 horas para las concentraciones de hierro 2.5, 5 y 10 % at de Fe indican que se logra incorporar todo el Fe a la estructura de rutilo. El volumen de la celda unidad de rutilo cambia levemente con el contenido de Fe y el tiempo de molienda no observándose un comportamiento sistemático. El tamaño de cristalita fue estimado entre 9 y 12 nm para todas las muestras exploradas. El análisis por la técnica XAS revela que los iones de hierro están tanto en el estado de oxidación +3 como +2 con una reducción del número de primeros vecinos oxígenos.

El análisis hiperfino revela la coexistencia de las interacciones cuadrupolares eléctricas con la dipolar magnética. Durante los primeros tiempos de molienda en argón el hierro de la fase de wurtzita empieza a segregarse formando la fase de bcc-Fe(Sn). Para

tiempos de molienda igual o superior a 5 horas (para cualquiera de las concentraciones estudiadas) la señal magnética hiperfina se atribuye a iones de hierro en la estructura de rutilo.

Las medidas de  $M$  vs  $H$  realizadas a 300 K revelan la existencia de una contribución tipo FM en cada una de las muestras, además de contribuciones superparamagnética y paramagnética. Para tiempos cortos de molienda (1 h, 2.5 h) la magnetización mayoritariamente puede ser atribuida a las fase bcc-Fe(Sn) encontrada por EM. Para tiempos superiores, la magnetización se atribuye a los átomos de hierro incorporados a la estructura del semiconductor  $\text{SnO}_2$ . Si bien se puede apreciar el rol de la atmósfera de preparación (ausencia de oxígeno) como favorable en procesos de magnetización globales del material, no se puede descartar la posibilidad de que puedan haber más mecanismos involucrados a la respuesta magnética debido a que la muestra preparada en aire resulta estar más magnetizada que cualquiera de las preparadas en Ar donde no se observan fases de bcc-Fe(Sn).

## Capítulo 9: Sistema $\text{TiO}_2 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

### *Preparación de las muestras*

Los materiales de partida fueron polvos de rutilo  $\text{TiO}_2$  y hematita  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . La fórmula unidad para el sistema es  $\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  con  $x = 2.5, 5, 10, 12.5$  y  $15$  % at. Las moliendas se realizaron durante 12 h en atmósfera de aire.

### *Difracción de rayos X*

Los difractogramas de todas las muestras (Fig.9.1) revelaron la presencia de la fase rutilo (celda tetragonal) y además una fase ternaria  $\text{Fe}_{0.13}\text{Ti}_{0.81}\text{O}_{1.92}$  (celda ortorrómbica)<sup>24</sup> para todas las concentraciones estudiadas. Se observó que a medida que la concentración del dopante aumenta, la fase ternaria se hace más notoria en el difractograma.

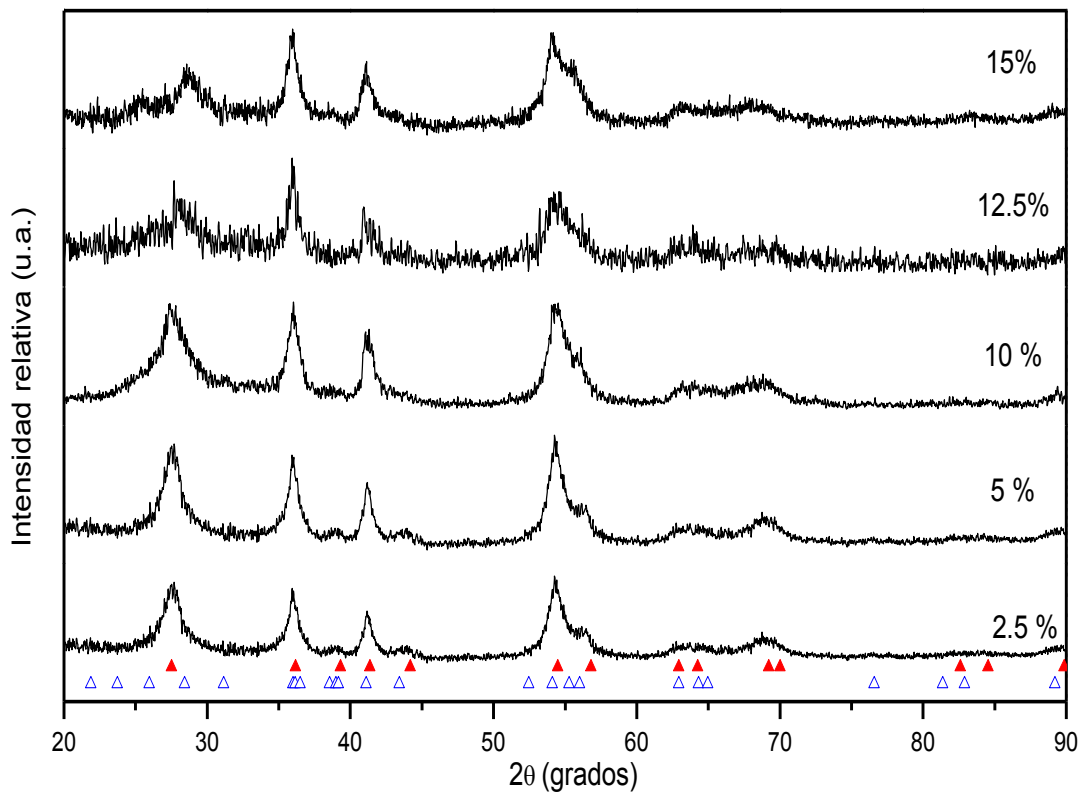


Figura 9.1: DRX de las muestras. Triángulos llenos indican las posiciones de los picos de Bragg de rutilo- $\text{TiO}_2$ . Triángulos vacíos indican las posiciones de los picos de Bragg de la fase ternaria  $\text{Fe}_{0.13}\text{Ti}_{0.81}\text{O}_{1.92}$ .

Debido a que las líneas de difracción de ambas fases están muy cerca y en algunos casos prácticamente coinciden se hace muy problemático el cálculo de los parámetros de celda de cada una de ellas y del tamaño de las cristalitas. Además, no se ha encontrado en la bibliografía disponible la información de los parámetros de la estructura del ternario necesaria para simular dicha fase usando el programa MAUD lo cual facilitaría la determinación de los parámetros de red. A fin de tener una idea de cuál es el orden de magnitud de la cristalita después de la molienda, se analizó en todos los difractogramas la línea de difracción entre 40 y 43° perteneciente a la fase rutilo. En base a esto se observó que el tamaño de grano estimado fue aproximadamente de 20 nm para la muestra de 2.5 % at. de Fe y luego se redujo hasta 7-10 nm para las concentraciones más altas del dopante. La reducción del tamaño es notoria comparada con los tamaños de los precursores estimados en 114 nm para TiO<sub>2</sub> y 250 nm para hematita. Esto es el resultado del trabajo mecánico después de 12 h de molienda. También se observó el aumento progresivo del volumen de la celda unitaria de rutilo con el crecimiento de la concentración de hierro. Cabe mencionar que el radio iónico de Ti<sup>+4</sup> (0.605 Å) es menor que los radios de Fe<sup>+2</sup> (0.78 Å) y Fe<sup>+3</sup> (0.645 Å) para la misma coordinación de oxígenos. Por lo tanto si uno de estos iones de hierro reemplaza a un ion de titanio en la celda de rutilo, esto conducirá a una dilatación de la celda unidad. El efecto de dilatación de la celda es mayor cuando la concentración del hierro aumenta. Por lo tanto se concluye que parte de los átomos de hierro se han incorporado a la estructura del rutilo.

Por otra parte, los espectros XANES<sup>65</sup> revelaron que en las muestras con 10 % at. de Fe los iones Fe están en el estado de oxidación +3 (al igual que en la fase hematita, la cual se tomó de referencia); mientras que las muestras con 2.5, 5, 12.5 y 15 % at. de Fe presentan un borde de energía intermedio entre los bordes de las fase hematita y wurtzita indicando que los iones de hierro presentan valencia mixta (+2 y +3).

### ***Espectroscopía Mössbauer***

Los espectros Mössbauer (Fig.9.2) tomados a temperatura ambiente<sup>66</sup> de las muestras con concentraciones de 2.5, 5, 12.5 y 15 % atómico de Fe no revelaron contribuciones magnéticas, solo se observa una señal no magnética en el centro del espectro. La señal central fue reproducida usando dos interacciones cuadrupolares de corrimientos isoméricos 0.9-1.0 mms<sup>-1</sup> y 0.39-0.40 mms<sup>-1</sup>. Ambos corrimientos son característicos de iones de Fe con estados de oxidación +2 y +3, respectivamente. Todos los parámetros hiperfinos obtenidos de los ajustes se presentan en la Tabla 9.1. Hay que señalar que los valores de  $\delta$  y  $\Delta Q$  están dentro de los valores reportados para Fe en la estructura de rutilo<sup>24</sup>. No se han encontrado en la bibliografía datos de espectroscopía Mössbauer concernientes a la fase ternaria encontrada por DRX. No se observaron cambios

importantes con el aumento de la concentración de dopante en los parámetros hiperfinos ajustados. Siendo que se ve un aumento de la señal del ternario al aumentar la concentración del dopante (DRX) se puede concluir que los parámetros hiperfinos de esta fase posiblemente no sean muy distintos de los de Fe en rutilo. Los ajustes de los espectros fueron realizados usando distribuciones de desdoblamiento cuadrupolares a fin de dar cuenta de la diversidad de entornos del átomo sonda.

Tabla 9.1: Parámetros obtenidos de los ajustes de EM tomados a TA de las muestras con diferentes concentraciones de Fe.  $\delta$ : corrimiento isomérico (mm/s);  $\Delta Q$ : desdoblamiento cuadrupolar (mm/s); A: área de interacción (%). Índice 1 corresponde al doblete  $Fe^{+3}$ . Índice 2 corresponde al doblete  $Fe^{+2}$ .

% at.	$\delta_1$	$\Delta Q_1$	$A_1$	$\delta_2$	$\Delta Q_2$	$A_2$
<b>15</b>	0.39 <sub>1</sub>	0.72 <sub>1</sub>	58 <sub>1</sub>	0.92 <sub>2</sub>	1.99 <sub>2</sub>	42 <sub>1</sub>
<b>12.5</b>	0.40 <sub>1</sub>	0.72 <sub>1</sub>	53 <sub>1</sub>	0.94 <sub>1</sub>	1.98 <sub>2</sub>	47 <sub>1</sub>
<b>10</b>	0.40 <sub>1</sub>	0.63 <sub>2</sub>	98 <sub>1</sub>	-	-	-
<b>5</b>	0.39 <sub>1</sub>	0.66 <sub>1</sub>	71 <sub>1</sub>	0.86 <sub>2</sub>	2.07 <sub>5</sub>	29 <sub>1</sub>
<b>2.5</b>	0.39 <sub>2</sub>	0.61 <sub>3</sub>	30 <sub>1</sub>	1.00 <sub>1</sub>	2.13 <sub>1</sub>	70 <sub>1</sub>

El espectro de la muestra con 10 % atómico de Fe fue reproducido usando un doblete ( $Fe^{+3}$ ) y un sextete cuyos parámetros hiperfinos ( $B = 51.8$  T,  $\epsilon = -0.096$  mm/s  $\delta = 0.42$  mm/s) son muy similares a los de la fase hematita (con apenas un 2 % de área espectral). La pequeña fracción de hematita observada se debe presumiblemente a un remanente del precursor que no se ha mezclado totalmente con el rutilo. Además, se observó que la muestra con la contribución más importante de iones  $Fe^{+2}$  es la de 2.5 % at.

Para caracterizar el comportamiento magnético a baja temperatura se analizaron espectros Mössbauer a 4.3 K (Fig.9.3) para algunas muestras. Los espectros revelan que una fracción de átomos de Fe se ordena magnéticamente a esa temperatura. Los espectros de las muestras con 5, 10 y 12.5 % at. de Fe fueron ajustados con interacciones distribuidas a fin de dar cuenta de la diversidad de entornos de Fe. Las interacciones propuestas fueron un doblete y un sextete ambos asociados con iones de  $Fe^{+3}$ , y una línea simple con corrimiento isomérico con valores entre 0.48 y 0.86  $mms^{-1}$  dependiendo de la concentración de Fe en la muestra (Tabla 9.2)<sup>66</sup>. Esta última contribución da cuenta del ensanchamiento en los espectros debido a procesos de relajación magnética. Este mismo comportamiento fue observado para 5.4 % at de Fe en  $TiO_2$  preparado por otro método<sup>32</sup> en un espectro tomado a 4.2 K.

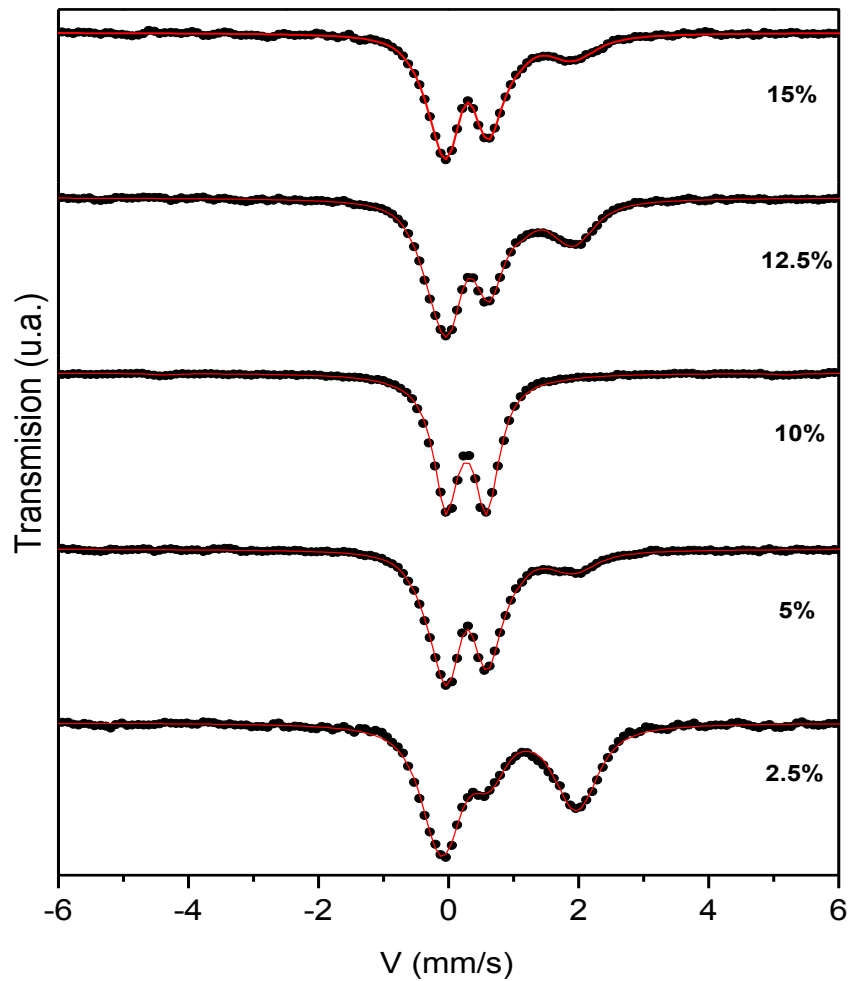


Figura 9.2: EM de las muestras con 2.5, 5, 10, 12.5 y 15 % at de Fe tomados a TA. Círculos presentan los datos. Línea roja es la línea del ajuste.

Tabla 9.2: Parámetros hiperfinos obtenidos del ajuste de los espectros de las muestras con 5, 10 y 12.5 at. de Fe a 4.3K.  $\delta$ : corrimiento isomérico (mm/s),  $\Delta Q$ : desdoblamiento cuadrupolar (mm/s), B: campo magnético hiperfino (T), A: área (%). Los números romanos distinguen las interacciones: I corresponde a la línea simple; II al doblete; III al sextete.

