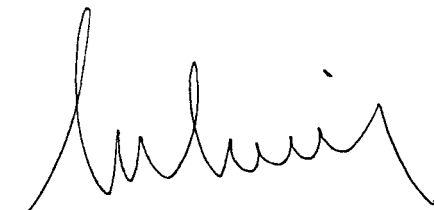


ANNA ROIG SERRA i ELIES MOLINS GRAU, Científic titular i Professor d'investigació de l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona del CSIC.

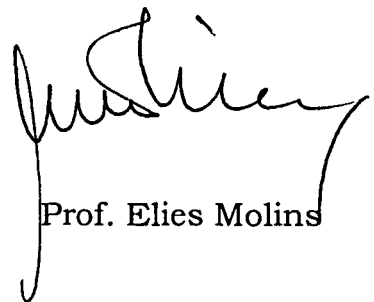
CERTIFIQUEN

Que en Martí Gich i Garcia, Llicenciat en Física, ha dut a terme sota la seva direcció el treball que porta per títol " Nanopartícules magnètiques en matrius de sílice" i que queda recollit en aquesta memòria per optar al grau de Doctor en Física.

I perquè així consti, signen el present certificat.



Dra. Anna Roig



Prof. Elies Molins

Bellaterra, 16 de gener de 2006

II.3.2 Caracterització magnètica de l' ϵ -Fe₂O₃

El fet de disposar de mostres gairebé monofàsiques d' ϵ -Fe₂O₃ ens ha permès començar a estudiar-ne les propietats. En aquest apartat ens centrarem en la seva caracterització magnètica que, d'altra banda, també ens ha empès a fer alguns avenços en la seva caracterització estructural. Tot i que en alguns dels treballs que parlen de l' ϵ -Fe₂O₃, es fa referència a les seves propietats magnètiques, es pot dir que fins als darrers dos últims anys no s'havia fet gairebé cap estudi sobre aquest tema.^{20,21} Així, els articles F i G d'aquesta tesi poden considerar-se treballs pioners juntament amb els de Jin *et al.*²² i Kurmoo *et al.*²³ que han presentat simultàniament resultats similars.

Una coercitivitat gegant a temperatura ambient i una transició magnètica a baixa temperatura

Les primeres mesures magnètiques que vam realitzar amb mostres amb un elevat percentatge (90 %) d' ϵ -Fe₂O₃ foren mesures d'imantació en funció del camp a 300 K i es van dur a terme en un magnetòmetre VSM que només permet arribar a camps d'1.2 T. Els cicles que es van obtenir, tot i que presentava certa coercitivitat ($H_c \sim 0.5$ kOe) no estaven saturats i la seva forma indicava que calia anar a camps més elevats per saturar la mostra i mesurar-ne correctament la coercitivitat. Tot i que ja es tenia alguna idea que l'anisotropia de l' ϵ -Fe₂O₃ i de la fase isoestructural GaFeO₃ és elevada,^{21,24} poc ens podíem esperar que saturant la mostra amb camps de 220 kOe s'obtingués una coercitivitat tan gran ($H_c \sim 20$ kOe), comparable amb la dels imants durs de terres rares.^F Tanmateix, el producte d'energia de l' ϵ -Fe₂O₃ és petit perquè la seva imantació no és elevada (unes 4 vegades inferior a la de la γ -Fe₂O₃). De fet, tal com es discuteix a l'article G, és aquest valor reduït de la imantació, combinat amb una elevada anisotropia magnètica el que fa possible aquesta enorme coercitivitat perquè de manera força general en els materials ferromagnètics i ferrimagnètics es compleix que²⁵

$$H_c \propto \frac{K}{M_s}$$

Tot i que tant K com M_s augmenten quan disminueix la temperatura, K ho fa més ràpidament, seguint una dependència en T que és proporcional al quadrat o potències superiors d' M_s , per tant, H_c també augmenta quan T decreix. Així, el primer pensament que vam tenir en observar que entre 100 i 200 K H_c passava

