

Campos hiperfinos en sitios de impurezas Cd en compuestos $Zn_xFe_{3-x}O_4$

A. F. Pasquevich

Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata
c.c. 67 1900, La Plata, Argentina.

e-mail: pasquevi@fisica.unlp.edu.ar

Se presentan resultados obtenidos mediante la técnica de Correlaciones Angulares Perturbadas de los campos magnéticos hiperfinos supertransferidos en sitios ocupados por impurezas ^{111}Cd en los óxidos ferrimagnéticos $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($0 < x < 1$). Las impurezas Cd aparecen en los compuestos como resultado de la desintegración de ^{111}In , que se introdujo en las muestras por difusión. Los campos fueron medidos en función de la temperatura desde 77 K hasta la temperatura de transición a la fase paramagnética que decrece con x y toma su valor máximo de 850 K en el caso $x=0$. Los óxidos estudiados poseen la estructura de la espinela. El orden iónico varía con x desde una espinela inversa (todos los iones bivalentes en los sitios octaédricos) para $x=0$ hasta una espinela normal (todos los iones bivalentes en los sitios tetraédricos) para $x=1$. Es posible reconocer la ubicación de las impurezas por la magnitud del gradiente de campo eléctrico existente en cada sitio. Se determinaron dos interacciones magnéticas que se atribuyen a impurezas en los dos sitios mencionados. También se determinó el valor del gradiente de campo eléctrico en los sitios octaédricos.

Results obtained by means of the Perturbed Angular Correlation technique on the supertransferred hyperfine magnetic field in the ferrimagnetic oxides $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($0 < x < 1$) are reported. The fields were measured at Cd impurities sites. Cd impurities appear in the material as a result of nuclear desintegration of ^{111}In impurities, which were introduced in the samples by diffusion. The fields were measured as a function of temperature, from 77 K to the temperature of the magnetic order transition. These temperatures decrease with x and take its maximum value 850 K in the $x=0$ case. The investigated oxides have the spinel structure. The ionic order changes with x from an inverse spinel (all the bivalent ions at octahedral sites) for $x=0$ to a normal spinel (all the bivalent ions at the tetrahedral sites) for $x=1$. It is possible to recognize the ubication of the impurities through the magnitude of the electric field gradient at each site. Two magnetic interactions were determined and were attributed to impurities in the mentioned sites. The electric field gradient at the octahedral sites was determined.

Introducción

Las ferritas del tipo $Zn_xFe_{3-x}O_4$ han sido objeto de varias investigaciones en el pasado, especialmente con respecto a sus propiedades magnéticas⁽¹⁾. Los iones Zn ocupan los sitios tetraédricos en la estructura de la espinela, la preferencia de estos iones por estos sitios ocurre debido a la tendencia a formar ligaduras covalentes involucrando a orbitales sp^3 . Para $x=0$, la composición es la de la magnetita, los momentos magnéticos de los iones en los sitios B están orientados a lo largo de la dirección de magnetización y los momentos magnéticos de los átomos en los sitios A se orientan antiparalelamente. Para $x < 0.5$, la sustitución de átomos de hierro por los de Zn resulta en un incremento de la magnetización a $T = 0$ K, proporcional a la cantidad de sustitución. Para concentraciones mayores la magnetización decrece⁽²⁾. Este decrecimiento ha sido atribuido primariamente a "spin canting"⁽⁴⁾. Varias técnicas fueron utilizadas en estas investigaciones, espectroscopia Mössbauer, difracción de neutrones, medidas de susceptibilidad magnética, etc. El principal propósito del presente estudio es observar el campo magnético hiperfino en sitios de impurezas ^{111}Cd y comparar el comportamiento con x con el observado usando las técnicas arriba mencionadas.

Una motivación adicional fue iniciar un estudio de Correlaciones Angulares Perturbadas de las relajaciones magnéticas observadas por Espectroscopia

Mössbauer en las ferritas $Zn_xMe_{1-x}Fe_2O_4$ donde $Me = \text{Ni, Co, Mn ó Fe}$. Srivastava et al.⁽³⁾, reportaron efectos de relajación magnética en las ferritas del presente estudio. Atribuyendo estos efectos a procesos asociados con oscilaciones de paredes de dominios. Posteriormente, la calidad de los resultados experimentales fue seriamente cuestionada⁽⁵⁾ y las oscilaciones de paredes de dominios fueron excluidas como causa de las relajaciones observadas en las ferritas con la composición señalada⁽⁶⁾. La existencia de las relajaciones quedó como una cuestión abierta. Adicionalmente fenómenos de desacomodación magnética fueron observados en estos compuestos, asociados con movimientos de vacancias de Fe⁽⁷⁾. Si bien existen investigaciones PAC previas sobre la magnetita⁽⁸⁻⁹⁾, este trabajo constituye la primera investigación del sistema con sustitución de Zn.