% at Fe	$\delta_I$	$A_I$	$\delta_{II}$	$\Delta Q_{II}$	$A_{II}$	$\delta_{III}$	$B_{III}$	$A_{III}$
<b>5</b>	0.68 <sub>3</sub>	60	0.33 <sub>1</sub>	0.80 <sub>2</sub>	16	0.41 <sub>1</sub>	42 <sub>1</sub>	24
<b>10</b>	0.48 <sub>5</sub>	56	0.36 <sub>2</sub>	0.95 <sub>2</sub>	7	0.40 <sub>1</sub>	41 <sub>1</sub>	37
<b>12.5</b>	0.86 <sub>7</sub>	69	0.24 <sub>3</sub>	1.02 <sub>6</sub>	5	0.35 <sub>2</sub>	43 <sub>2</sub>	26



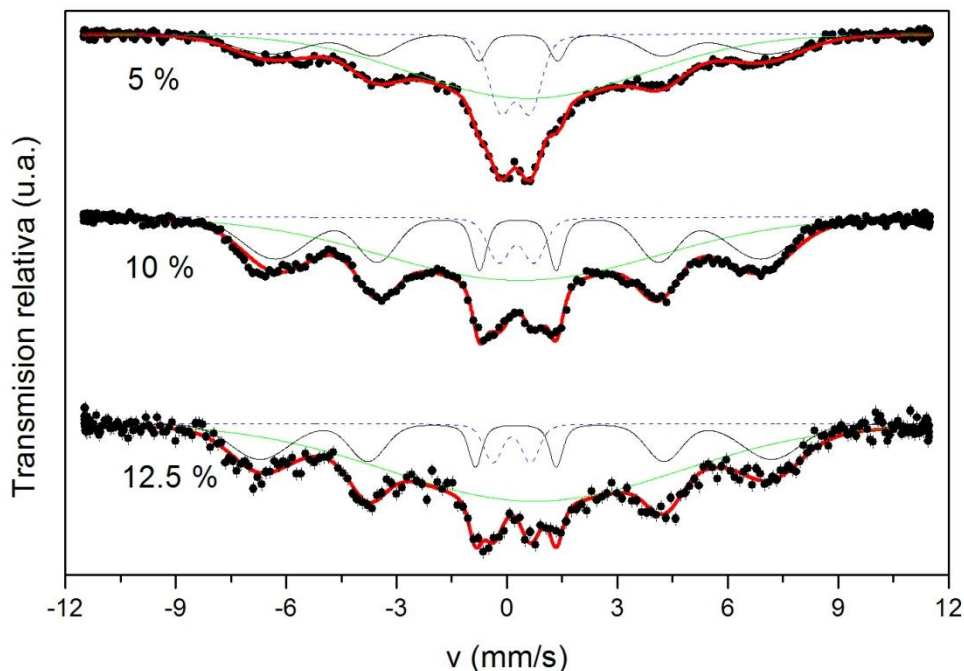


Figura 9.3: EM de las muestras con 5, 10 y 12.5% at. de Fe a 4.3 K. Línea roja es la curva de ajuste. Línea verde presenta relajación magnética, línea azul: interacción cuadrupolar, línea negra: interacción magnética dipolar.

Cuando la concentración de Fe aumenta, el área relativa del doblete paramagnético atribuida a iones de  $\text{Fe}^{+3}$ , decrece progresivamente y finalmente para la muestra con 15 % at. de Fe desaparece. Las áreas espectrales de la contribución paramagnética  $\text{Fe}^{+3}$  a TA son significativamente mayores que las de las mismas muestras tomados a 4.3 K. Eso significa que una parte de los iones  $\text{Fe}^{+3}$  están ordenados magnéticamente a baja temperatura. Este hecho fue confirmado por la aparición de un sextete con un valor de corrimiento isomérico correspondiente a iones de Fe en el estado de oxidación +3. Es difícil determinar si algunos iones de  $\text{Fe}^{+2}$  quedan en estado paramagnético o están ordenados magnéticamente debido a la ancha línea simple utilizada en nuestro procedimiento de ajuste para tomar en consideración los efectos de relajación. Sin embargo, para la muestra con 12.5 % una parte de esta señal podría ser asignada a iones de  $\text{Fe}^{+2}$  ya que su corrimiento isomérico está más cerca del de  $\text{Fe}^{+2}$ . La línea simple del EM a 4.3 K de la muestra con 10% at. de Fe tiene el corrimiento isomérico (0.48 mm/s) correspondiente a  $\text{Fe}^{+3}$  lo que está en buen acuerdo con los resultados obtenidos para el espectro a TA de esta muestra (no hay contribución de  $\text{Fe}^{+2}$ ).

Dado que para la muestra con mayor concentración de dopante no se observa contribución PM a 4.3 K (Fig.9.5), se realizaron medidas de espectroscopía Mössbauer en

función de la temperatura (300 K - 10 K, Fig.9.4). De 300 hasta 20 K los espectros no presentan mayores diferencias. Por debajo de 20 K la interacción paramagnética  $\text{Fe}^{+2}$  ya no se observa. Las líneas resonantes son anchas y efectos de relajación magnética tienen lugar en los espectros Mössbauer. El espectro a 15 K fue reproducido con un sextete magnético, un doblete y una línea simple ancha. Para 10 K fue necesario introducir otro sextete más. Finalmente, a 4.3 K la interacción paramagnética desaparece y todos los iones de Fe están ordenados magnéticamente (los resultados de los ajustes se presentan en la Tabla 9.3).

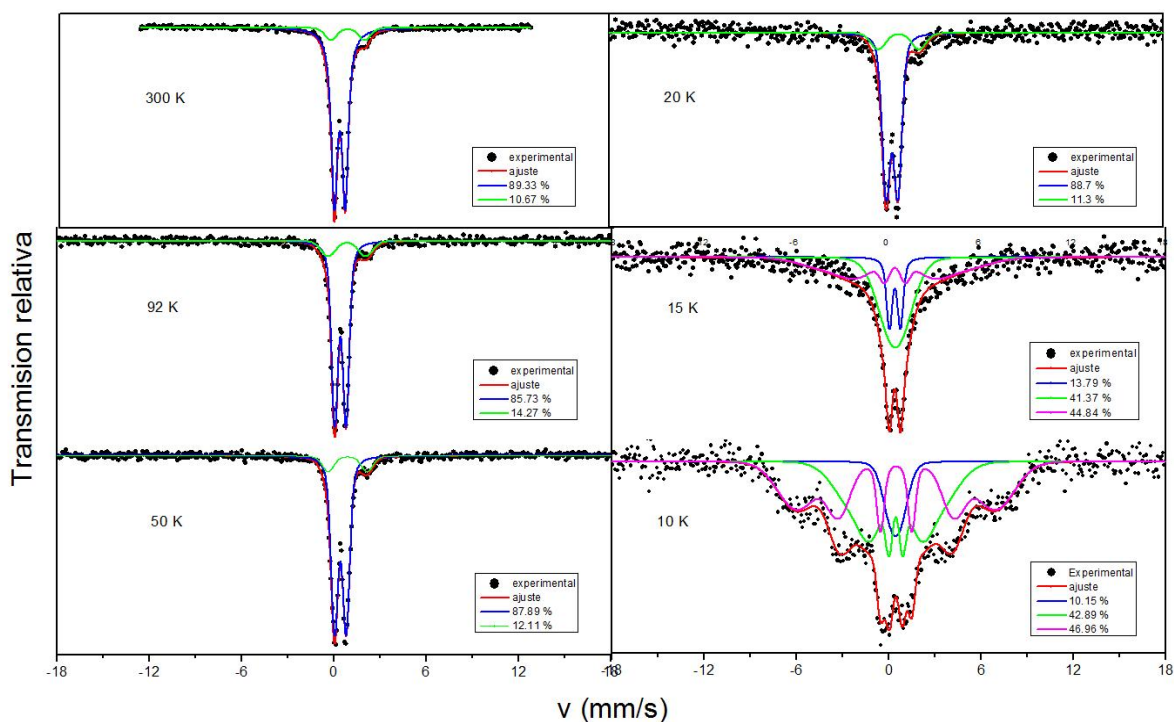


Figura 9.4: EM de la muestra de  $\text{Ti}_{85}\text{Fe}_{15}\text{O}_2$  obtenidos a 10, 15, 20, 50, 92 y 300 K

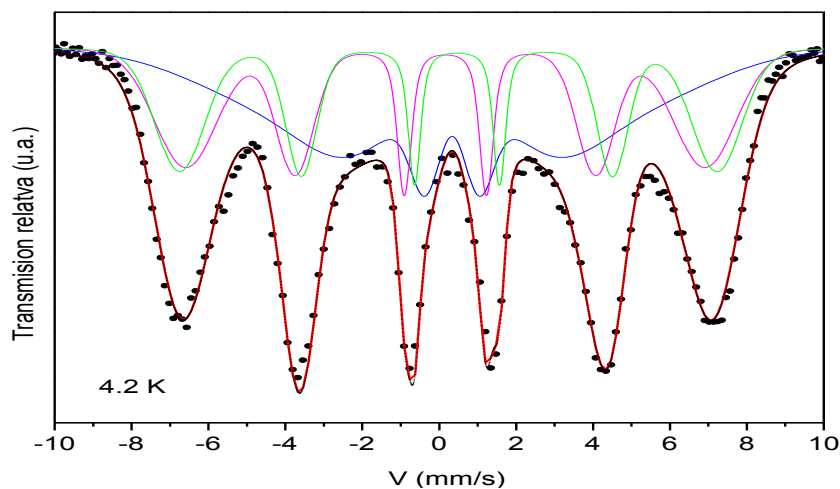


Figura 9.5: Espectro Mössbauer a 4.3 K de la muestra  $\text{Ti}_{85}\text{Fe}_{15}\text{O}_2$ .

Tabla 9.3: Parámetros hiperfinos:  $\delta$ : corrimiento isomérico (mm/s);  $\Delta Q$ : desdoblamiento cuadrupolar (mm/s); B: campo magnético hiperfino (T)

T	$\delta 1$	$\Delta Q 1$	$\delta 2$	$\Delta Q 2$	$\delta 1'$	B1'	$\delta 2'$	B2'	$\delta 3'$	B3'
300 K	0.34 <sub>2</sub>	0.71 <sub>3</sub>	0.74 <sub>3</sub>	2.20 <sub>7</sub>	-	-	-	-	-	-
92 K	0.44 <sub>2</sub>	0.73 <sub>3</sub>	0.91 <sub>3</sub>	2.60 <sub>7</sub>	-	-	-	-	-	-
50 K	0.44 <sub>2</sub>	0.74 <sub>3</sub>	0.89 <sub>2</sub>	2.54 <sub>5</sub>	-	-	-	-	-	-
20 K	0.40 <sub>5</sub>	0.76 <sub>8</sub>	0.83 <sub>4</sub>	2.65 <sub>9</sub>	-	-	-	-	-	-
15 K	0.41 <sub>1</sub>	0.78 <sub>2</sub>	-	-	0.41 <sub>5</sub>	26.1 <sub>3</sub>	-	-	0.43 <sub>2</sub>	0
10 K	-	-	-	-	0.47 <sub>2</sub>	16.8 <sub>4</sub>	0.49 <sub>3</sub>	40.0 <sub>2</sub>	0.45 <sub>1</sub>	0
4 K	-	-	-	-	0.43 <sub>2</sub>	27.4 <sub>2</sub>	0.26 <sub>1</sub>	42.1 <sub>3</sub>	0.45 <sub>1</sub>	43.6 <sub>4</sub>

### Medidas magnéticas

En la figura 9.7 se muestran los ciclos de magnetización en función del campo magnético aplicado (M vs H) tomados a 300 K para todas las muestras. Todas las curvas presentan histéresis y se observan dos contribuciones, una tipo ferromagnética y otra paramagnética. Del análisis de los ciclos de M vs H se notó que la muestra con mayor magnetización de saturación es la que presenta mayor contribución de iones  $Fe^{+2}$  (2.5 % at. de Fe). Mientras la muestra con la menor magnetización de saturación es la que no presenta señal correspondiente a iones  $Fe^{+2}$  en el espectro Mössbauer (10% at. de Fe). La dependencia de la magnetización de saturación de la contribución FM en función del contenido de la fracción de átomos  $Fe^{+2}$  se presenta en la figura 9.6. Parece existir una relación entre el porcentaje de  $Fe^{+2}$  y la magnetización de saturación. El mismo efecto fue notado por *Hi Min Lee et al*<sup>28</sup>

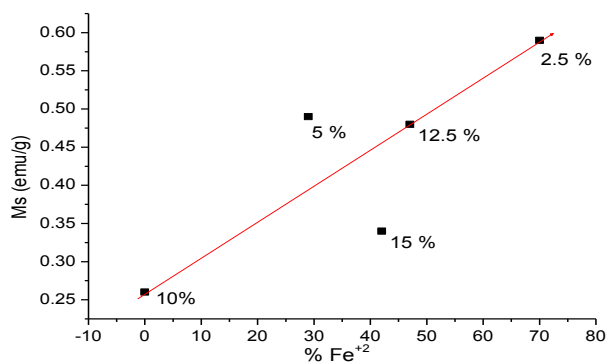


Figura 9.6: Dependencia del valor de la magnetización de saturación con el contenido de  $Fe^{+2}$  determinado por espectroscopía Mössbauer. La línea recta es para guiar el ojo.

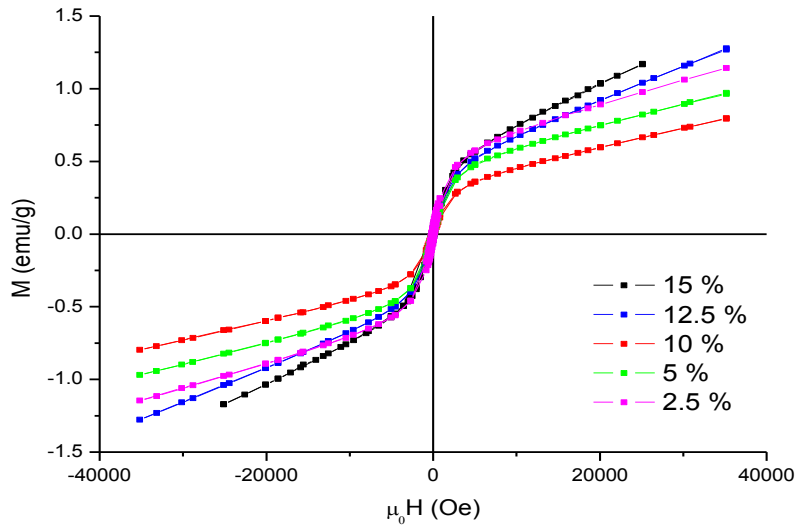


Figura 9.7: Curvas M vs H tomadas a 300 K de las muestras con concentración de 2.5, 5, 10, 12.5 y 15 % at. de Fe.

Para explicar el ferromagnetismo observado en los sistemas (O-SMD) en donde por la técnica de EM se observa la coexistencia de iones paramagnéticos  $\text{Fe}^{+2}$  y  $\text{Fe}^{+3}$  recientemente se ha propuesto un modelo denominado ferromagnetismo de transferencia de carga<sup>43</sup>. Este modelo postula que los momentos magnéticos de los dopantes 3d no son responsables del orden ferromagnético, sino que su rol es facilitar la transferencia de carga local necesaria para mover el nivel de Fermi hasta un máximo en la densidad de estados y producir un desdoblamiento de la misma. Esto ocurre cuando los cationes coexisten en dos estados diferentes de carga. Esto podría estar ocurriendo en nuestro sistema.

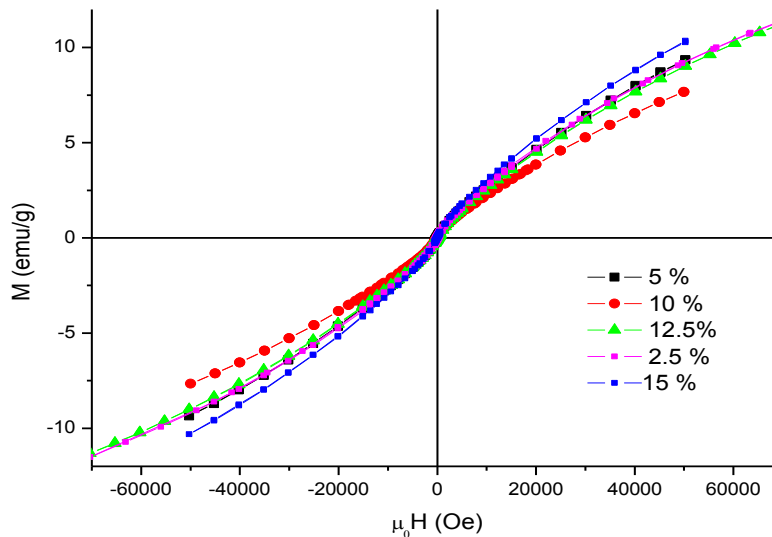


Figura 9.8: Ciclos M vs H a 10 K de todas las muestras.

Los ciclos de todas las muestras tomados a 10 K se muestran en la Fig.9.8. Se puede apreciar que para todas las muestras la componente PM es dominante pero con la presencia de una componente ferromagnética. El menor campo coercitivo se observa para la muestra que no tiene iones de  $\text{Fe}^{+2}$ , mientras el mayor campo coercitivo se observa para la muestra con mayor cantidad de iones  $\text{Fe}^{+2}$  según EM a TA.

Dado que la muestra  $\text{Ti}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_2$  se ordenó totalmente a 4.3 K se midieron ciclos de histéresis a varias temperaturas a fin de determinar su evolución. Estos ciclos se presentan en la figura 9.9.

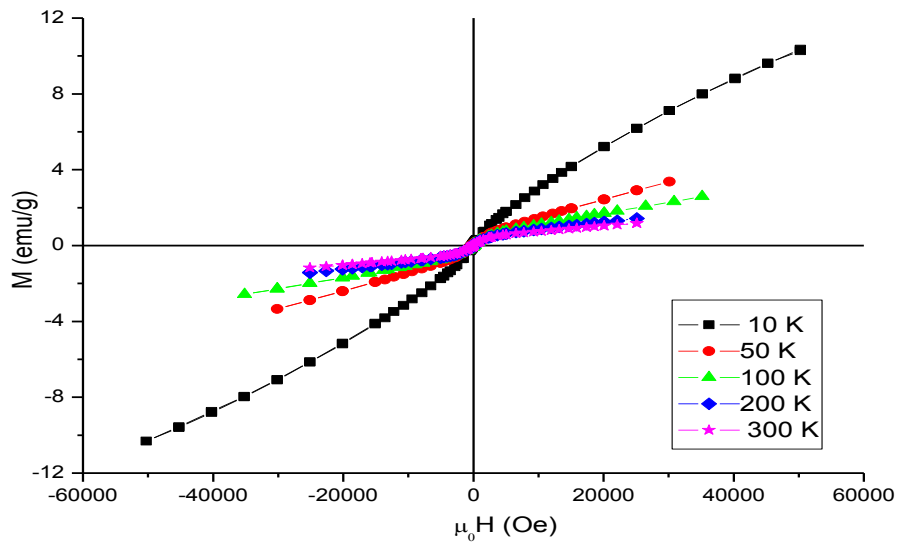


Figura 9.9: Ciclos M vs H de la muestra  $\text{Ti}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_2$  tomados a 300, 200, 100, 50 y 10 K.