de 22 a 0 kOe (vegeu la figura 3b de l'article G) va ser que després de fer tants cicles fins a 220 kOe, la pols prensada havia acabat per moure's dins del portamostres. La sorpresa va ser veure que les mesures eren completament reproduïbles amb una altra mostra acabada de preparar i molt ben prensada. Analitzant els cicles d'histèresi amb més cura ens vam adonar que, tal com s'observa a la figura 3b de l'article G, les anomalies també es reflectien en M_s i en M_r/M_s , per bé que en rangs de temperatura lleugerament diferents i suggerien una disminució acusada de K al voltant de 100 K. A la llum d'aquests resultats semblava clar que l'explicació més plausible d'aquestes anomalies magnètiques era l'existència d'una transició de fase a baixa temperatura, però el fet que les variacions en temperatura d' H_c , M_s i M_r/M_s , presentessin marcades diferències entre sí ja ens donava indicacions de la complexitat d'aquesta o aquestes transicions.

La magnitud dels canvis observats en les propietats magnètiques ens va empènyer a fer mesures de DRX a 100 K amb l'esperança de detectar canvis en l'estructura cristal·lina de l' ϵ -Fe₂O₃. Tanmateix, a banda de molts maldecaps, causats per l'aparició d'un pic espuri associat al portamostres de la cambra de temperatura del difractòmetre,²⁶ aquestes mesures només van posar de manifest variacions en els paràmetres de cel·la. Aleshores es va pensar que la transició devia ser únicament magnètica i es van fer mesures de difracció de neutrons (DN) a la línia D1B de l'ILL. La DN va permetre detectar clarament que entre 110 i 80 K es produeix un canvi subtil en l'estructura magnètica en què es trenca l'acoblament ferrimagnètic colineal dels moments magnètics i apareix un ordre magnètic incommensurable amb vector de propagació al llarg de l'eix b i una periodicitat d'aproximadament unes 10 cel·les cristal·lines.⁶

L'any 1998 Tronc *et al.*⁶ van estudiar l'estructura magnètica de l' ϵ -Fe₂O₃ a 9 K amb espectroscòpia Mòssbauer sota camp magnètic i van proposar un ordenament ferrimagnètic gairebé colineal dels moments magnètics dels Fe³⁺ en llocs octaèdrics i amb un possible desordre en el cas del Fe³⁺ amb coordinació tetraèdrica. Tanmateix, en aquest treball l'existència d'una transició de fase magnètica, que no s'observa en les fases isomorfes AlFeO₃ i GaFeO₃, es va passar per alt i l'enorme variació de camp hiperfí observada en el subespectre corresponent al Fe³⁺ tetraèdric es va atribuir a "fenòmens dinàmics". D'altra banda, segons el grup de Kurmoo *et al.*, que també ha observat l'existència d'una transició de fase magnètica a baixa temperatura, tots els Fe³⁺ de l' ϵ -Fe₂O₃ tindrien el mateix moment magnètic de tal manera que el ferrimagnetisme que presenta aquest polimorf en la seva fase d'alta temperatura (AT) seria degut a un

acoblament no colineal dels moments magnètics. Segons aquest grup, refredant l' ϵ -Fe₂O₃ per sota de 150 K es produeix una transició magnètica similar a la coneguda transició de Morin de l' α -Fe₂O₃ que dona lloc a la fase de baixa temperatura (BT) i que també tindria l'estructura d'un antiferromagnètic inclinat (*canted*), però amb una inclinació menor dels moments magnètics.²³ Aquesta interpretació contrasta amb la nostra hipòtesi de ferrimagnetisme colineal que es va adoptar per explicar la DN del nostre treball G.

Més dades per entendre el magnetisme de l' ϵ -Fe₂O₃

A continuació es presenten diversos resultats de difracció, espectroscòpia Mössbauer, mesures magnètiques i mesures de capacitat calorífica que tenen per objectiu aclarir els següents aspectes relacionats amb aquesta transició de fase i el magnetisme de l' ϵ -Fe₂O₃:

- (i) conèixer quines són les seves estructures magnètiques a alta i baixa temperatura,
- (ii) caracteritzar amb més detall la transició i esbrinar si també és estructural o bé és purament magnètica,
- (iii) intentar explicar la variació de les propietats magnètiques de l' ϵ -Fe₂O₃ amb la temperatura a partir de (i) i (ii).