Detalles experimentales

Preparación de las muestras

Las muestras fueron preparadas a partir de cantidades estequiométricas de los óxidos ZnO, Fe_2O_3 y Fe_3O_4 para la composición x deseada. Los materiales fueron mezclados y molidos en mortero. Las mezclas fueron pastilladas, encerradas en tubos de cuarzo, en atmósfera de Ar ($p = 2 \cdot 10^{-2}$ Tor) y recocidas durante 10 hs a 1000 °C. Se utilizó el análisis térmico diferencial para constatar que en las muestras no se detectaban señales de las transiciones de fase

magnéticas de la hematita y la magnetita, de otra manera no habría sido completa la reacción en fase sólida y la muestra era descartada. La espectroscopía Mössbauer también fue utilizada, para constatar que habían desaparecido señales atribuibles a los óxidos de hierro mencionados. Mediante difracción de rayos X se corroboró que la estructura cristalina era la de la espinela. Posteriormente se introdujo el isótopo radiactivo ^{111}In mediante agregado de gotas de Cl_3In en solución acuosa. La solución fue evaporada y el producto resultante calcinado a 1000°C en iguales condiciones que durante el sinterizado, por varias horas.

Técnica experimental utilizadas

La técnica experimental utilizada fue, esencialmente, la de Correlaciones Angulares Perturbadas (PAC). En algunos casos se utilizó la espectroscopía Mössbauer y la difracción de rayos X como técnicas complementarias de caracterización. La técnica PAC está descrita en extensión en la literatura, aquí mencionaremos brevemente los aspectos más generales. La técnica permite medir el campo magnético y el gradiente de campo eléctrico (GCE) que existe en el lugar del núcleo de isótopos particulares. Estos isótopos tienen que emitir dos radiaciones nucleares en cascada. La técnica PAC determina la distribución angular de la segunda radiación respecto de la primera como una función del tiempo que el núcleo permanece en el nivel intermedio de la cascada. Esto es, se observa la precesión del espín nuclear. Con las observación de las radiaciones emitidas a 90° y a 180° se establece la relación experimental $R(t)$ que contiene la información respecto de los campos actuando sobre los núcleos de los isótopos sonda. Dicha relación es ajustada con una combinación lineal de "factores de perturbación" (tantos como campos discretos distintos puedan ser detectados):

$$G_{22}(t) = \sigma_{20} + \sum \sigma_{2n} \cos(\omega_n t) \quad (1)$$

Estas expresiones corresponden al caso de interacciones puramente electrostáticas. Los coeficientes σ_{2n} y las frecuencias ω_n son funciones conocidas del parámetro de asimetría η y de la frecuencia cuadrupolar ω_Q ,

$$\omega_Q = 2\pi e Q V_{zz} / 4I(2I-1)\hbar \quad (2)$$

Q es el momento cuadrupolar nuclear del núcleo en el estado intermedio de la cascada e I es el espín de este estado. V_{zz} es la componente principal del tensor GCE. El parámetro de asimetría está dado por $\eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz}$. El efecto de un posible ancho en la distribución del GCE, δ_Q , se tiene en cuenta multiplicando los términos de la ecuación (1) por funciones exponenciales $\exp(-\delta_Q \omega_n t)$, en el caso en que la distribución sea lorentziana.

En el caso de interacción magnética pura, el factor de perturbación toma una forma simple:

$$G_{22}(t) = s_{20} + \sum s_{2n} \cos(n \omega_L t) \quad (3)$$

Los coeficientes s_{2n} son conocidos y ω_L es la frecuencia de Larmor, relacionada con la magnitud del campo magnético de la siguiente manera:

$$\omega_L = 2\pi g \mu_N B / \hbar \quad (4)$$

g es el factor giromagnético nuclear y μ_N es el magnetón nuclear. Si fracciones de impurezas residen en lugares donde hay campos magnéticos distintos, se utiliza una combinación lineal de factores (3). El efecto de un posible ancho δ_L en la distribución del campo magnético B se tiene en cuenta multiplicando los términos de la ecuación (3) por funciones exponenciales $\exp(-n\delta_L \omega_L t)$.