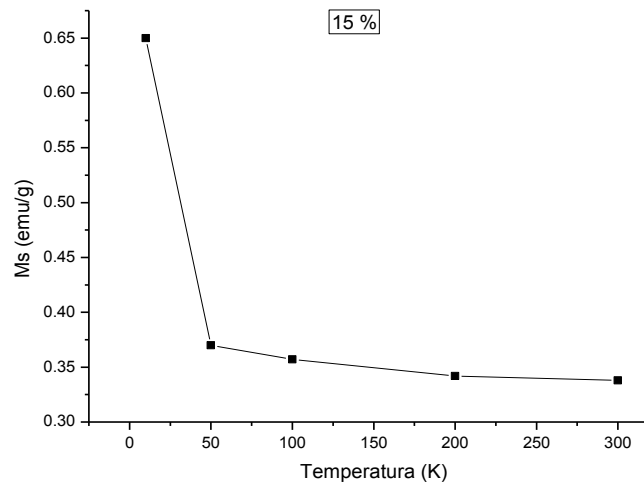


Figura 9.10: Magnetización de saturación versus temperatura de la muestra  $\text{Ti}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_2$ . Las barras de error están incluidas.

Para todas las temperaturas medidas se observa una contribución paramagnética y al menos una contribución ordenada. Para realizar el ajuste de estos ciclos se propone una contribución tipo FM y una PM. La magnetización de saturación presenta un crecimiento suave cuando disminuye la temperatura observándose un incremento abrupto para la medida a 10 K (Fig.9.10). Esto puede estar indicando la presencia de una nueva fase ordenada ferromagnéticamente a esta temperatura. Teniendo en cuenta el espectro Mössbauer a bajas temperaturas (Fig.9.4), observamos que a 10 K la mayor parte (hasta un 90 %) de los iones de hierro presentan ordenamiento magnético. Los 10 % restantes permanecen en el estado paramagnético en acuerdo con la curva de histéresis (a campos altos) correspondiente a la misma temperatura.

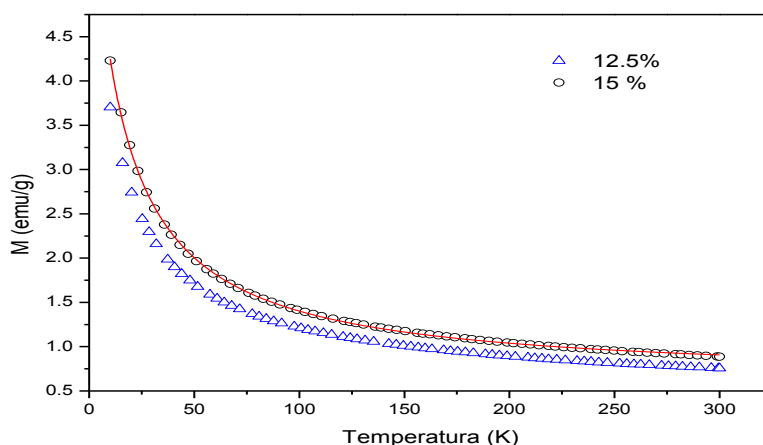


Figura 9.11: Curva FC de  $\text{Ti}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_2$  (círculo) y de  $\text{Ti}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_2$  (triángulo). Línea roja es la de ajuste.

La curva FC de  $\text{Ti}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_2$  registrada con el campo de 1.5 T (Fig.9.11) fue ajustada con la función de Curie-Weiss. El signo positivo del parámetro del ajuste  $\theta = 16$  K (llamado también la temperatura de Curie-Weiss) indica ordenamiento antiferromagnético por debajo de esa temperatura. Una parte de los átomos paramagnéticos se ordena a baja temperatura antiferromagnéticamente. Entonces, las tres interacciones magnéticas presentes en el espectro Mössbauer a 4.3 K representan tanto acoplamiento ferromagnético como antiferromagnético.

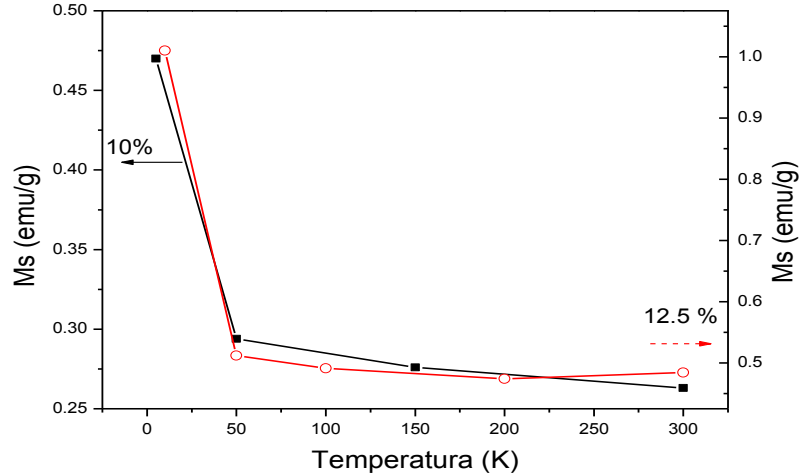


Figura 9.12: Magnetización de saturación versus temperatura de  $\text{Ti}_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_2$  y  $\text{Ti}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ . Las barras de errores están incluidas.

En adelante, el modelo aplicado a la muestra con 15% at. de Fe, se aplicará a todas las muestras aquí presentadas: una contribución FM + una PM. Se puede ver que la tendencia del comportamiento de magnetización de saturación observada en el caso de la muestra con mayor concentración del dopante, se repite ahora para las muestras con las concentraciones menores (Fig.9.12, 9.13). Aunque en el caso de la muestra con 5 % at. de Fe, el cambio en el valor de Ms no es muy suave. El cambio abrupto de 50 a 10 K presente en todas las muestras indica la aparición de una nueva contribución ferromagnética en este intervalo de las temperaturas. Los espectros Mössbauer tomados a 4.3 K (ver Fig.9.3) indican que tienen lugar procesos de ordenamiento magnético. Aunque el ciclo de histéresis fue tomado a la temperatura 10 K (no 4.3 K) es muy factible que los resultados de las dos técnicas son evidencias del mismo proceso de ordenamiento. Además, como se vio para la muestra  $\text{Ti}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_2$ , el ordenamiento magnético observado a las temperaturas bajas, empieza a verse por encima de los 10 K. La temperatura de Curie-Weiss  $\theta$ , extraída de los ajustes de las curvas FC de las muestras con 2.5, 10, 12.5 y 15 % at. de Fe (Fig.9.11, 9.14) está entre 7 K y 13 K. Por lo tanto indica que el proceso de ordenamiento antiferromagnético ocurre por debajo de estas temperaturas en todas las muestras. Como se ve los resultados de ambas técnicas (espectroscopía Mössbauer y medidas magnéticas) no se contradicen entre sí ya que en los correspondientes espectros Mössbauer hay un sextete resuelto y una línea ancha que indica una relajación magnética.

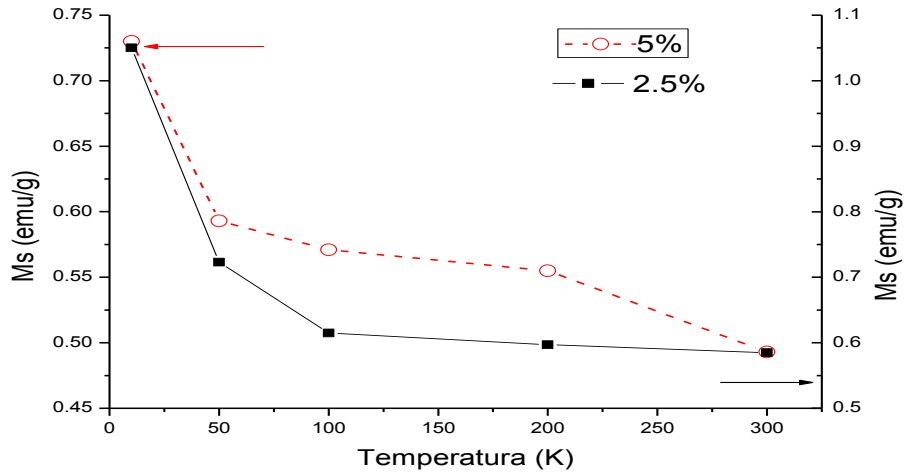


Figura 9.13: Magnetización de saturación versus temperatura de  $\text{Ti}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$  y de  $\text{Ti}_{0.975}\text{Fe}_{0.025}\text{O}_2$ .

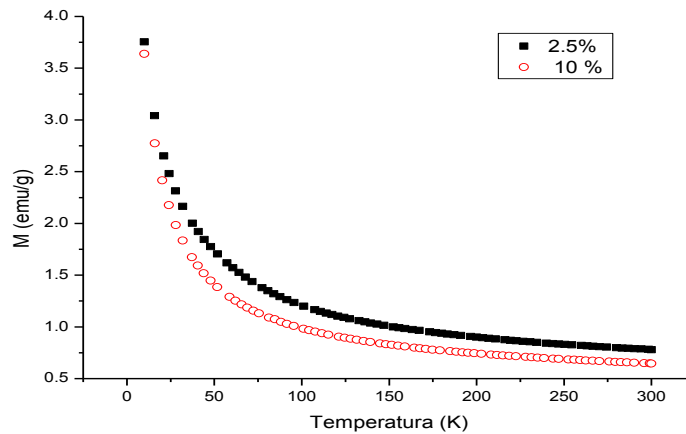


Figura 9.14: Curva FC tomada con el campo 1.5 T de  $\text{Ti}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  (circulo) y  $\text{Ti}_{0.975}\text{Fe}_{0.025}\text{O}_2$  (cuadrado).

## Conclusión

Las muestras preparadas por aleado mecánico a partir de diferentes concentraciones de Fe en  $\text{TiO}_2$  presentan dos estados cristalográficos, a saber Fe en la fase rutilo y en el ternario  $\text{Fe}_{0.13}\text{Ti}_{0.81}\text{O}_{1.92}$ . La fase ternaria crece a medida que aumenta la concentración del dopante nominal indicando que energéticamente esa fase es más favorable que la de rutilo para estas condiciones de síntesis. De acuerdo con la espectroscopía Mössbauer todas las muestras revelan comportamiento paramagnético a temperatura ambiente con la coexistencia de iones de  $\text{Fe}^{+2}$  y  $\text{Fe}^{+3}$ . La existencia de iones  $\text{Fe}^{+2}$  y  $\text{Fe}^{+3}$  además fue comprobada por los espectros XANES. Muy posiblemente la existencia de estos iones sea



la responsable de FM observado a TA a través del mecanismo de transferencia de carga. Los espectros Mössbauer a 4.3 K muestran que la contribución ordenada magnéticamente se incrementa con el contenido de hierro en la muestra. Sólo la muestra con el contenido de hierro más alto se ordena completamente. Este ordenamiento empieza por debajo de 20 K. Las medidas de  $M$  vs  $H$  y  $M$  vs  $T$  de todas las muestras confirman que a bajas temperaturas (menores a 50 K) tienen lugar los procesos de ordenamiento magnético: tanto ferromagnético como antiferromagnético.

## Capítulo 10. Conclusiones (O-SMD)

Las muestras preparadas a partir del precursor rutilo  $\text{SnO}_2$  por el método de aleado mecánico y dopadas con 10 % at. de Fe en la fase hematita  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  o la fase wurtzita FeO presentaron en las primeras horas de molienda la formación de la fase bcc-Fe(Sn). Para tiempos de molienda superiores sólo se observa, por difracción de rayos X, la presencia de la fase rutilo. Los iones de Fe presentan estados de oxidación +3 y +2. Por lo tanto se concluye que los iones de Fe se encuentran en la estructura de rutilo pero con diferentes configuraciones de oxígenos primeros vecinos, con una proporción  $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$  aproximadamente de 0.6-0.8 independientemente del precursor utilizado para el dopaje. En el caso de los iones  $\text{Fe}^{+2}$  mediante espectroscopía Mössbauer se determinó que esos entornos son más distorsionados posiblemente debido a que en su proximidad haya más vacancias de oxígeno debido al balance de carga. La única diferencia encontrada en los espectros Mössbauer correspondientes a diferentes precursores se debió a la presencia de una contribución magnética de aproximadamente 10 % de área espectral para las muestras preparadas a partir de FeO. La magnetización de saturación a temperatura ambiente es similar para las muestras obtenidas a partir de diferentes precursores indicando que la fase ordenada detectada para el caso del dopaje con FeO no es la responsable del comportamiento ferromagnético observado. Todas las muestras presentaron también comportamiento superparamagnético (con temperaturas de bloqueo en el intervalo entre 100 y 200K) y paramagnético a temperatura ambiente. Las partículas SPM presentan un orden ferromagnético por debajo de la temperatura de bloqueo.

El sistema  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.11, 0.14$  y  $0.20$ ) también fue preparado por síntesis química por vía húmeda. Se observó el decrecimiento de tamaño de las cristalita cuando la concentración de hierro aumenta. La única fase detectada en los difractogramas fue rutilo indicando una buena dilución de hierro en la estructura del semiconductor. Otra evidencia de la incorporación de los átomos de Fe en rutilo es la contracción de la celda unitaria de  $\text{SnO}_2$  a medida que la concentración del dopante crece. Para todas las concentraciones los iones de Fe presentan estado de oxidación +3. El comportamiento de las muestras es paramagnético a TA. Este comportamiento persiste hasta temperaturas muy bajas donde el sistema se ordena antiferromagnéticamente.

El comportamiento SPM y el consecuente ordenamiento FM a baja temperatura parecen estar asociados con la presencia de iones de  $\text{Fe}^{+2}$  en la fase de rutilo ya que en las muestras preparadas por métodos químicos solo se detectaron iones de  $\text{Fe}^{+3}$  y no se observó comportamiento SPM ni ordenamiento FM a baja temperatura. Por otro lado el comportamiento SPM podría indicar que los iones de Fe no están distribuidos

homogéneamente en la matriz de óxido dando lugar a pequeños aglomerados (*clusters*) los cuales se ordenan magnéticamente cuando baja la temperatura.

Para estudiar la influencia de la atmósfera en el comportamiento magnético se realizaron tratamientos térmicos a 773 K durante 3 horas en aire y vacío sobre la muestra  $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  (previamente molida 2 horas en aire). Después del tratamiento térmico la fase predominante fue rutilo en ambas atmósferas encontrándose trazas (DRX) del óxido ternario  $\text{Sn}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$  ( $x = 0.4$ ). El tratamiento térmico en aire produjo la formación y/o segregación de hematita, mientras que en vacío favoreció la formación de estaño y monóxido de estaño. La muestra tratada térmicamente en vacío es la que presentó mayor respuesta magnética acorde con la mayor proporción de átomos de Fe que presentan orden magnético en los espectros Mössbauer. Es evidente que la atmósfera en la cual se realiza el tratamiento térmico juega un rol importante en el reordenamiento tanto estructural como magnético de las muestras.

En el sistema  $\text{TiO}_2$  se exploró mediante el método de molienda mecánica la solubilidad de los átomos de Fe en el óxido. Se encontró que es posible incorporar hasta un 15 % at. de Fe en la estructura de rutilo por el método de molienda mecánica. En esta fase los iones de Fe se encuentran en estado paramagnético a temperatura ambiente con estados de oxidación +2 y +3, siendo diferente la proporción de los mismos dependiendo de la concentración del dopante. Se encontró una dependencia de la magnetización de saturación de la fase ferromagnéticamente ordenada con el porcentaje de  $\text{Fe}^{+2}$ . Cuanto mayor es la cantidad de iones de  $\text{Fe}^{+2}$  más elevada es la magnetización de saturación, aunque estos iones estén en estado paramagnético según lo determinado por espectroscopía Mössbauer. El mecanismo de transferencia de carga presente cuando hay iones con dos estados de oxidación podría ser responsable del FM observado a TA. Las medidas Mössbauer a 4.3 K muestran que el porcentaje de iones ordenados magnéticamente se incrementa con el contenido de Fe en las muestras, encontrándose que el óxido dopado con el mayor contenido de Fe comienza a ordenarse a 20 K y se ordena totalmente a la temperatura más baja. El orden magnético observado corresponde tanto a átomos en estado ferromagnético como antiferromagnético.