A. Difracció

S'han obtingut dades addicionals de DRX i DN de millor qualitat a les línies ID31 de l'ESRF i D20 de l'ILL, respectivament. En l'experiment de DN es van registrar espectres escalfant la mostra entre 10 i 300 K a 1.7 K/min i utilitzant neutrons de $\lambda=2.41\text{\AA}$. En el cas de la DRX les mesures es van fer a T fixa i amb $\lambda=0.5\text{\AA}$. Carlos Frontera ha fet els afinaments Rietveld d'aquestes dades que, tot i que encara cal acabar d'analitzar, ja permeten extreure algunes conclusions sobre les diferències magnètiques i estructurals de les fases d'AT i de BT. A les figures II.3.14 i II.3.15 es mostren els afinaments simultanis dels espectres de DRX i DN mesurats a 200 i 10 K que corresponen a les fases d'AT i BT, respectivament.

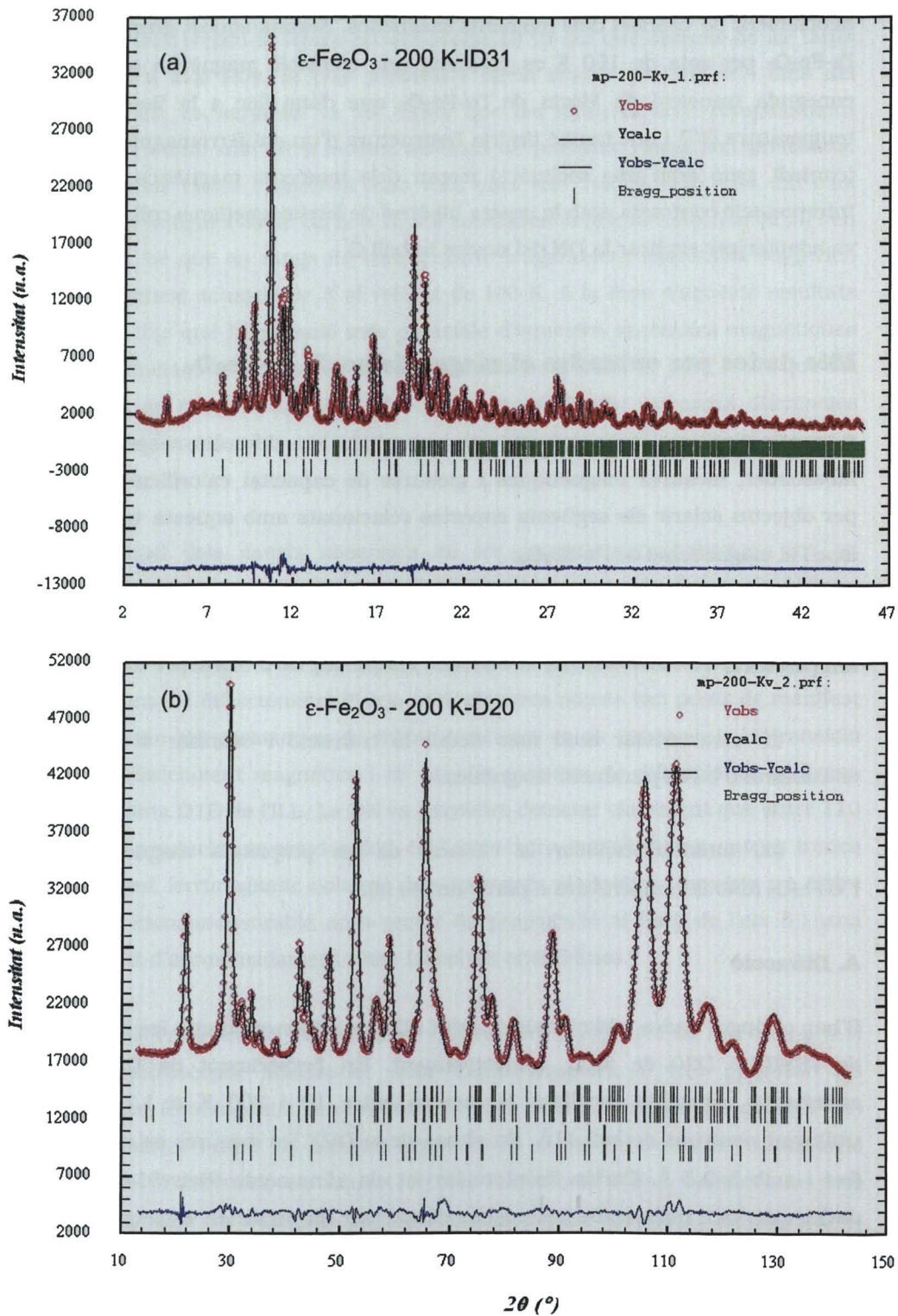


Figura II.3.14. Ajust conjunt dels espectres de DRX (a) i DN (b) de l' ϵ - Fe_2O_3 a 200 K.