El caso de impurezas sometidas a la acción simultánea de ambos tipos de interacciones es más complicado y puede no haber una expresión analítica para el factor de perturbación. Para el tratamiento de datos del presente trabajo son suficientes las expresiones dadas.

Resultados

En las Figuras 1 y 2 se muestran espectros PAC típicos: las funciones $R(t)$ y las correspondientes transformadas de Fourier $F(\omega)$. Los resultados mostrados corresponden a la magnetita ($x=0$) y a una composición intermedia $x = 0.4$. Conviene describir primero los resultados obtenidos con el compuesto sin Zn. Los resultados pueden ser interpretados en términos de dos fracciones de átomos sondas ubicados en distintos sitios de la red cristalina. En el resultado obtenido a temperatura ambiente se observa la existencia de una importante fracción de sondas sometidas a un campo magnético de valor bien definido, como se sigue de la estrechez de las líneas en la transformada de Fourier. La otra fracción de sondas es la que da lugar a la distribución de frecuencias que aparece como un fondo en el análisis de Fourier, corresponde a sitios con campos magnéticos menores y con una alta distribución. La primera fracción puede ser asignada a átomos sonda en sitios tetraédricos, donde el gradiente de campo eléctrico es nulo. Se puede observar la contribución de esta fracción en los resultados de alta temperatura, cuando la interacción magnética ha desaparecido. La segunda fracción puede asignarse a sondas en sitios octaédricos. Una posible fuente de distribución en estos sitios es la existencia de una interacción combinada, ya que adicionalmente al campo magnético existe un gradiente de campo eléctrico. En los resultados de alta temperatura se puede establecer que los parámetros que definen al tensor GCE son: $V_{zz}^B = 2,33 \cdot 10^{21} \text{ volt/cm}^2$ y $\eta = 0,18$.

En los resultados obtenidos con las muestras con sustitución de Zn también se observa la existencia de dos fracciones de sondas, que pueden ser

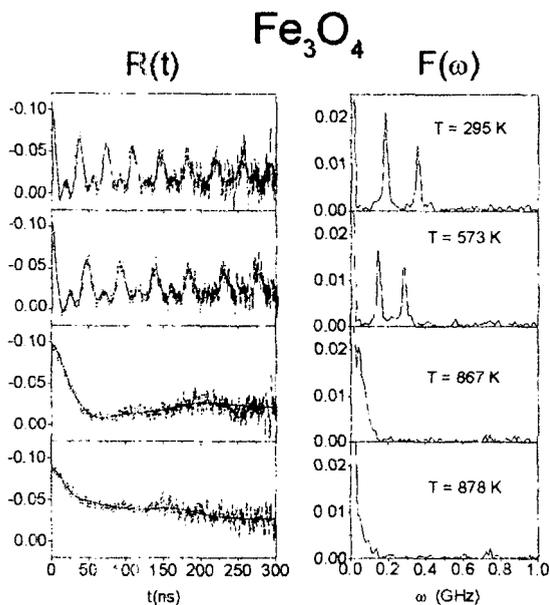


Figura 1: Espectros PAC y sus transformadas de Fourier. Resultados correspondientes a la magnetita ($x=0$) a distintas temperaturas de medida

interpretadas de la misma manera que en la composición ya descrita.

Aspectos característicos de las composiciones

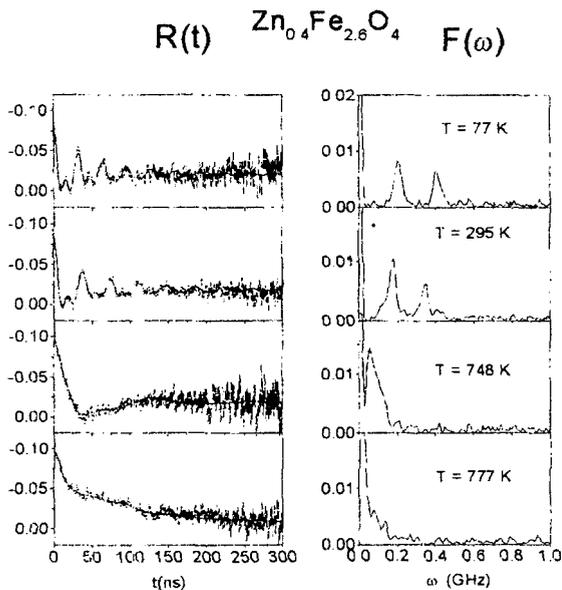


Figura 2: Espectros PAC y sus transformadas de Fourier correspondientes a la concentración $x=0.4$

intermedias es el incremento en las distribuciones de las magnitudes de los campos magnéticos observados (obsérvese el ancho en las líneas del análisis Fourier), la disminución de la temperatura de transición de orden magnético y el incremento del gradiente de campo eléctrico en el sitio octaédrico, que pasa del valor arriba dado para la magnetita al correspondiente a $x=1$ cuyo valor es $V_{zz}^B = 4,8 \cdot 10^{21}$ volt/cm² y $\eta = 0,2$