Los métodos de preparación utilizados en esta tesis permiten incorporar los átomos de Fe a las estructuras de los óxidos semiconductores  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SnO}_2$ . Los iones de Fe en la estructura de rutilo presentan estados de oxidación +2 y +3, la proporción de estos iones depende de los óxidos huésped y de las condiciones de síntesis. En todos los casos estudiados las muestras presentaron mayoritariamente comportamiento paramagnético. Si bien es posible detectar comportamiento FM a TA, éste corresponde a una pequeña fracción de la muestra. Se observa además comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente en las muestras basadas en  $\text{SnO}_2$ . Todas las muestras se ordenaron parcialmente en estado ferro o antiferromagnético a baja temperatura.

#### Perspectivas:

- Caracterizar las propiedades de transporte de los materiales presentados en esta tesis.
- Variar las condiciones experimentales a fin de cambiar la relación de porcentajes entre los iones con diferentes estados de oxidación (+3 y +2) y determinar su influencia en el comportamiento FM observado en el sistema  $\text{TiO}_2$ .
- Estudiar las mejores condiciones en las cuales realizar tratamientos térmicos a fin de homogeneizar la distribución de dopantes en la matriz del óxido
- Dopar los óxidos estudiados con otros metales de transición como por ejemplo Ni ( $\text{NiO}$ ) o Cr ( $\text{CrO}_2$ ) mediante los métodos de molienda mecánica (obtención de polvos) o *sputtering* (películas).

# Capítulo 11. Magnetómetro basado en Efecto Kerr magneto-óptico (MEK)

## 11.1 Introducción

La segunda parte de esta tesis está dedicada al desarrollo, construcción y puesta en funcionamiento de un magnetómetro basado en el efecto Kerr (MEK). Este instrumento resulta de gran utilidad en el estudio y caracterización de materiales magnéticos, en especial, películas finas magnéticas.

El funcionamiento del prototipo desarrollado se verificó en base a medidas de películas de Permalloy (Py) preparadas con la técnica de *Sputtering* caracterizadas previamente por medio de un magnetómetro de muestra vibrante (VSM).

En la primera parte de este capítulo se tratarán los efectos magneto-ópticos, en particular el efecto Kerr en las diferentes configuraciones experimentales (longitudinal, transversal y polar). A continuación se presentarán los aspectos clásicos de la electrodinámica para encontrar el tensor de permitividad eléctrica que permite describir el efecto Kerr a nivel macroscópico. Se mostrarán los coeficientes de Fresnel para dos regímenes distintos que dependen del espesor de las películas. Se darán detalles de la construcción y montaje y operación del magnetómetro. Finalmente, se presentan los resultados de las primeras medidas de Py. Se mostrarán resultados obtenidos en películas de Fe preparadas por ablación láser y también de una lámina de “nanoperm” y otra de “finemet”.

## 11.2 Antecedentes

Se denominan, en general efectos magneto-ópticos a los efectos ópticos que exhibe el comportamiento de luz en su interacción con un medio magnetizado. Se distinguen particularmente los llamados “efecto Faraday” y “efecto Kerr” aunque ambos corresponden a la manifestación de un mismo fenómeno físico.

El efecto Faraday describe la rotación del plano de polarización de luz linealmente polarizada cuando ésta se propaga (transmisión) a través de un medio magnetizado y se

denomina efecto Kerr cuando esta rotación se observa en la luz reflejada (reflexión) por una superficie magnetizada.

El efecto Kerr magneto-óptico (MOKE) lleva el nombre en honor a John Kerr quien en el año 1877, examinando la polarización de la luz reflejada en el polo de un electroimán pulido, hizo el descubrimiento por el cual posteriormente fue premiado con La Medalla Real.

Cuando Kerr fue presentado para la Medalla Real, su presentador dijo que era sorprendente lo que Kerr había aprendido con “*a comparatively simple and ineffectual apparatus at his disposal.*” La respuesta de Kerr fue: “*Simple it may be, but not ineffectual; rude, but not crude.*”<sup>12</sup>. Las palabras de J. Kerr reflejan toda la naturaleza de esta técnica cuando es comparada con algunas elegantes y modernas técnicas aplicadas al estudio de superficies.

El MOKE es ampliamente usado en el estudio de materiales magnéticos de importancia tecnológica. Si bien la magnetometría MOKE fue originalmente desarrollada para el análisis de películas delgadas, a partir de sucesivas mejoras en la sensibilidad, resolución espacial y temporal de este tipo de instrumentos esta técnica empieza a ser utilizada en otros campos relacionados. Por ejemplo en investigaciones sobre nanoestructuras magnéticas: para estudiar el comportamiento de cadenas de nanopuntos (‘nanodots’)<sup>67,68</sup>, regiones de estructura individual de nanohilos<sup>69,70</sup> y microestructuras magnéticas aisladas<sup>71,72</sup>. La microscopía MOKE ha sido utilizada también para analizar la propagación de paredes de dominios en nanohilos magnéticos ultrafinos<sup>73</sup> y la respuesta a la magnetización de estructuras individuales con resolución espacial menor de 200 nm en escalas de tiempo ultrarrápidas<sup>74</sup>. Además, la elipsometría MOKE puede usarse para la determinación del momento magnético<sup>13</sup>.

Por tratarse de una técnica óptica permite, de manera relativamente sencilla, realizar mediciones en muestras en preparación en una cámara en alto vacío<sup>8</sup> o análisis en muy amplios rangos de temperatura.

## ***Efecto Kerr***

Se distinguen tres configuraciones experimentales que están definidas en términos de la dirección del vector de magnetización  $\mathbf{M}$  con respecto a la superficie del material y al plano de incidencia (plano que contiene a los rayos incidente y reflejado) del haz óptico: el efecto Kerr polar, el longitudinal y el transversal.

La luz incidente, linealmente polarizada, podrá estar  $p$ -polarizada (paralela al plano de incidencia) o  $s$ -polarizada (perpendicular al plano de incidencia).

En la configuración polar (Fig.11.1) el vector de la magnetización es perpendicular al plano de la superficie y paralelo al plano de incidencia. En el caso longitudinal el vector de magnetización está en el plano de la superficie y paralelo al plano de incidencia (Fig.11.1). El efecto aparece tanto para la onda incidente  $p$ -polarizada como para  $s$ -polarizada. En ambos casos la luz reflejada estará elípticamente polarizada. El eje mayor de la elipse está rotado respecto al plano de incidencia y a esto se lo denomina la rotación Kerr. El cociente entre los dos ejes de elipse define su elipticidad llamada la elipticidad Kerr. Pero en el caso transversal, donde el vector de magnetización es paralelo al plano de la muestra y perpendicular al plano de incidencia del haz (Fig.11.1) no hay rotación Kerr (se explicará más adelante). Debe señalarse que los mismos resultados ocurren para la luz transmitida (efecto Faraday).

Hay que señalar que lo que caracteriza a estas tres configuraciones no es la dirección del campo aplicado ( $\mathbf{H}$ ) sino la dirección de la magnetización ( $\mathbf{M}$ ) a la cual el efecto Kerr es sensible.

Estudios experimentales de ambos efectos (Faraday y Kerr) han mostrado que la rotación del vector de polarización y la elipticidad son proporcionales, para una temperatura y frecuencia (luz) dadas, a la dirección de magnetización de la especie magnetizada. Lo cierto es que el efecto Kerr existe para cualquier dirección arbitraria de la magnetización (relativa al plano de reflexión), y la señal detectada será en general una combinación de las tres geometrías antes definidas. Por esa razón se distinguen un efecto Kerr puro de un efecto Kerr general, analizando la sensibilidad de las señales detectadas a las varias componentes de magnetización en la muestra bajo análisis.

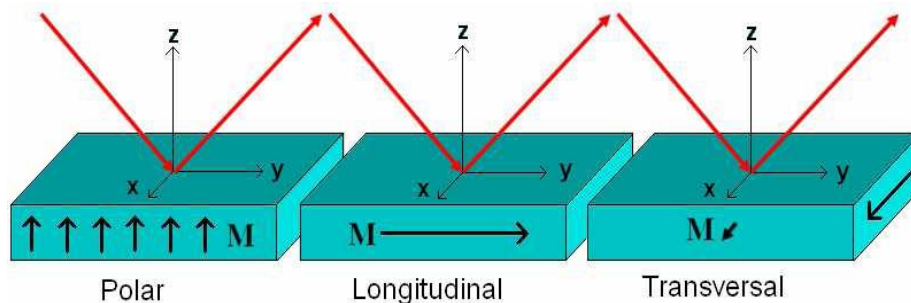


Figura 11.1: Geometría del efecto Kerr magneto-óptico, la flecha roja indica el plano de incidencia de luz.

### **11.3 Origen del efecto magneto-óptico**

A nivel microscópico el efecto Kerr es la consecuencia de la interacción entre el campo radiante y los electrones del material bajo estudio. El acoplamiento entre el campo eléctrico de la luz y el espín del electrón dentro de un medio magnético ocurre a través de la interacción espín-órbita<sup>12</sup>. En forma resumida esto puede describirse como una respuesta diferente de los electrones a ondas electromagnéticas polarizadas circularmente a la derecha y a la izquierda.

Cuando un haz de luz se propaga dentro de un medio, el campo eléctrico de la luz genera movimientos de los electrones en el medio. Sin campo magnético aplicado, un campo eléctrico polarizado circularmente a la izquierda va a llevar los electrones a un movimiento circular izquierdo, y un campo eléctrico polarizado circularmente a la derecha va a llevar los electrones a un movimiento circular diestro. El radio de la órbita del electrón para los movimientos circulares izquierdo y derecho será el mismo. Como el momento dipolar eléctrico es proporcional al radio de la órbita circular, no habrá diferencia entre las constantes dieléctricas para las ondas electromagnéticas polarizadas circularmente a la derecha y a la izquierda. No habrá rotación de Kerr. Después de aplicar un campo magnético externo en la dirección de propagación de la onda electromagnética, va a aparecer adicionalmente una fuerza de Lorentz actuando sobre los electrones. Esta fuerza va a afectar a los radios de los movimientos circulares: el radio para movimiento circular a la izquierda será reducido y el radio para movimiento circular a la derecha expandido. La diferencia de los radios dará diferentes constantes dieléctricas. Es la fuerza de Lorentz quien genera el efecto Kerr.

Descripciones cuánticas del efecto magneto-óptico fueron utilizadas para explicar el, inusualmente grande, efecto magneto-óptico observado en materiales ferromagnéticos. Muchos físicos famosos (Hulme<sup>75</sup>, Kittel<sup>76</sup> entre varios) trataron de explicar los efectos notorios en materiales ferromagnéticos y fue Argyres<sup>77</sup> quien hizo una descripción completa del efecto magneto-óptico en un ferromagneto usando la teoría de perturbaciones.

Macroscópicamente los efectos magneto-ópticos surgen de los elementos antisimétricos, fuera de la diagonal, del tensor dieléctrico<sup>12</sup>. Como se sabe bien, las propiedades ópticas de un medio dependen de un tensor dieléctrico que está determinado por el movimiento de los electrones en el medio.

#### **11.3.1 MOKE**

Una descripción fenomenológica de los efectos magneto-ópticos a nivel macroscópico puede realizarse en base a la teoría de la reflexión de Fresnel relacionando



las amplitudes de la onda reflejada e incidente a través de la matriz de reflexión de Fresnel ( $\mathbf{R}$ )<sup>78,79</sup>:

$$\begin{bmatrix} E_p^r \\ E_s^r \end{bmatrix} = \mathbf{R} \begin{bmatrix} E_p^i \\ E_s^i \end{bmatrix} \quad \text{donde} \quad \mathbf{R} = \begin{bmatrix} r_{pp} & r_{ps} \\ r_{sp} & r_{ss} \end{bmatrix} \quad (11.1)$$

y los índices  $i$  y  $r$  denotan la onda incidente y reflejada, respectivamente. Los índices  $p$  y  $s$  denotan las componentes del campo eléctrico  $\mathbf{E}$  paralela y perpendicular, respectivamente, al plano de incidencia. Para el cálculo de los coeficientes de la matriz de reflexión de Fresnel se imponen las condiciones de contorno electromagnéticas en la superficie del medio reflector que requieren de la continuidad de las componentes del campo eléctrico ( $\mathbf{E}$ ) y magnético ( $\mathbf{H}$ ). De esta manera se obtienen las relaciones entre las amplitudes del campo eléctrico y magnético mediante las cuales se definen los coeficientes de la matriz de reflexión ( $\mathbf{R}$ ):

$$r_{pp} = \frac{E_p^r}{E_p^i} \quad r_{ps} = \frac{E_p^r}{E_s^i} \quad r_{sp} = \frac{E_s^r}{E_p^i} \quad r_{ss} = \frac{E_s^r}{E_s^i} \quad (11.2)$$

Como ya se mencionó, el término responsable a nivel macroscópico del MOKE es el tensor de permitividad dieléctrica del medio material. Se mostrará que el comportamiento del campo eléctrico de la luz reflejada está intrínsecamente asociado con las componentes de este tensor. La próxima sección se dedicará a la deducción del tensor.

### 11.3.2 El tensor de permitividad dieléctrica

Consideremos una muestra isotrópica, eléctricamente neutra, no magnetizada, en el vacío. Consideremos además que el haz de luz incidente no altera ninguna de sus propiedades materiales y escribamos las ecuaciones de Maxwell (en el sistema SI) en la forma diferencial:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 0 \quad (11.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = - \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (11.4)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (11.5)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = - \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{j} \quad (11.6)$$

Por otro lado, anotamos las siguientes ecuaciones:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon_0 (1 + \widetilde{\chi}_e) \mathbf{E} = \widetilde{\epsilon} \mathbf{E} \quad (11.7)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) = \mu_0 (1 + \widetilde{\chi}_m) \mathbf{H} = \widetilde{\mu} \mathbf{H} \quad (11.8)$$

donde  $\mathbf{P} = \epsilon_0 \widetilde{\chi}_e \mathbf{E}$  es la polarización,  $\mathbf{M} = \widetilde{\chi}_m \mathbf{H}$  es la magnetización;  $\epsilon_0$  y  $\mu_0$  son la permitividad dieléctrica y permeabilidad magnética en vacío, respectivamente;  $\widetilde{\chi}_e$ ,  $\widetilde{\chi}_m$ ,  $\widetilde{\epsilon}$  y  $\widetilde{\mu}$  son los tensores de susceptibilidad eléctrica, susceptibilidad magnética, permitividad dieléctrica y permeabilidad magnética del medio respectivamente.

Tomando en cuenta la Ley de Ohm:  $\mathbf{j} = \widetilde{\sigma} \mathbf{E}$ , donde  $\mathbf{j}$  es la corriente y  $\widetilde{\sigma}$  es el tensor de conductividad eléctrica, podemos reescribir las ecuaciones de la inducción de Faraday (11.4) y la de Ampere (11.6) usando las ecuaciones (11.5) y (11.6) de tal manera:

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\widetilde{\mu} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \quad (11.9)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = -\widetilde{\epsilon} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \widetilde{\sigma} \mathbf{E} \quad (11.10)$$

Aplicando la operación de rotación sobre la ecuación (11.9):

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) = \nabla \times \left( -\widetilde{\mu} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \right) = -\widetilde{\mu} \frac{\partial (\nabla \times \mathbf{H})}{\partial t} \quad (11.11)$$

Substituyendo (11.8) en (11.9) tenemos:

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) = -\widetilde{\mu} \widetilde{\epsilon} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} - \widetilde{\mu} \widetilde{\sigma} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (11.12)$$

El lado izquierdo de la ecuación anterior se puede reescribir como sigue:

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) = \nabla (\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E} \quad (11.13)$$

Recordando de la ecuación (1.1) la ecuación (1.10) pasa a ser:

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \widetilde{\mu} \widetilde{\epsilon} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} + \widetilde{\mu} \widetilde{\sigma} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (11.14)$$

La ecuación diferencial (1.14) admite una solución del tipo

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (11.15)$$

que representa la componente eléctrica de la luz monocromática incidente escrita como una onda plana, donde  $\mathbf{k}$  es el vector de la onda,  $\omega$  es la frecuencia,  $\mathbf{r}$  es el vector posición.

Substituyendo la ecuación (11.15) en la ecuación (11.14) obtenemos:

$$\mathbf{k}^2 \mathbf{E} = \widetilde{\mu} \widetilde{\epsilon} \omega^2 \mathbf{E} - i \widetilde{\mu} \widetilde{\sigma} \omega \mathbf{E} = \widetilde{\mu} \omega^2 \left( \widetilde{\epsilon} - i \frac{\widetilde{\sigma}}{\omega} \right) \mathbf{E} = \widetilde{\mu} \widetilde{\epsilon} \omega^2 \mathbf{E} \quad (11.16)$$

donde  $\widetilde{\epsilon}$  es el tensor permitividad eléctrica en el medio que describe la respuesta del medio a la perturbación debido a una onda electromagnética propagándose en él.

La ecuación anterior es la ecuación de onda, suponiendo  $\tilde{\mu} = \mu_0$  y utilizando la forma indicial, tenemos:

$$k^2 E_j = \mu_0 \omega^2 \sum_i e_{ji} E_i \quad (11.17)$$

donde los índices  $i$  y  $j$  representan las direcciones  $x$ ,  $y$ ,  $z$ .

Esa es una relación explícita entre el vector de onda  $\mathbf{k}$  de la luz incidente y el medio (sobre el cual incidió), representado por el tensor  $\tilde{\epsilon}$ . Utilizando la definición del índice de refracción  $n = ck/\omega$  ( $c$  es la velocidad de luz) la ecuación (11.15) obtiene la forma:

$$\frac{n^2}{c^2} E_j - \mu_0 \sum_i e_{ji} E_i = 0 \quad (11.18)$$

La última es conocida como “la ecuación de Fresnel”.