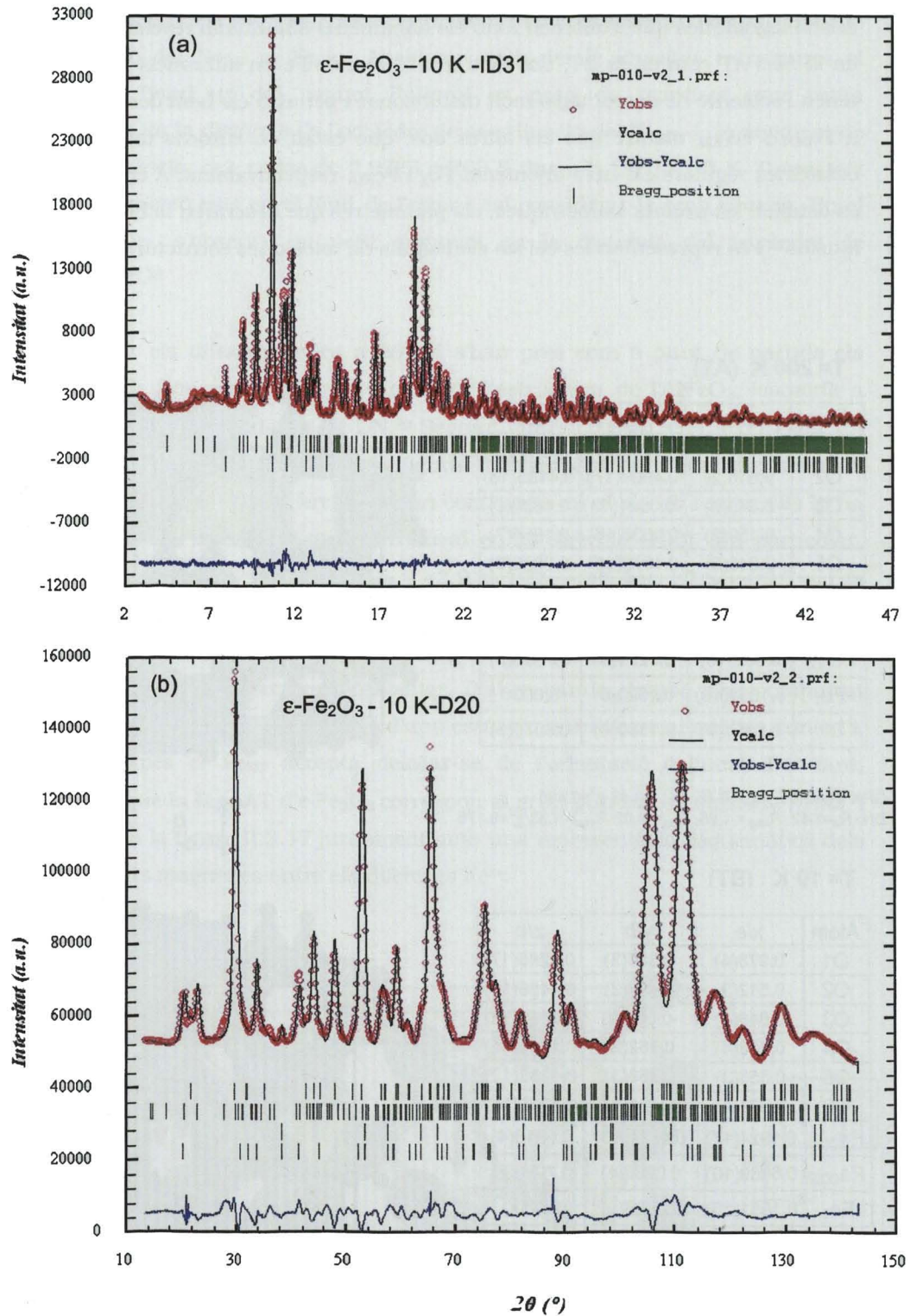
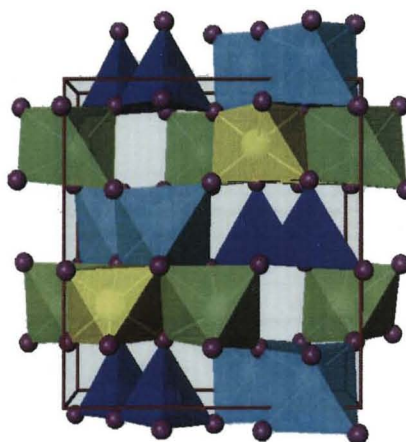