En la Figura 3 se muestra la variación de los campos magnéticos observados en los dos sitios en función de la temperatura para las diferentes concentraciones.

En la Figura 4 se muestra el ajuste al campo magnético medido en el sitio A de la expresión $B(t)=B(0)t^\beta$, donde t es la temperatura reducida ($t=1-T/T_N$). El ajuste se efectuó exceptuando el punto debajo de la transición de Verwey. El valor $\beta = 0.373$, está en buen acuerdo con los valores dados en la literatura ⁽¹⁰⁻¹¹⁾ para este compuesto y en buen acuerdo con el valor teórico 0.380 para un sistema 3D - Heisenberg ⁽¹²⁾.

Discusión

Los resultados obtenidos con la magnetita están en buen acuerdo con los existentes en la literatura ⁽⁸⁾, en lo que hace al campo magnético B_A experimentado por los iones sonda en los sitios tetraédricos y en lo referente al valor del gradiente de campo eléctrico V_{zz}^B existente en los sitios octaédricos. Los valores observados para la componente B_B a bajas temperaturas difieren ostensiblemente de los reportados en la referencia citada. Nuestros resultados han sido confirmados por observaciones llevadas a cabo, sobre el mismo material, en otro laboratorio ⁽¹³⁾. Posiblemente la discrepancia en los resultados este conectada con la manera diferente de producir el dopaje con las sonadas radiactivas, Inglot ⁽⁸⁾ y sus colaboradores introducen las sondas ¹¹¹In por implantación iónica mientras que en el presente trabajo se hace por difusión. Si bien en ambos casos se requiere un recocido de las muestras, este es más largo en el caso de la difusión, lo que tal vez aumente la presencia de defectos. El hecho de que estos defectos alteren la vecindad de los sitios B, sin modificar la vecindad de los sitios A sugiere que los mismos son vacancias en posiciones A. Se planea realizar nuevos experimentos variando la atmósfera de sinterizado, para variar la concentración de vacancias en la red de hierro. Los resultados obtenidos para el campo en el sitio A coinciden con los obtenidos por Asai et al. ⁽⁹⁾, pero en ese trabajo se concluye que todas las sondas ocupan el sitio A así que no se reporta valor para el sitio B. Los resultados obtenidos con las muestras con sustitución de Zn también indican que los átomos sonda ocupan ambos sitios de la red. Las diversas configuraciones de iones da lugar a campos magnéticos distribuidos en ambos sitios. Se observa que el campo magnético en los sitios A, a bajas temperaturas, depende poco de la concentración de Zn. Trataremos, en un futuro trabajo, de comparar estos resultados con el resultado de un cálculo que tenga en cuenta las posibles distribuciones de iones. La temperatura de Néel decrece con el contenido de Zn. Los resultados obtenidos para todas las concentraciones y temperaturas, son consistentes con interacciones estáticas, sin que se observe fenómeno de relajación alguno.