En un medio isotrópico el tensor es simplemente un escalar ( $e = n^2$ ). Cuando en un medio se induce una magnetización estática  $\mathbf{M}$ , se quiebra la simetría del medio, dándole una dirección preferencial.

En un medio anisotrópico y absorbente (un metal) el tensor  $\tilde{\epsilon}$  pasa a ser una cantidad compleja. Usando la teoría de perturbaciones el tensor de permitividad dieléctrica puede ser representado por la suma de sus dos partes: una referente al medio no perturbado (sin magnetización) y la otra al medio magnetizado:

$$e_{ij} = e_{ij}^0 + \Delta e_{ij}(\mathbf{M}) \quad (11.19)$$

Podemos siempre escribir una magnitud evidenciando sus partes hermitianas y antihermitianas. Si, como dijimos, las componentes del tensor dieléctrico son complejas, la parte hermitiana del tensor describirá los efectos dispersivos mientras la antihermitiana tratará de los efectos de absorción.

Puede demostrarse que cuando una película está magnetizada en la dirección  $z$ , el tensor dieléctrico puede escribirse como<sup>80</sup>:

$$\tilde{\epsilon}(\mathbf{M}) = \epsilon \begin{bmatrix} 1 & -iQ(\mathbf{M}) & 0 \\ iQ(\mathbf{M}) & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (11.21)$$

Cuando una película está magnetizada en la dirección  $y$ , el tensor dieléctrico tiene la forma:

$$\tilde{\epsilon}(\mathbf{M}) = \epsilon \begin{bmatrix} 1 & 0 & iQ(\mathbf{M}) \\ 0 & 1 & 0 \\ -iQ(\mathbf{M}) & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (11.22)$$

Cuando una película está magnetizada en la dirección  $x$ , el tensor dieléctrico tiene la forma:

$$\tilde{\epsilon}(\mathbf{M}) = \epsilon \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -iQ(\mathbf{M}) \\ 0 & iQ(\mathbf{M}) & 1 \end{bmatrix} \quad (11.23)$$

donde  $\epsilon$  es independiente de la dirección de la magnetización y  $Q$  es la llamada constante de Voigt. La constante de Voigt es una magnitud compleja que describe las características magneto-ópticas de cada material. Puede ser escrita en la forma  $Q = Q_0 e^{-i\theta}$ , donde  $Q_0$  es linealmente proporcional a la magnetización del material y  $\theta$  es una fase. Por ejemplo, para una muestra de Fe tipo bulk,  $Q_{Fe} = 0.021 e^{-i0.073}$ .

A estas diferentes orientaciones entre la magnetización y el campo eléctrico de la onda incidente, se deben las tres configuraciones antes mencionadas del efecto Kerr. La primera forma (11.21) usada para el cálculo se llama el efecto Kerr magneto-óptico polar, la segunda (11.22) es el efecto Kerr magneto-óptico longitudinal y la tercera (11.23) es el efecto Kerr magneto-óptico transversal.

Debe tenerse en cuenta además que por lo general el campo magnético aplicado ( $\mathbf{H}$ ) y las componentes del campo eléctrico de la luz incidente no coinciden con los ejes principales de magnetización<sup>81</sup>. Por lo tanto es necesario definir un sistema  $xyz$  como el sistema de ejes de referencia en dirección del campo magnético ( $\mathbf{H}$ ) y un sistema  $XYZ$  como los ejes principales de la magnetización del medio. Para relacionar las componentes de los ejes de magnetización de la muestra ( $XYZ$ ) con la dirección del campo aplicado ( $xyz$ ), Fig.11.2, es necesario hacer una transformación de sistemas de coordenadas. La correlación entre los sistemas de coordenadas se efectúa mediante la matriz:

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \mathbf{T} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} \quad \text{donde } \mathbf{T} = \begin{bmatrix} \cos \beta & 0 & \text{sen } \beta \\ \text{sen} \alpha \text{ sen} \beta & \text{cos} \alpha & -\text{sen} \alpha \text{ cos} \beta \\ -\text{cos} \alpha \text{ sen} \beta & \text{sen} \beta & \text{cos} \alpha \text{ cos} \beta \end{bmatrix} \quad (11.24)$$

$\mathbf{T}$  es la matriz de transformación,  $\alpha$  es el ángulo de rotación entre los sistemas  $xyz$  y el sistema intermediario  $\hat{x}\hat{y}\hat{z}$ .  $\beta$  es el ángulo de rotación entre los sistemas  $\hat{x}\hat{y}\hat{z}$  y  $XYZ$ . La rotación es necesaria para hacer coincidir la dirección  $Z$  con la dirección del vector magnetización de la película.

Anteriormente hemos definido el tensor permitividad dieléctrica  $\tilde{\epsilon}(\mathbf{M})$  en el sistema  $xyz$ . Ahora escribiremos este tensor en el sistema  $XYZ$  utilizando la matriz  $\mathbf{T}$ :

$$\tilde{\epsilon}(\mathbf{M}) = \mathbf{T}^{-1} \tilde{\epsilon}(\mathbf{M}) \mathbf{T} = \begin{bmatrix} \epsilon & -iQ\epsilon \cos \alpha \cos \beta & -iQ\epsilon \text{sen} \alpha \cos \beta \\ iQ\epsilon \cos \alpha \cos \beta & \epsilon & -iQ\epsilon \text{sen} \beta \\ iQ\epsilon \text{sen} \alpha \cos \beta & iQ\epsilon \text{sen} \beta & \epsilon \end{bmatrix} \quad (11.25)$$

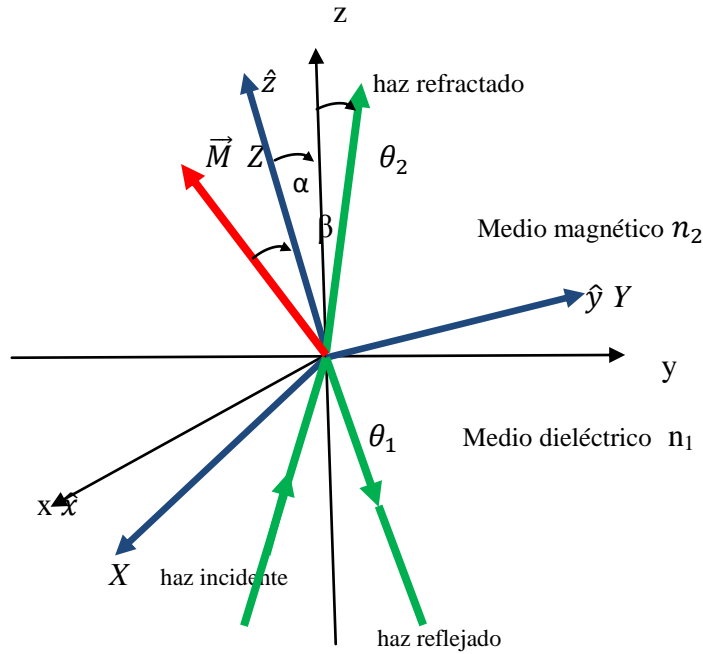


Figura 11.2: Representación de las dos rotaciones del sistema de referencia  $xyz$  para alinear su eje  $z$  con la dirección del vector magnetización  $\vec{M}$  de la película.

De acuerdo con la Fig.11.2, las componentes de la magnetización en el sistema  $XYZ$  son  $m_x, m_y, m_z$ . Al dividir estas componentes por el valor de la magnetización de saturación

$$m_x = \frac{M_x}{M_s} = \sin \beta; \quad m_y = \frac{M_y}{M_s} = -\sin \alpha \cos \beta; \quad m_z = \frac{M_z}{M_s} = \cos \alpha \cos \beta \quad (11.26)$$

De esta forma el tensor de permitividad eléctrica para una configuración general toma la forma:

$$\tilde{\epsilon}(\mathbf{M}) = \begin{bmatrix} \epsilon & -iQ(\mathbf{M})\epsilon m_z & iQ(\mathbf{M})\epsilon m_y \\ iQ(\mathbf{M})\epsilon m_z & \epsilon & -iQ(\mathbf{M})\epsilon m_x \\ -iQ(\mathbf{M})\epsilon m_y & iQ(\mathbf{M})\epsilon m_x & \epsilon \end{bmatrix} \quad (11.27)$$

### 11.4.3 Los elementos de matriz de reflexión ( $R$ )

Una vez determinado el tensor de permitividad eléctrica, se puede resolver la ecuación (11.18). Los coeficientes tienen esta forma<sup>80,82</sup>:

$$r_{pp} = \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} + \frac{i2n_1 n_2 \cos \theta_1 \sin \theta_2 m_x Q}{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2} \quad (11.28)$$

$$r_{ps} = -\frac{i n_1 n_2 \cos \theta_1 (\sin \theta_2 m_y + \cos \theta_2 m_z) Q}{\cos \theta_2 (n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2) (n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2)} \quad (11.29)$$

$$r_{sp} = -\frac{i n_1 n_2 \cos \theta_1 (\sin \theta_2 m_y - \cos \theta_2 m_z) Q}{\cos \theta_2 (n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2) (n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2)} \quad (11.30)$$

$$r_{ss} = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \quad (11.31)$$

donde  $\theta_1$  y  $\theta_2$  son los ángulos de incidencia y refracción,  $n_1$  y  $n_2$  son los índices de refracción del medio dieléctrico y magnético, respectivamente.

Se observa de estas expresiones que el elemento  $r_{pp}$  es función únicamente de la magnetización en la dirección  $x$ . Los elementos  $r_{ps}$  y  $r_{sp}$  dependen de la magnetización en las direcciones  $y$  y  $z$  combinadas. El elemento  $r_{ss}$  no depende de la magnetización.

#### 11.4.4 SMOKE

Se distinguen dos regímenes del efecto Kerr que dependen de la relación entre el espesor de la película magnética y la longitud de penetración de la luz incidente. Cuando el espesor de la película es mayor que la longitud de penetración de la luz en ella, se trata de MOKE (*Magneto-Optical Kerr Effect*). En el otro régimen el espesor de la película es menor o igual que la longitud de penetración de luz (películas ultrafinas). Se le denomina SMOKE (*Surface Magneto-Optical Kerr Effect*).

Cuando la profundidad de penetración de la luz (longitud de extinción) es mayor que el espesor del material en estudio, la luz reflejada por el sustrato interfiere con la luz reflejada por la superficie del material. La luz reflejada está sujeta al efecto Faraday y puede generar variaciones de intensidad del haz que emerge de la película.

Para calcular los coeficientes de la matriz de reflexión ( $\mathbf{R}$ ) en este régimen se aplican las ecuaciones de Maxwell al sistema satisfaciendo las condiciones de contorno en cada una de las interfaces aire/película y película/sustrato. Obviamente en el caso de películas multicapas esto deberá repetirse tantas veces como sean el número de capas de la muestra en el cual el haz de luz penetra. Los pioneros en desarrollar esta técnica para el estudio de películas magnéticas ultrafinas y en encontrar los coeficientes de la matriz fueron los miembros del grupo científico formado por *E.R. Moog* y *S.D. Bader*<sup>82</sup>.

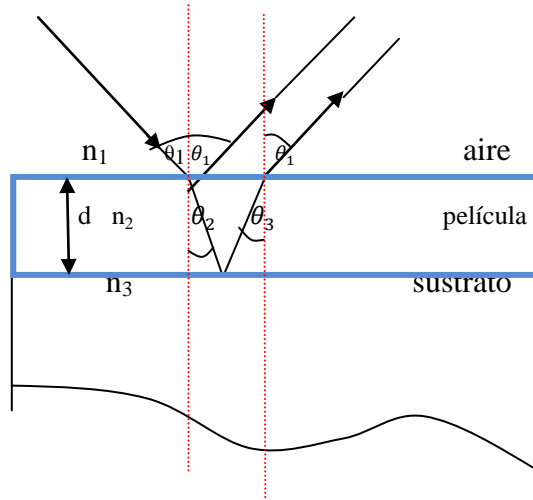


Figura 11.3: Sistema aire+película+sustrato: el comportamiento del haz de luz en la película ultrafina.

Poniendo  $m_x = 0$  y haciendo algunas aproximaciones<sup>83</sup>, los coeficientes de la matriz para SMOKE son:

$$r_{pp} = \frac{n_3 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_3 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} \quad (11.32)$$

$$r_{ps} = -\frac{4\pi}{\lambda} \frac{n_1 d \cos \theta_1 (\cos \theta_2 n_2^2 m_z - n_3 n_1 \sin \theta_1 m_y) Q}{(n_1 \cos \theta_1 + n_3 \cos \theta_2)(n_3 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2)} \quad (11.33)$$

$$r_{sp} = -\frac{4\pi}{\lambda} \frac{n_1 d \cos \theta_1 (\cos \theta_2 n_2^2 m_z + n_3 n_1 \sin \theta_1 m_y) Q}{(n_1 \cos \theta_1 + n_3 \cos \theta_2)(n_3 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2)} \quad (11.34)$$

$$r_{ss} = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_3 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_3 \cos \theta_2} \quad (11.35)$$

donde  $n_1$ ,  $n_2$  y  $n_3$  son los índices de refracción del aire, película y sustrato (Fig.11.3), respectivamente. Los ángulos  $\theta_2$  y  $\theta_3$  son los de refracción y reflexión (iguales entre sí) dentro de la película;  $d$  es el espesor de la película y  $\lambda$  es la longitud de onda de la luz incidente.

### 11.5 Desarrollo del magnetómetro

En el estudio de las propiedades magnéticas de películas finas y ultrafinas la magnetometría por efecto Kerr es una de las técnicas más utilizadas en la actualidad.

Por otra parte contar con un magnetómetro de este tipo es relevante para un laboratorio de magnetismo.

Poder contar con un MEK tiene las siguientes ventajas:

- Su uso es relativamente simple.
- Es posible hacer medidas rápidas (en comparación a otras técnicas), lo que permite por ejemplo hacer una caracterización preliminar y selección de las muestras a analizar mediante técnicas y/o instrumental más sofisticado y costoso.
- Con una colimación y enfoque adecuados pueden explorarse distintas regiones de la superficie de la muestra.
- Permite medir películas ultradelgadas de tan sólo pocas capas atómicas algo que los equipos tradicionales de magnetometría no son capaces de hacer.

Los componentes principales del MEK son: el electroimán y su fuente de corriente variable, el sistema óptico, la fuente de luz (diodo láser), un fotodetector y su amplificador (en este caso en amplificador “lock-in”), y una computadora para controlar todo el experimento.

El esquema está mostrado en la figura 11.4. El principio de funcionamiento es el siguiente. La luz del láser es polarizada linealmente según la configuración elegida (supongamos  $p$ -polarizada) y enfocada sobre la superficie de la muestra en algún sector de interés. Si la muestra es no magnética, la luz reflejada será también puramente  $p$ -polarizada ( $E_p$ ). Si, en cambio, la muestra es ferromagnética y presenta alguna magnetización (está sometida a un campo magnético) el haz reflejado tendrá además una componente  $s$ -polarizada ( $E_s$ ) en adición a la componente dominante  $p$  ( $E_p$ ). La relación  $E_s/E_p$  da cuenta de la rotación Kerr. Por eso, la medición de esta componente  $s$  será el objetivo del montaje experimental. Como se ha visto en la sección 11.3.3, los coeficientes de la matriz de reflexión de Fresnel poseen componentes que dependen de la magnetización del medio reflector. Al alterar la magnetización de este medio, varían también estos coeficientes y la intensidad de la luz reflejada. Por lo tanto, variando la magnetización de la muestra, la luz detectada por el fotodetector varía su intensidad proporcionalmente. Por ende se puede utilizar la intensidad de la luz reflejada para monitorear la magnetización de una película, lo que suelen llamar la señal Kerr. De los ciclos de histéresis obtenidos se obtiene información de, por ejemplo: el campo coercitivo y la dirección de anisotropía magnética.