Figura II.3.15. Ajust conjunt dels espectres de DRX (a) i DN (b) de l' ϵ -Fe₂O₃ a 10 K.

Els espectres de DRX a 200 i 10 K són pràcticament idèntics. Les estructures cristal·logràfiques que s'obtenen amb els afinaments simultanis revelen que tant en la fase AT com en la BT, dos dels tres àtoms de Fe en intersticis octaèdrics tenen l'octaèdre de coordinació molt distorsionat i per això els hem designat com a Fe_{DO1} i Fe_{DO2}, mentre que els altres dos, que estan en entorns tetraèdrics i octaèdrics regulars els hem anomenat Fe_T i Fe_{RO}, respectivament. A continuació es detallen les unitats asimètriques, els paràmetres que descriuen la bondat dels ajustos²⁷ i es representen les cel·les elementals de totes dues estructures.

T= 200 K (AT)

Àtom	x/a	y/b	z/c
O1	0.978(2)	0.3281(16)	0.4313(11)
O2	0.516(2)	0.4909(17)	0.4185(16)
O3	0.649(3)	-0.0021(13)	0.1880(9)
O4	0.159(3)	0.1635(15)	0.1955(7)
O5	0.840(3)	0.1679(15)	0.6666(8)
O6	0.528(2)	0.1635(19)	0.9363(9)
Fe _{DO1}	0.1931(11)	0.1506(6)	0.5806(3)
Fe _{DO2}	0.6827(6)	0.0291(3)	0.7896(5)
Fe _T	0.1854(10)	0.1520(6)	0.0000
Fe _{RO}	0.8104(7)	0.1580(4)	0.3070(3)

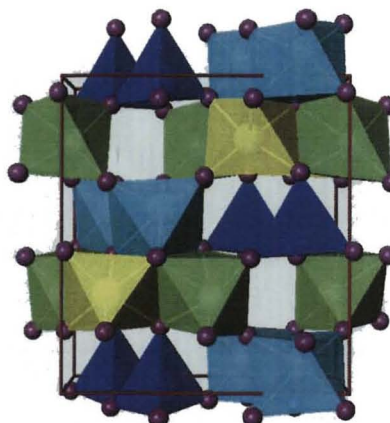


DRX: $R_B=2.25$, $R_{wp}=6.35$, $R_{exp}=3.43$, $\chi^2=3.438$
 DN: $R_B=1.42$, $R_{Mag}=1.96$, $R_{wp}=4.02$, $R_{exp}=1.33$, $\chi^2=9.175$



T= 10 K (BT)

Àtom	x/a	y/b	z/c
O1	0.978(4)	0.331(3)	0.4285(17)
O2	0.512(3)	0.487(2)	0.4488(14)
O3	0.646(4)	-0.005(2)	0.1859(13)
O4	0.158(4)	0.162(2)	0.1996(11)
O5	0.858(3)	0.156(3)	0.6680(12)
O6	0.523(4)	0.161(3)	0.9255(15)
Fe _{DO1}	0.1924(17)	0.1511(10)	0.5818(4)
Fe _{DO2}	0.6869(10)	0.0282(4)	0.7936(8)
Fe _T	0.1851(15)	0.1528(9)	0.0000
Fe _{RO}	0.8096(10)	0.1588(6)	0.3079(5)



DRX: $R_B=2.98$, $R_{wp}=7.33$, $R_{exp}=3.66$, $\chi^2=4.015$
 DN: $R_B=3.85$, $R_{Mag}=6.33$, $R_{wp}=7.60$, $R_{exp}=1.40$, $\chi^2=29.88$

Figura II.3.16. Estructures d'AT i BT per a l' ϵ -Fe₂O₃ vistes en la direcció [100]. Els canvis més importants es donen en els poliedres de coordinació del Fe_{DO1} i el Fe_T.