Conclusiones

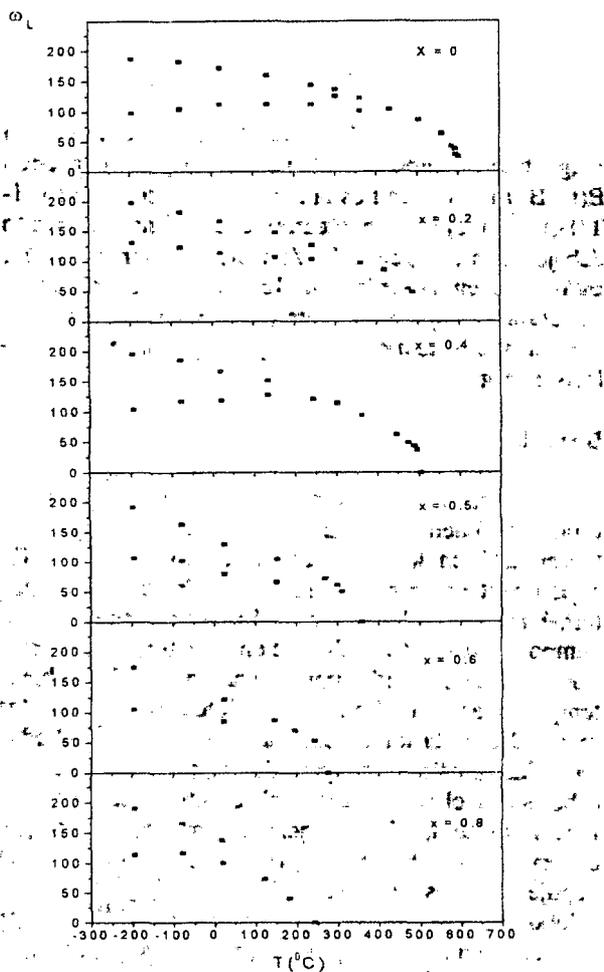


Figura 3: Variación con la temperatura de las frecuencias magnéticas observadas en cada sitio para las distintas concentraciones. La mayor frecuencia es asociada con el sitio A y la menor con el sitio B. A temperaturas altas las contribuciones no se resuelven

Se determinaron los campos hiperfinos experimentados por impureza ^{111}Cd en los sitios tetraédricos y octaédricos de las espinelas $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. También se establecieron los valores del gradiente de campo eléctrico en los sitios octaédricos. En el caso de la magnetita, el campo magnético observado en el sitio B parece particularmente sensible al contenido de defectos del material. Este aspecto será investigado en detalle en futuros experimentos. No se encontraron aspectos asociables con fenómenos de relajación.

Agradecimientos

Este trabajo fue parcialmente financiado por el Programa TENAES del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICPBA) y la Universidad Nacional de La Plata.

Referencias

- (1) J. Smit and H.P.J. Wijn, Ferrites (Wiley, New York, 1959).

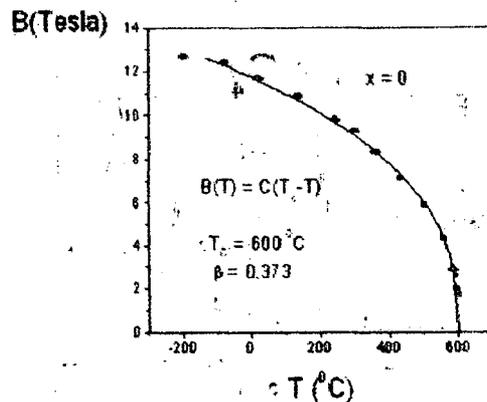


Figura 4: Curva de magnetización correspondiente al sitio A de la magnetita. El parámetro crítico β es obtenido del ajuste de la expresión $B(T) = C(T - T_c)^\beta$ a los datos experimentales.

- (2) C. M. Srivastava, S. N. Shringi, R. G. Srivastava y N.G. Nanádkar, Phys. Rev. B, 14, 2032 (1976).
- (3) C. M. Srivastava, S. N. Shringi, R. G. Srivastava Phys. Rev. B, 14, 2041 (1976).
- (4) P. A. Dickof, P. J. Schurer, and A. H. Morrish. Phys. Rev. B, 22, 115 (1980).
- (5) R. E. Vanderberghe and E. De Grave; in Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry, Vol 3, p 59. Editado por G. J. Long y F. Grandjean (Plenum, New York, 1989)
- (6) J. K. Srivastava, K. Muraleedharan y R. Vijayaraghavan, Phys. Lett 104 A, 482 (1984).
- (7) R. Torres, C. de Francisco, y J. M. Muñoz, Appl. Phys. A 52, 242 (1991).
- (8) Z. Inglot, K.P. Lieb, M. Uhrmacher, T. Wenzel, D. Wiarda, J. Phys.: Condens. Matter 3, 4569 (1991).
- (9) K. Asai, T. Okada y H. Sekizawa, J. Phys. Soc. Jpn 54, 4325 (1985).
- (10) Z. Inglot, K.P. Lieb, M. Uhrmacher, T. Wenzel, D. Wiarda, J. Phys.: Condens. Matter 87, 323 (1992).
- (11) L. Häggström, H. Annersten, T. Ericsson, R. Wäppling, W. Karner, S. Bjarman. Hyp. Int. 5, 201 (1978)
- (12) K. G. Wilson, Phys. Rev. B4, 3174 (1971).
- (13) A. F. Pasquevich, S. M. Van Eek, M. Forker, aún no publicado.