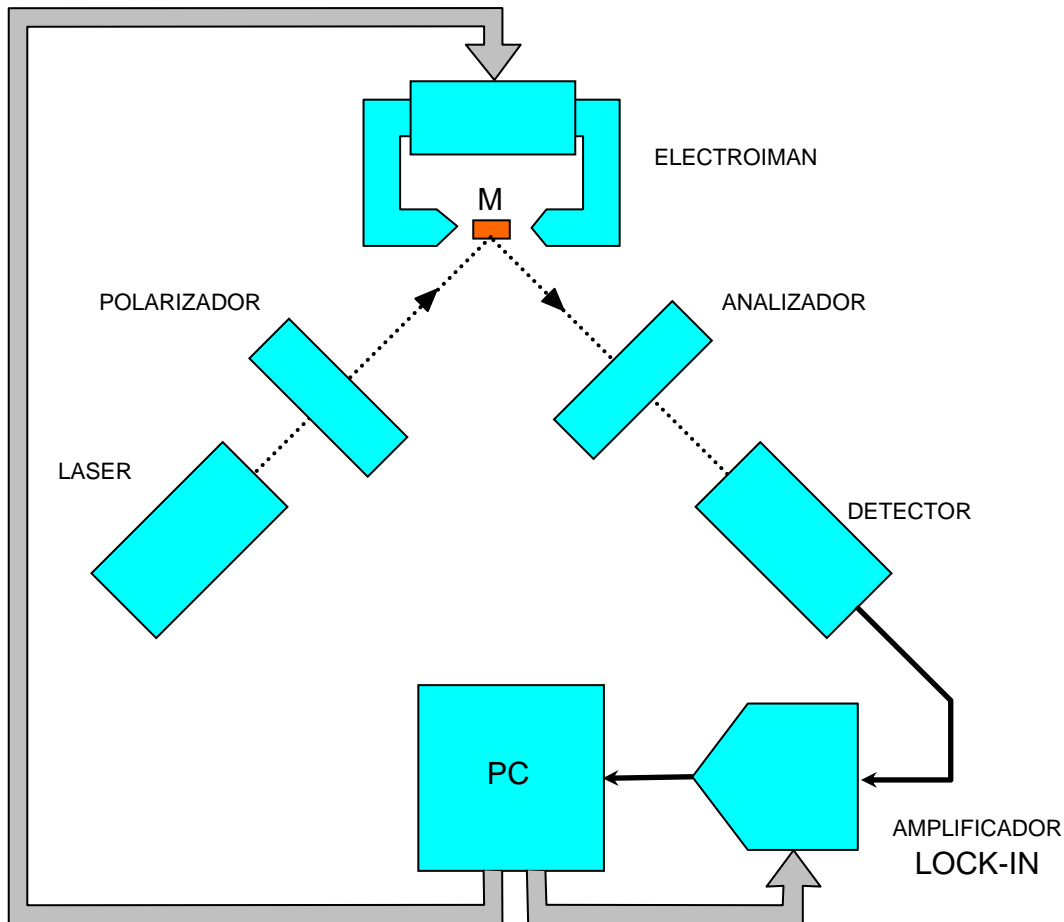


Figura 11.4: Esquema del MEK montado. M es la muestra a medir.

La muestra se coloca entre los polos de un electroimán. La fuente de luz es un diodo láser de baja potencia (3 mW) y con una longitud de onda de 632 nm (espectro visible). Después de pasar a través de un polarizador, la luz es enfocada sobre la muestra por medio de una lente. La luz reflejada consiste en dos componentes que tienen un desfase de  $90^\circ$ . El otro polarizador (analizador) se pone de tal manera que permite “captar” solamente la nueva componente. La luz recibida se enfoca por medio de una lente sobre la superficie de un fotodiodo detector. La intensidad detectada el fotodetector la convierte en voltios y en esa forma la señal llega al amplificador (*Lock-in Amplifier SR830*) que está conectado a una computadora.

Dado que las variaciones de intensidad debidas a la rotación Kerr son muy pequeñas resulta particularmente importante identificar las fuentes de ruido relevantes y determinar la

estabilidad y la resolución del sistema implementado. Estas tareas constituyeron el principal objetivo de esta primera etapa de nuestro desarrollo.

Para optimizar la relación señal/ruido se emplea un sistema de detección de fase. En este sistema el haz de luz incidente es mecánicamente modulado en amplitud por un chopper. La señal detectada es entonces amplificada por un lock-in.

La estabilidad de la intensidad de la luz emitida por el láser constituye otro aspecto que merece particular atención. Es necesario usar un láser con intensidad estabilizada para no enmascarar la señal Kerr.

El control del experimento y la adquisición de datos se efectúan con una computadora conectada al resto de los instrumentos como se muestra en la figura, a través de una placa de interfase IEEE 488. Un programa de alto nivel (LabVIEW) fue utilizado para desarrollar una interfase gráfica que permite programar los parámetros del experimento y monitorear los datos durante su adquisición.

### 11.5.1 Electroimán

El electroimán utilizado fue diseñado y construido en nuestro Laboratorio. Está compuesto por un núcleo de hierro con sus polos de posición fija y permite obtener campos de hasta 2000 Gauss con una fuente de 6 amperes. Para ello se utilizó una fuente de alimentación *Hewlett-Packard 6291 A*. Para medir, la punta del gausímetro se colocó en forma fija en la zona entre los polos del imán, bien en el centro, donde incide el haz de láser sobre la muestra variando la corriente en forma manual. La curva de calibración se muestra en la figura 11.5.

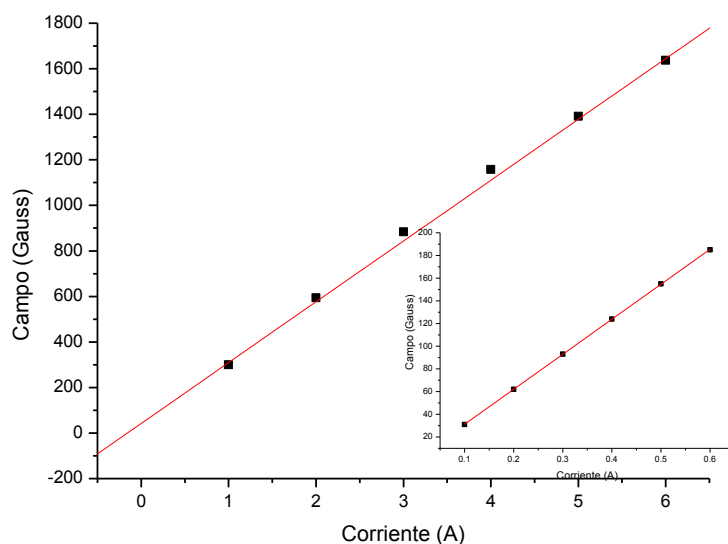


Figura 11.5: La dependencia de la corriente suministrada al electroimán y el campo magnético que crea el electroimán en el intervalo de 1- 6 A. El recuadro: en el intervalo menor (0.1- 0.6 A)

## **11.6 Trabajo previo realizado**

Antes de empezar a hablar de las medidas realizadas con el MEK, hay que mencionar que a éstas antecedieron muchas horas de trabajo ya que el diseño se realizó (intencionalmente) desde el principio, o sea analizando las especificaciones de los distintos componentes (mecánicos, ópticos y electrónicos) y tomando como referencia un desarrollo similar<sup>8</sup>. De ahí empezó todo. Tal vez lo que está por contarse parezcan cosas muy triviales y simples y no valga la pena prestarles tanta atención aquí, sin embargo, a esto se dedicó un tiempo y eso fue una parte del trabajo realizado, la parte sin la cual no hubiera sido posible llegar hasta el punto donde se encuentra el desarrollo en este momento.

La primera etapa consistió en analizar la bibliografía existente a fin de especificar los distintos componentes que debían ser adquiridos. En particular el sistema óptico (por medio de un subsidio otorgado por el Instituto de Física La Plata, IFLP –CONICET) y el amplificador lock-in (como parte de un subsidio otorgado por el CONICET).

Como segunda etapa se estudió en forma general la implementación de un sistema de adquisición de datos basado en la interconexión de instrumentos por medio de un sistema de comunicación estándar IEEE-488 (GPIB) y un programa de alto nivel (LabView) para diseñar una interfaz gráfica. Esta técnica se conoce como “instrumentación virtual” o VI (*virtual instrumentation*). La norma IEEE-488 establece un conjunto de comandos (instrucciones) comunes a cualquier instrumento, (independientemente de su funcionalidad) siendo de aplicación general en el diseño de experimentos y por lo tanto una herramienta muy importante para cualquier investigador.

Como aplicación se analizó detalladamente (con la colaboración del Ing. Luis Palacio, del Lab. de Electrónica) la utilización del amplificador lock-in y se prepararon los programas necesarios para su control, incluyendo el registro y procesamiento de los datos.

La siguiente etapa consistió en diseñar una serie de experimentos que permitieran familiarizarnos con la técnica del MEK y a la vez conocer la respuesta de los distintos componentes y comenzar la determinación y la importancia de los diferentes parámetros de la medida: tanto geométricos como de estabilidad y resolución. A continuación se muestran algunos resultados preliminares.

Estabilidad:

Sobre un riel óptico se montaron el diodo láser, los polarizadores (con un ángulo entre ellos de aproximadamente 30°) y el detector junto con el chopper mecánico y el amplificador lock-in. En la figura 11.6 se muestra la salida del amplificador. Se observa que transcurrido un período inicial se consigue una estabilidad del conjunto es de alrededor de 0.5%, que es aceptable para nuestros propósitos. La parte inicial de la curva es atribuible

al calentamiento del diodo y/o inestabilidades mecánicas, y es algo en lo que debe seguirse trabajando.

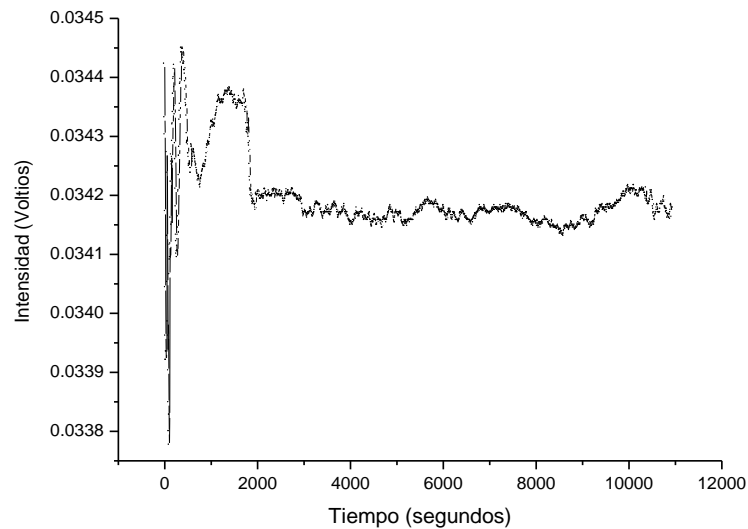


Figura 11.6: Estabilidad de luz láser en función del tiempo de medida.

#### Determinación de la ley de Malus:

El siguiente experimento muestra la mejora de la relación señal a ruido obtenible al utilizar un amplificador lock-in en lugar de un voltímetro convencional de sensibilidad equivalente. La medida se efectuó en un ambiente con presencia de luz natural y artificial. La base del experimento es la ley de Malus que dice que la intensidad que atraviesa dos polarizadores es proporcional al cuadrado del coseno del ángulo entre los polarizadores:

$$I = I_0 \cos^2 \theta$$

En la figura 11.7 se muestran tres curvas: una es la curva teórica que obedece la ley de Malus, otra es la experimental obtenida en base de los valores medidos por un voltímetro común, y la última es la experimental obtenida en base de los valores medidos por nuestro lock-in.

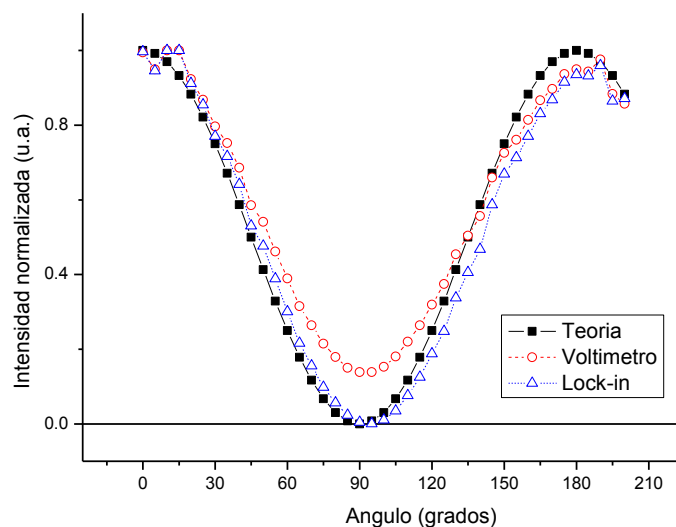


Figura 11.7: Representación gráfica de la ley de Malus.

Se observa que para ángulos alrededor de  $90^\circ$ , donde la intensidad que llega al detector es muy pequeña las ventajas del lock-in son evidentes. Hay que subrayar que este resultado es muy importante porque representa la sensibilidad de nuestro sistema y nos asegura estar en las condiciones óptimas para el experimento. En otras palabras, qué señales somos capaces de detectar sin que éstas sean enmascaradas por el ruido presente en el sistema.

#### Medida de la resolución:

Con la misma configuración experimental anterior se determinó la relación de extinción de los polarizadores.

Con un ángulo  $0^\circ$  entre ellos se fijó la intensidad en el detector (medida en mV) dentro del rango del lock-in (405mV). Luego se midió la intensidad con los polarizadores a  $90^\circ$ , resultando en 4 nV, que es el ruido propio del sistema y no puede ser eliminado. La relación de extinción resultante es de aproximadamente  $10^5$ , muy próxima a la especificada para los polarizadores.

Para determinar la resolución angular fijamos el ángulo entre polarizadores en  $\pm 3^\circ$  alrededor del ángulo de extinción ( $90^\circ$ ) y realizando pequeñas variaciones alrededor de ese punto, por medio del ajuste micrométrico del analizador pudimos determinar resoluciones de 30uV/minuto de arco.

Es importante destacar que estos experimentos insumieron una buena cantidad de tiempo, ya que fue necesario ir identificando y resolviendo una gran cantidad de problemas durante los múltiples intentos de ajustar al sistema magneto-óptico fundamentalmente para obtener una relación de extinción de luz adecuada a la resolución necesaria para las medidas.

Un aspecto importante a tener en cuenta es la calidad de la superficie del material a analizar, lo cual en lo posible debe ser especular a fin de minimizar la atenuación y dispersión de la luz reflejada.

## **11.7 Resultados experimentales**

En todos los ensayos realizados se mantuvieron las mismas condiciones de medida: se utilizó luz  $p$  –polarizada con un ángulo de incidencia de entre  $45$  y  $48^\circ$  respecto a la normal de la superficie de la muestra; el ángulo de desviación del eje del analizador, respecto del ángulo de extinción fue de alrededor de  $4^\circ$ . Todas las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente. La frecuencia de trabajo del chopper mecánico para el detector del amplificador, fue de  $350$  Hz. El campo magnético se aplicó paralelamente a la superficie de muestra, en el plano de la incidencia de la luz.

Para las medidas de VSM, utilizadas como referencia se respetó la misma geometría (la dirección del campo magnético respecto a la posición de muestra).

Para testear el prototipo se realizaron mediciones de varias muestras disponibles. No fue el propósito de este trabajo estudiar algún sistema en particular.

El funcionamiento de nuestro MEK se va a mostrar en base de las mediciones de 6 muestras. Las muestras las podemos dividir en 3 grupos. Los grupos se forman de la manera siguiente:

- Grupo 1: películas de  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  (Py): tres muestras.
- Grupo 2: una película de Fe.
- Grupo 3: una cinta de  $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_7\text{B}_2$  (*Nanoperm*) y una cinta de  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  (*Finemet*).

### 11.7.1 Preparación de las muestras

*Grupo 1:* Las muestras de Py fueron amablemente facilitadas por el estudiante Luis Steven Avilés Félix de La Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú. Las muestras fueron preparadas por la técnica *sputtering DC* (en el Centro Atómico Bariloche, de Argentina) sobre un sustrato de vidrio. Se utilizó un blanco comercial de Py  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ . La presión de base utilizada para la limpieza del sustrato fue  $3.3 \times 10^{-6}$  bar, la presión de argón fue  $3.3 \times 10^{-3}$  bar y se utilizó una potencia de 20 W. Con el tiempo de deposición se obtuvieron espesores aproximados de 50 nm, 100 nm y 250 nm. Se comprobó el espesor de las películas de 50 nm y 250 nm utilizando un microscopio de fuerza atómica (AFM). Se le depositó una capa de  $\text{SiO}_2$  del espesor aproximadamente 10 nm para evitar la oxidación del hierro. Al ser películas crecidas sobre vidrio no se espera encontrar anisotropía cristalina orientada por el sustrato<sup>84</sup>.

*Grupo 2:* La única muestra de este grupo fue preparada por el Ing. F. Golmar en la Facultad de Ingeniería, UBA. La técnica para la fabricación fue la de ablación láser. La película de hierro fue depositada sobre un sustrato de GaAs (calentado a 500 C). Como blanco se utilizó una granalla de Fe que se limpió antes del depósito con el mismo láser. La presión de aire dentro de la cámara durante la deposición fue  $4 \times 10^{-5}$  bar. El tiempo de deposición fue de 30 min. La película no fue cubierta con ninguna capa protectora.

*Grupo 3:* Las muestras comerciales tratadas térmicamente por el Dr. G. Pasquevich. Las láminas de estos materiales tienen espesor de 20  $\mu\text{m}$ .

### 11.7.2 Las muestras del Grupo 1

En el momento de poner en funcionamiento el magnetómetro fue importante contar con muestras bien conocidas, es decir, estudiadas y medidas anteriormente y además con buena respuesta magnética. Por esta razón las muestras de Py son las candidatas naturales. Estas muestras fueron medidas previamente con un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) en Colombia. Esas medidas sirven como referencia para evaluar el resultado (la confiabilidad) de las medidas efectuadas con el magnetómetro del efecto Kerr.