Observant amb cura les figures es pot apreciar que les diferències entre les estructures AT i BT són degudes a petits canvis en la orientació dels poliedres de coordinació del Fe_T i el Fe_{DO1}. Analitzant amb detall aquestes estructures el programa Bond_str del paquet Fullprof es posa de manifest una petita disminució en la distorsió de l'octàedre de coordinació del Fe_{DO1} i un augment de la seva valència, que passa de 2.97(5) a 200 K fins a 3.19(7) a 10 K. Tanmateix aquesta variació està en el límit de l'error i cal considerar-la amb cautela. En el cas del Fe_T, s'observa un petit augment en la distorsió del tetraèdre de coordinació.²⁸

Per ajustar els difractogrames a 200 K s'han pres com a punt de partida els resultats de Bourrée *et al.* que van afinar l'estructura de l'AlFeO₃, isomorfa a d' ϵ -Fe₂O₃, a partir de dades de DN.²⁹ Seguint aquest treball s'ha aconseguit un bon ajust de les dades (vegeu la figura II.3.14) suposant que els moments magnètics dels Fe³⁺ són diferents, estan continguts en el pla *ab* i entre ells hi ha un acoblament antiferromagnètic colineal en la direcció [100]. En particular, s'ha obtingut Fe_{DO1} ~ -3.9 μ_B, Fe_{DO2} ~ +3.9 μ_B i Fe_T ~ +2.4 μ_B i Fe_{RO} ~ 3.7 μ_B; és interessant notar que els quocients entre aquests moments magnètics coincideixen molt bé amb els quocients de camps hiperfins de les diferents contribucions dels espectres Mössbauer. D'altra banda, també s'ha comprovat que l'ajust no millora si es parteix d'una estructura antiferromagnètica *canted* i, de fet, només el Fe_{RO} accepta desviar-se de l'orientació colineal. Per tant, concloem que la fase AT d' ϵ -Fe₂O₃ correspon al grup puntual de simetria *m'm2'* i es mostra a la figura II.3.17 juntament amb una representació esquemàtica dels acoblaments magnètics entre els diferents Fe³⁺.

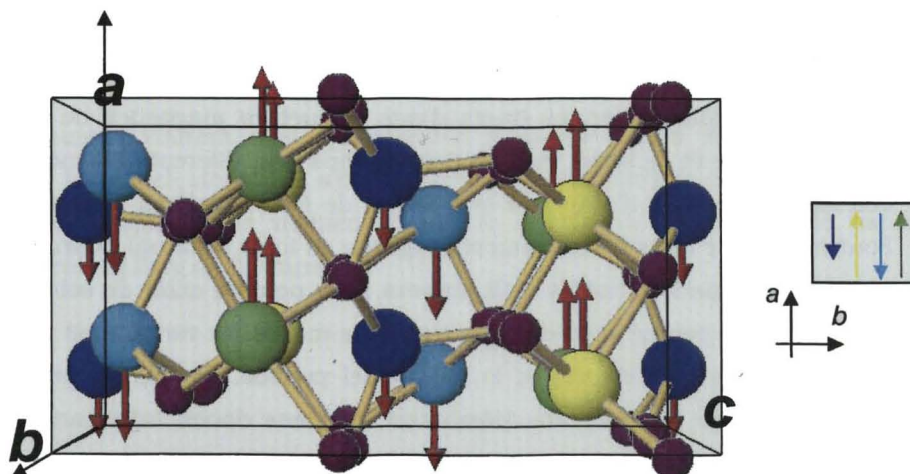


Figura II.3.17. Estructura d'AT per a l' ϵ -Fe₂O₃, on també es representen els moments magnètics dels àtoms. A la dreta es representen de forma esquemàtica els acoblaments antiferromagnètics entre els diferents ions Fe³⁺.