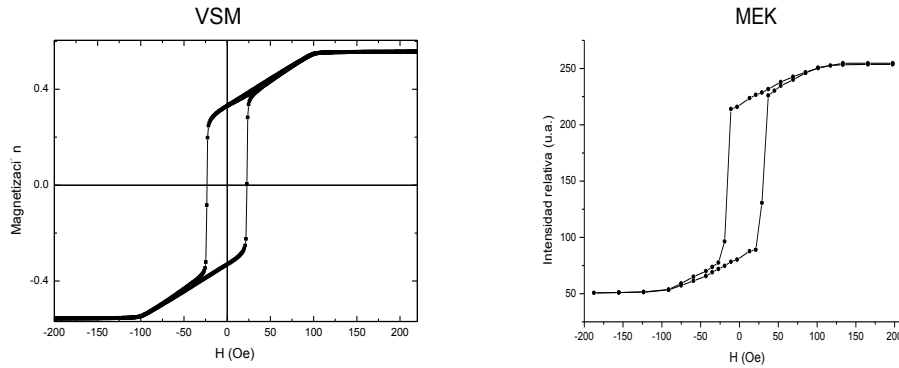


Figura 11.8: curva de histéresis obtenida por a) VSM y b) MEK de la película de Py de 250 nm

Como se puede apreciar de la figura 11.8, la forma del lazo de histéresis obtenido con el MEK reproduce muy bien la de la obtenida con el VSM la cual en sí presenta un lazo de histéresis bastante particular (abrupto cambio en la señal antes de saturar). Cuando se extrajo el campo coercitivo  $H_c$  del ciclo del MEK, éste resultó ser de 23 Oe, lo que *precisamente* coincide con el  $H_c$  de la curva obtenida con el VSM. Cabe mencionar que el ciclo del MEK es el resultado promedio de 3 corridas (se tomó tres veces consecutivas).

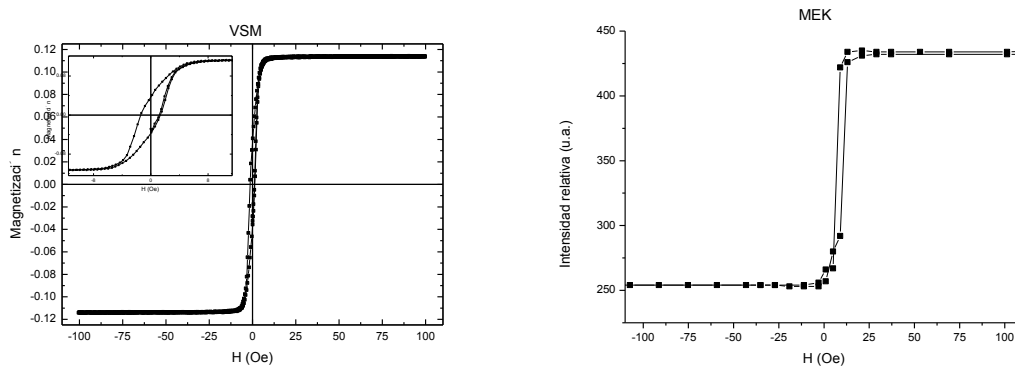


Figura 11.9: curva de histéresis obtenida por a) VSM y b) MEK de la película de Py de 50 nm

En la figura 11.9 correspondiente a la película de Py de 50 nm de espesor, se observa similitud en la forma de los ciclos de histéresis. Se destaca que en este caso a diferencia del caso anterior la medida del MEK corresponde a un único barrido. El campo coercitivo  $H_c$  de esta muestra es muy pequeño, alrededor de 1.5 Oe según el ciclo tomado por el VSM. Aquí hay que mencionar que el paso del barrido del VSM fue de 0.5 Oe. La medida realizada con el MEK, con una resolución un poco menor (dados los datos disponibles) dio un campo coercitivo de aproximadamente 1.5 Oe, es decir está en acuerdo con el valor obtenido con el VSM. Hasta aquí vemos que tanto las formas de los ciclos como los campos coercitivos obtenidos al aplicar ambas técnicas revelan un muy buen acuerdo entre sí.



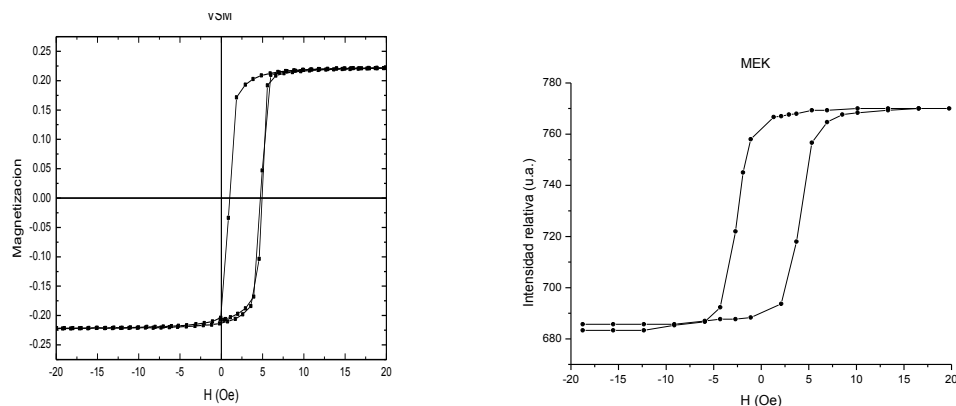


Figura 11.10: curva de histéresis obtenida por a) VSM y b) MEK de la película de Py de 100 nm

Tanto la forma del ciclo adquirido por el MEK de la película de 100 nm del espesor (Fig.11.10) (promedio de tres barridos) como el valor del campo coercitivo están en bastante buen acuerdo con la medida realizada en el VSM. Así, el  $H_c$  del ciclo obtenido con el VSM es alrededor de 2 Oe, cuando el  $H_c$  del ciclo tomado por el MEK revela el  $H_c = 3$  Oe.

Sin duda, una conclusión muy clara que podemos hacer después de haber visto los ciclos obtenidos por nuestro MEK es que el espesor de las películas afecta el valor del campo coercitivo. El mismo efecto se observa para el caso de películas de Co/Si<sup>85</sup>. También es evidente que los resultados obtenidos por el MEK son concordantes con los resultados obtenidos por el VSM.

Una de las ventajas que tiene un MEK ante un equipo de VSM (SQUID) es el tiempo de medida. Realizar una medida (en forma manual) con MEK lleva alrededor de 10-15 min., cuando para un equipo de medición tradicional (VSM) puede llevar de 40 hasta 60 min. El uso de MEK permite en un tiempo corto tener una primera aproximación de la respuesta magnética de la muestra bajo investigación. Si la muestra presenta algún interés, se la puede medir con un equipo VSM (SQUID) para cuantificar los resultados. De no presentar interés, se ahorra tiempo a no someterla a medidas de tiempos más largos.

### 11.7.3 La muestra del Grupo 2

La película depositada sobre el sustrato de GaAs es la de hierro metálico. La forma del sustrato fue casi rectangular con las dimensiones de aproximadamente 3 mm × 8 mm. El espesor de esta película no se midió. Pero visualmente se observa que ésta tiene varios colores, empezando de un extremo con el color bien oscuro y paulatinamente llegando al otro extremo con el color amarillo. Lo que significa que la deposición de hierro sobre el sustrato no fue homogénea, es decir, el espesor de la película no es el mismo en toda su

superficie. Basándose en esa cuidadosa observación de colores se hace la suposición sobre un posible gradiente lineal del espesor de la capa de hierro. Como el tiempo de deposición para esta muestra fue de 30 minutos, se estima que el espesor de la parte más gruesa de la película puede alcanzar algunas centenas de nanómetros acercándose al régimen de *bulk*. Recordemos que un VSM mide la respuesta magnética global de material, en cuanto un MEK es sensible a superficie de la película (varias decenas o centenas de capas atómicas) y solamente en aquella región de la película sobre la cual incide el haz de luz (comportamiento de magnetización local).

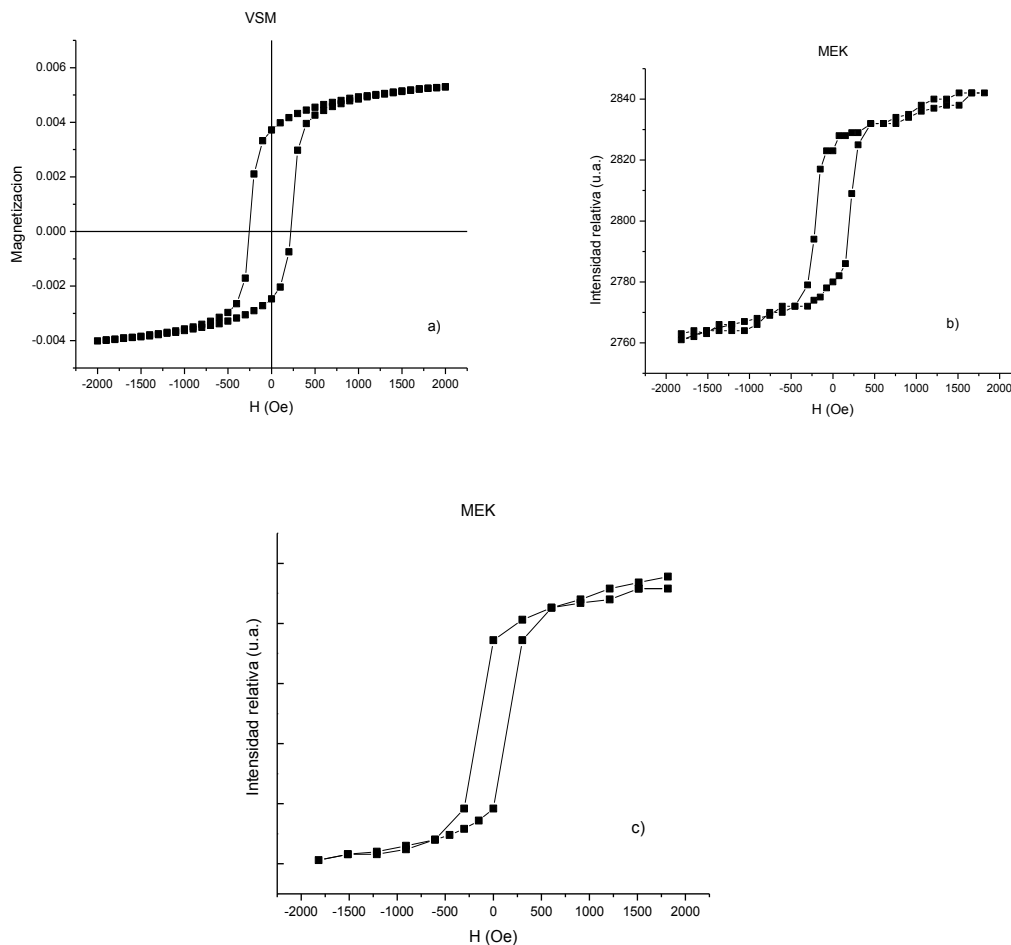


Figura 11.11: curva de histéresis obtenida por a) VSM y b),c) MEK de la película de hierro de dos zonas diferentes de la película

En la figura 11.11a-11b correspondiente a los ciclos de la película de hierro se observa nuevamente que nuestro magnetómetro reproduce muy bien los resultados obtenidos con el VSM. Hay que aclarar que en este caso el ciclo del MEK es el resultado de un solo barrido. El campo coercitivo del ciclo obtenido por el MEK es de 200 *Oe*. Mientras según el VSM es de 240 *Oe*. Para poder entender la discrepancia en los resultados, se

efectuó una medida/barrido con el MEK pero iluminando otra zona de la muestra que era de color amarillo y por lo tanto de menos espesor (aunque no se sabe cuánto). El nuevo ciclo de histéresis tiene la misma forma (Fig.11.11c) que antes, pero con el campo coercitivo de 150 *Oe*. Hemos visto en el caso con las películas de Py que el espesor de las películas afecta el valor del campo coercitivo. Evidentemente, para películas más finas el campo necesario para revertir la magnetización resulta más pequeño. Para películas de mayor espesor son necesarios campos más altos. La información proviene de las capas de material más profundas (momentos magnéticos). Esto es debido a que en el efecto Kerr magneto-óptico tanto el tipo de material como su espesor son variables de las cuales va a depender cómo la luz se absorbe, y por lo tanto, de cuántas capas atómicas se está obteniendo información.

### 11.7.4 Las muestras del Grupo 3

Como se mencionó anteriormente, estas muestras fueron destinadas originalmente para otro tipo de experimentos. Después de la construcción del MEK y cuando se hizo evidente su buen funcionamiento, se pensó en tratar de medir cintas de otros materiales. Uno de los inconvenientes fue que las superficies de las muestras disponibles no eran bien especulares (como en el caso de todas las películas anteriores) lo que dificultaba la tarea de enfocar el haz reflejado.

Solamente para mostrar el funcionamiento del MEK y la diversidad de forma de los ciclos de histéresis se presentan los ciclos magnéticos (la señal Kerr obtenida de estas cintas) en la figura 11.12. No se compararán aquí con los resultados de otra técnica.

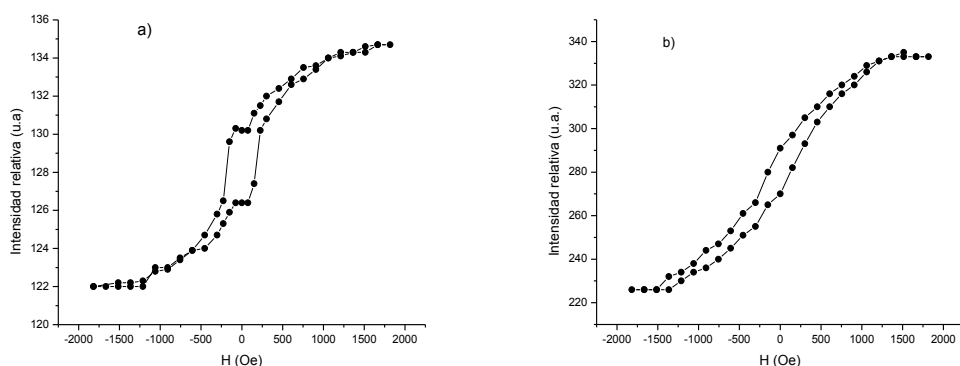


Figura 11.12: señal Kerr de cinta de a) *Finemet*, b) *Nanoperm*.

Los resultados mostrados corresponden en todos los casos a barridos únicos. El ciclo de histéresis de la cinta de *Finemet* parece consistir en dos ciclos superpuestos entre sí, uno correspondiente a una fase magnéticamente dura y el otro a una fase magnéticamente blanda en la superficie de cinta.

### 11.7.5 Conclusiones y perspectivas

Durante esta parte del trabajo, dedicada a la construcción del magnetómetro, se comenzó describiendo la fenomenología del efecto Kerr magneto-óptico, dependiente del tensor permitividad eléctrica. El tensor permitividad eléctrica posee intrínsecamente la constante compleja magneto-óptica ( $Q$ ) que es responsable del efecto Kerr. Se explicaron las diferencias entre dos regímenes: MOKE y SMOKE, la diferencia se revela en los coeficientes de Fresnel. Partiendo de la observación que la luz reflejada por una muestra magnetizada posee dos componentes ortogonales y desfasadas entre sí, por lo tanto se hace elípticamente polarizada con su eje mayor de elipse rotada al respecto del plano de polarización inicial (lo que se llama rotación Kerr), fue mostrado que se puede obtener una curva de histéresis de la muestra, registrando solamente los cambios de intensidad de luz reflejada durante un barrido del campo magnético externo. Se presentó una completa descripción del equipamiento y de estructura de magnetómetro en su versión básica montado en nuestro laboratorio. Todas las medidas fueron realizadas con luz incidente  $p$ -polarizada, detectando de esta manera la nueva componente  $s$ -polarizada. Las películas de Py, crecidas por la técnica de *Sputtering* sobre sustrato de vidrio, previamente analizadas con un magnetómetro de muestra vibrante, mostraron la eficiencia del equipo montado en las medidas efectuadas en la configuración longitudinal. En ningún momento se efectuaron las medidas en la geometría polar y transversal por dificultades provenientes de la geometría del electroimán usado. Los campos coercitivos y campos de saturación de las muestras de Py extraídos de los ciclos magnéticos obtenidos por el MEK están en acuerdo con sus respectivos valores obtenidos por el VSM. Al asegurarnos en buen funcionamiento del MEK, se efectuaron las medidas extra de muestras de hierro, Nanoperm y Finemet, solo para propósitos demostrativos de capacidad del MEK.

Como perspectivas futuras podemos destacar:

- Construir un portamuestras que permita girar la muestra ( $360^\circ$ ) bajo investigación.
- Medir la elipticidad Kerr utilizando una lámina de un cuarto de onda de manera de explotar al máximo las posibilidades de análisis que brinda el instrumento.
- Disponer de facilidad para realizar mediciones aplicando campo magnético en dirección polar.

## Apéndice

### Superparamagnetismo (SPM)

Cuando se tiene un conjunto de partículas no interactuantes con distribución ancha de tamaños y con una distribución aleatoria de ejes de fácil magnetización, tal sistema puede ser estudiado dentro de la teoría superparamagnética.

La primera suposición de la teoría superparamagnética es la de considerar que los momentos magnéticos atómicos en el interior de una partícula se mueven coherentemente, es decir, el momento magnético total puede ser representado por un único vector clásico de magnitud  $\mu = \mu_{at}N$ , donde  $\mu_{at}$  es el momento magnético atómico y  $N$  es el número de átomos magnéticos que conforman dicha partícula. En el caso más simple la dirección del momento magnético es determinada por una anisotropía uniaxial (de tipo magnetocristalina, de forma, magnetoelástica), y por el campo magnético externo.

Es decir, una partícula muy pequeña tendrá una dirección preferencial llamada eje de fácil magnetización que es la dirección donde preferentemente se hallará el vector momento magnético.

La relajación temporal de estas partículas monodominio puede ser escrita con una ley de tipo Arrhenius:

$$M(t) = M_0 \exp(-t/\tau) \quad (A.1)$$

donde  $M_0$  es la magnetización inicial y  $\tau$  es el tiempo característico de decaimiento. Este tiempo característico de la partícula es función de la barrera de energía y de la temperatura:

$$\tau = \tau_0 \exp(K_a V / k_B T) \quad (A.2)$$

donde  $\tau_0$  se asocia a la frecuencia de tentativas de saltos del momento magnético de la partícula entre los sentidos opuestos del eje de fácil magnetización. Su valor puede ser determinado experimentalmente y también predicho a través de modelos teóricos y equivale  $10^{-9}$ - $10^{-10}$  s. El producto de la densidad de energía de anisotropía  $K_a$  y el volumen

de la partícula V, presenta la barrera de energía ( $E_B$ ) que separa a los dos estados de equilibrio,  $k_B$  es la constante de Boltzmann.

En estos sistemas el comportamiento magnético observado depende del valor del tiempo típico de medición  $\tau_m$  de la técnica experimental utilizada. Con respecto al tiempo de relajación  $\tau$  propio del sistema. Para  $\tau_m \gg \tau$  el sistema relaja muy rápidamente para ser observado, de manera que el promedio temporal de la orientación de la magnetización visto con ese instrumento es nulo. El conjunto de partículas se comporta como si fuera un sistema paramagnético. Para  $\tau_m \ll \tau$  la relajación del sistema resulta muy lenta y se observan propiedades cuasiestáticas como en los sistemas magnéticamente ordenados, denominándose este régimen *bloqueado*. La temperatura que separa estos dos regímenes se denomina temperatura de bloqueo  $T_B$  y depende del tiempo característico de medición  $\tau_m$ . La temperatura de bloqueo, que se define como aquella en la que  $\tau_m = \tau$ , está asociada a la barrera de energía y por ende se incrementa con el aumento de tamaño de la partícula. Por el contrario, para un dado tamaño,  $T_B$  disminuye con el incremento del tiempo característico de medición. Algunos tiempos típicos de medición  $\tau_m$  son: magnetización (SQUID-VSM): 100 s, espectroscopía Mössbauer:  $10^{-8}$  s, susceptibilidad CA:  $10^{-4} - 1$  s.

Para una partícula de simetría uniaxial la anisotropía magnética puede ser escrita como

$$E_\theta = E_B \sin^2 \theta \quad (\text{A.3})$$

donde  $\theta$  es el ángulo entre la magnetización y el eje de fácil magnetización y  $E_B = K_a V$  es la barrera de energía.

Para el tiempo de medición de 100 s, hay una relación que vincula la temperatura con el volumen de partícula:

$$T_B \approx K_a V / 25 k_B \quad (\text{A.4})$$

El volumen crítico para el superparamagnetismo es directamente proporcional a la temperatura. Cuanto mayor sea la temperatura, mayor será el tamaño crítico de las partículas y todas aquellas que tengan un tamaño menor o igual al crítico estarán en el régimen SPM. Si tenemos una distribución de tamaños, al elevar la temperatura cada vez más partículas van entrando en el régimen SPM. De la ecuación A.4 se observa que la temperatura de bloqueo es directamente proporcional al volumen de las partículas y a su constante de anisotropía: partículas mayores van a ser SPM a temperaturas más elevadas.

## Referencias

- 
- <sup>1</sup> S.A. Chambers, *Surface Science Reports* **61** (2006) 345-381 y referencias incluidas en la misma
- <sup>2</sup> T. Dietl, *Physica E* **35** (2006) 293-299
- <sup>3</sup> H.J. Meng, D. Hou, L. Yia, X. Ye, H. Zhou and X. Li, *Tour. Appl. Phys.* **102** (2007) 073905
- <sup>4</sup> K. Nomura, C.A.Barrero, J.Sakuma and M.Takeda, *Phys. Rev.B* **75**, 184411 (2007)
- <sup>5</sup> J.M.D.Coe, A.P.Douvalis, C.B. Fitzgerald and M.Venkatesan, *Appl. Phys.Let.* vol 84, number **8** (2004) 1332  
M.J. Calderón, S. Das Sarma, *Annals of Physics* **322** (2007) 2618-2634
- <sup>6</sup> L. Bergqvist, O. Ericsson, J. Kudrnovsky, V. Drchal, A. Bergman, L. Nordstro, I. Turek, *Phys. Rev B* **72** (2005) 195210
- <sup>7</sup> Y.Matsumoto , M.Murakami, T.Shogo, T.Hasegawa, T.Fukumura, M.Kawasaki, P.Ahmet, T.Chikyow, S.Koshihara and H.Koinuma, *Science* **291** 854 (2001)
- <sup>8</sup> Hugo Bonette de Carvalho, O magnetômetro a Efeito Kerr e o filme fino de Co/Si. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”. Campinas, SP, 2002.
- <sup>9</sup> H. B. Yuen. Construction of a Surface Magneto-Optic Kerr Effect Apparatus for the Measurement of Magnetic Properties of Thin Films. A senior thesis submitted in satisfaction of the requirements for Honors in Physics in the College of Letters and Science of the University of California at Berkeley. (University of California at Berkeley) 2000
- <sup>10</sup> J. Florczak, D. Dahlberg. Detecting two magnetization components by the magneto-optical Kerr effect, *J. Appl. Physics* **67** (12) 1990
- <sup>11</sup> J. Hampton, J. Martínez-Albertos, H. Abruña. Development of a versatile SMOKE system with electro chemical applications, *Rev. Sci. Instrum.* **73** (8) 2002
- <sup>12</sup> Z. Qiu, S. Bader. Surface magneto-optic Kerr effect, *Rev. Sci. Instrum.* **71** (3) 2000
- <sup>13</sup> P. Nederpel, J. Martens. Magneto-optical ellipsometer, *Rev. Sci. Instrum.* **56** (5) 1985
- <sup>14</sup> A.Mauger and C.Godart C, *Phys.Rep.* **141** 51(1986)
- <sup>15</sup> L. Treitinger, H.Göbel, H.Pink, *Mater. Res. Bull.* **11** 1375 (1976)
- <sup>16</sup> A.Haury, A.Wasiela, A.Arnoult, J.Cibert, S.Tatarenko, T.Dietl and Y.Merle d' Aubingé, *Phys.Rev.Lett* **79** 511(1997)
- <sup>17</sup> H.Ohno, *Science* **281** 951(1998)
- <sup>18</sup> T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert , D. Ferrand *Science* **287** 1019 (2000)

- 
- <sup>19</sup> H.J.Lee, S.Y.Jeong, C.R.Cho and S.H.Park, *Appl.Phys.Lett.* **81** 4020 (2002)
- <sup>20</sup> H.Kimura, T.Fukumura, H.Koinuma and M.Kawasaki, *Physica E* **10** 265 (2001)
- <sup>21</sup> S.A. Chambers, T. Droubay, M.C. Wang, A.S. Iea, C. Farrow, L. Foilks, V. Devine, S. Anders, *Appl. Phys. Lett.* **82** 1257 (2003)
- <sup>22</sup> H. Kimura, T. Fukumura, M. Kawasaki, K. Inaba, T. Hasegawa, H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* **80** 94 (2002)
- <sup>23</sup> C.Xu et al, *Chem.Lett.* **19** 441 (1990)
- <sup>24</sup> C.E.Rodríguez Torres, A.F.Cabrera, M.B.Fernández van Raap, F.H. Sánchez, *Physica B* **354** 67-70 (2004)
- <sup>25</sup> Lin Fan, Jiang Dongmei, Lin Yan, Ma Xueming, *Physica B*, **403** 2193-2196 (2008)
- <sup>26</sup> Pan Xiaoyan, Jiang Dongmei, Lin Yan, Ma Xueming, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **305** 388-391(2006)
- <sup>27</sup> R.D.Shannon, J.A.Pask, *J.Am.Ceram.Sos.* **48** 391(1965)
- <sup>28</sup> Hi Min Lee, Chul Sung Kim, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **310** 2099-2101(2007)
- <sup>29</sup> A.F.Cabrera, C.E.Rodríguez Torres, L.Errico, F.H.Sánchez, *Physica B* **384** 345-347 (2006)
- <sup>30</sup> K.Yamaura, X.H.Wang, J.-G.Li, T.Ishigaki, E.Takayama-Muromachi, *Mater. Res. Bull.* **41** 2080 (2006)
- <sup>31</sup> Ll.Balcells, C.Frontera, F.Sandiumenge, A.Roig, B.Martínez, J.Kouam,C.Montly *Appl.Phys.Let.* **89**, 122501 (2006)
- <sup>32</sup> C.E.Rodríguez Torres, A.F.Cabrera, L.A.Errico, C.Adán, F.G. Requejo, M.Weissmann and S.J.Stewart, *J.Phys.: Condens.Matter* **20** 135210 (2008)
- <sup>33</sup> A.Punnoose, J.Hays, A.Thurber, M.H.Engelhard, R.K. Kukkadapu, C.Wang, V.Shutthannandan and S.Thevuthasan. *Phys. Rev. B* **72**, 054402 (2005)
- <sup>34</sup> C.B.Fitzgerald, M.Venkatesan, A.P.Douvalis, S.Huber and J.M.D.Coe, *Journal of Applied Physics*, **95** 11(2004)
- <sup>35</sup> C.Xu et al, *Chem.Lett.* **19** 441(1990)
- <sup>36</sup> X.Mathew, J.P.Enriquez, C.Mejía-García, J.A.Toliedo Antonio, J.Hays and A.Punnoose *J.Appl.Phys.* **100** 073907 (2006)
- <sup>37</sup> B.Lu, C.Wang and Y.Zhang, *Appl.Phys. Lett.* **70** 717 (1997)
- <sup>38</sup> S.Music et al, *J.Mater.Sci.Lett.* **10** 197(1991)
- <sup>39</sup> J.Sakuma, K.Nomura,C.Barrero, M.Takeda, *Thin Solid Films*, **515** 8653-8655 (2007)
- <sup>40</sup> J.F.Liu, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **317** 1-7(2007)
- <sup>41</sup> R.Adhikari,A.K.Das, D.Karmakar, T.V.Chandrasekhar Rao, J.Ghatak, *Physical Review B* **78** 024404 (2008)
- <sup>42</sup> A.C.Durst, R.N.Bhatt and P.A.Wolff, *Phys.Rev.B*, 235205 (2002)



- 
- <sup>43</sup> J.M.D.Coey, Kwanruthai Wongsaprom, J.Alaria and M.Venkatesan, *J.Phys.D: Appl.Phys.* **41** 134012 (2008)
- <sup>44</sup> J.M.D.Coey, *Current opinion in Solid State and Materials Science* **10** 83-92 (2006)
- <sup>45</sup> PCPDFWIN Versión 2.1, 2000
- <sup>46</sup> MAUD, Materials Analysis Using Diffraction, by L. Lutterotti, 2002, Version 1.84, <http://www.ing.unitn.it/~maud>
- <sup>47</sup> B.K.Teo, en EXAFS: Basic Principles and Data Analysis (Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1985)
- <sup>48</sup> Ifeffit 1.2.9 Copyright (c) 2006 Matt Newville, University of Chicago
- <sup>49</sup> D.P.E.Dickson and F.J.Berry, Mossbauer Spectroscopy, Cambridge University Press, 1986
- <sup>50</sup> M.B.Stearns, Y.Cheng, *J.Appl.Phys.* **75** (1994) 10
- <sup>51</sup> B.D.Cullity, C.D.Graham, Introduction to Magnetic Materials, Wiley 2009, pag.92
- <sup>52</sup> B.D.Cullity, C.D.Graham, Introduction to Magnetic Materials, Wiley 2009, pag.104
- <sup>53</sup> Biblioteca del Departamento de Física, UNLP, A.F.Cabrera, Tesis Doctoral, 1998
- <sup>54</sup> V.Bilovol, A.M.Mударra Navarro, A.F.Cabrera, C.E.Rodríguez Torres, F.H.Sánchez, *Hyperfine Interactions*, **179**:45-50 (2007)
- <sup>55</sup> E.Murad and J.H.Johnston, *Iron Oxides and Oxyhydroxides*, Mossbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry, Vol.2. Edited by G.J.Long. Plenum Publishing Corporation, 1987
- <sup>56</sup> A.H.Morrish, Canted Antiferromagnetism: Hematite, World Scientific, Singapore, 1994
- <sup>57</sup> S.J.Stewart, R.A.Borzi, E.D.Cabanillas, G.Punte, R.C.Mercader, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **260** (2003) 447-454
- <sup>58</sup> N.Amin, S.Arajs, *Phys. Rev. B* (1987) 4810
- <sup>59</sup> J.A. Mydosh, Spin Glasses: An Experimental Introduction, Taylor & Francis, p. 63,1993
- <sup>60</sup> V. Bilovol, A. M. Mudarra Navarro, C. E. Rodríguez Torres, F. H. Sánchez, A. F. Cabrera, *Physica B* **404** (2009) 2834-2837
- <sup>61</sup> Biblioteca del Departamento de Física, UNLP, Tesis Doctoral, A.M.Mударra Navarro, 2010
- <sup>62</sup> F.J. Berry, Ö.Helgason, K.Jónsson and S.J.Skinner, *Journal of Solid State Chemistry* **122** 353-357 (1996)
- <sup>63</sup> F.J.Berry, C.Greaves, Ö.Helgason and J.McManus, *J.Mater.Chem.* **9** 223-226 (1999)
- <sup>64</sup> L.A.Errico, M.Renteria and M.Weissmann, *Phys.Rev. B* **72** 184425 (2005)
- <sup>65</sup> A. M. Mudarra Navarro, V. Bilovol, A. F. Cabrera, C. E. Rodríguez Torres, F. H. Sánchez, *Physica B* **404** 2838-2840 (2009)
- <sup>66</sup> V.Bilovol, A.M.Mударra Navarro, W.T.Herrera, D.R.Sánchez, E.M.Baggio-Saitovich, C.E.Rodríguez Torres, F.H.Sánchez, A.F.Cabrera, *Hyperfine Interactions* **195**: 155-159 (2010)
- <sup>67</sup> R.P.Cowburn and M.E.Welland, *Science* **287** 1466 (2000)
- <sup>68</sup> R.P.Cowburn, *Phys.Rev.B* **65** 92409 (2002)

- 
- <sup>69</sup> D.A.Allwood, G.Xiong, M.D.Cooke, C.C.Faulkner, D.Atkinson, N.Vernier and R.P.Cowburn, *Science* **296** 2003 (2002)
- <sup>70</sup> D.Atkinson, D.A.Allwood, G.Xiong, M.D.Cooke, C.C.Faulkner and R.P.Cowburn, *Nature Materials* **2** 85 (2003)
- <sup>71</sup> J.Wu, D.S.Schmool, N.D.Hughes, J.R.Moore and R.J.Hicken, *J. Appl. Phys.* **91** 278 (2002)
- <sup>72</sup> T.Gerrits, H.A.Berg *et al*, *Nature* **418** 509 (2002)
- <sup>73</sup> J.P.Jamet, J.Ferre, P.Meyer, J.Gierak, *et al IEEE Trans.Magn.* **37** 2120 (2001)
- <sup>74</sup> M.R.Freeman and W.K.Hiebert, *Stroboscopic Microscopy of Magnetic Dynamics* (Berlin: Springer) p.93
- <sup>75</sup> H.R.Hulme, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **135** 237 (1932)
- <sup>76</sup> C.Kittel, *Phys. Rev.* **83** 208(A) (1951)
- <sup>77</sup> P.N.Argyres, *Phys.Rev.* **97** 334 (1955)
- <sup>78</sup> M.J.Freiser, *IEEE Trans. Magn. Mag.* **4** number 2 152 (1968)
- <sup>79</sup> R.P.Hunt, *J. Appl. Phys.* **38** 1652 (1967)
- <sup>80</sup> C.S. Gonçalves, Montagen e construção de um magnetómetro a efeito Kerr magneto-óptico, Dissertação de mestrado em Física, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brazil (2006)
- <sup>81</sup> Z.J.Yang, M.R.Scheinfein, *J. Appl. Phys.* **74** 6810 (1993)
- <sup>82</sup> E.R.Moog, S.D.Bader, *Superlattices Microstruct.* **1** 543 (1985)
- <sup>83</sup> J.Zak, E.R.Moog, C.Liu, C.D.Bader, *Phys. Rev. B* **43** 6423 (1991)
- <sup>84</sup> E. N. Monteblando Vínces, Estudio de la anisotropía magnética en películas delgadas de Permalloy Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub> utilizando un magnetómetro de efecto Kerr superficial, Disertación de maestría en Física, Universidad Nacional de Ingeniería, Peru (2008)
- <sup>85</sup> Hugo Bonette de Carvalho, O magnetómetro a Efeito Kerr e o filme fino de Co/Si. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”. Campinas, SP, 2002