Pel que fa a l'estructura magnètica de la fase BT, el vector de propagació que s'ha obtingut a partir de les posicions dels satèl·lits i dels paràmetres de cel·la utilitzant el programa SuperCell és $\vec{q} = (0, 0.1047, 0) \approx \left(0, \frac{1}{10}, 0\right)$. Un cop es té aquest vector de propagació es fa l'anàlisi de les possibles simetries magnètiques que fan compatible \vec{q} amb el grup espacial de simetria i les posicions dels àtoms magnètics (programa BasIreps). En aquest cas, només s'obtenen dues possibilitats que són compatibles amb dos tipus d'ordenaments.

El primer d'aquests ordenaments és una estructura de tipus helicoïdal, és a dir, moments magnètics de mòdul constant que rotarien en el pla perpendicular a \vec{q} (la direcció de b en el nostre cas) havent completat una volta al cap d'unes 10 cel·les cristal·lines. Aquest ordenament, però, no permet ajustar l'espectre de DN a 10 K. L'altra possibilitat és una estructura modulada en amplitud en què la direcció dels moments magnètics és fixa però el seu mòdul varia sinusoidalment, en el nostre cas, al llarg de b i amb un període que equival a 10 cel·les unitat, aproximadament. Amb aquest model l'espectre de DN a 10 K sí que s'ajusta, però ens apareix una dificultat a l'hora de fer compatible aquest tipus d'estructura magnètica amb els espectres Mössbauer. En efecte, si els moments magnètics variessin entre un valor màxim i zero al llarg de 10 cel·les unitat, per a cada un dels Fe de la unitat asimètrica hauríem de tenir almenys 10 contribucions diferents a l'espectre Mössbauer, amb camps hiperfins que variarien entre 0 i un valor màxim, de manera que els espectres tindrien les línies molt eixamplades. Resulta, però, que els espectres Mössbauer que s'observen a baixes temperatures segueixen presentant sextets força ben definits. Tanmateix, hi ha una variant una mica més complicada de l'estructura magnètica modulada en amplitud que sí que és compatible amb el que s'observa en els espectres Mössbauer: es tracta d'una estructura magnètica de tipus "ona quadrada" que és la suma de les contribucions dels diferents harmònics d'una ona amb modulació d'amplitud sinusoidal, de forma anàloga a una síntesi de Fourier. Aquest tipus d'ordenament magnètic és força habitual quan, com en el nostre cas, la periodicitat és molt propera a un nombre enter de cel·les unitat i es caracteritza perquè el mòdul dels moments magnètics varien molt poc però la seva direcció s'inverteix cap a la meitat del període, fet que és perfectament compatible amb els resultats Mössbauer, que ens donen informació sobre el mòdul però no sobre el sentit dels moments magnètics del Fe.

Amb tot, per determinar quin és el tipus d'ona quadrada que tenim cal identificar a l'espectre pics addicionals de molt baixa intensitat que són deguts als harmònics de \bar{q} . Això no és possible en el nostre cas perquè la mida de les nanopartícules d' ϵ -Fe₂O₃ fa que s'obtinguin pics de difracció molt amples que tapen les reflexions degudes als harmònics. A més, com que la variació del moment magnètic per a cada un dels entorns de Fe³⁺ està descrita per una funció sinusoidal també cal considerar les seves fases, que encara introdueixen més graus de llibertat al sistema i fa que, en general, sigui força difícil determinar quina és realment l'estructura magnètica, perquè sempre n'hi solen haver diverses que ajusten raonablement bé les dades. Tanmateix, considerant la discussió que acabem de fer, podem imaginar-nos l'estructura magnètica de BT de l' ϵ -Fe₂O₃ amb un model aproximat com el de la figura següent on s'ha suposat que la fase de tots els ions magnètics és la mateixa:

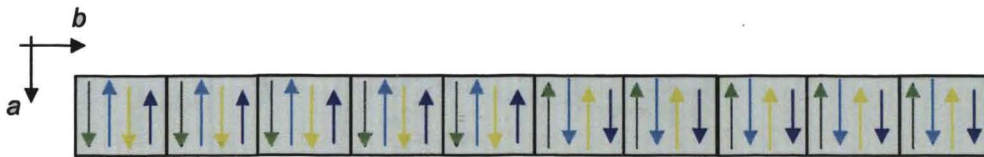


Figura II.3.18. Estructura magnètica de BT per a l' ϵ -Fe₂O₃.

D'altra banda, els afinaments de DN a 10 K indiquen un important creixement (entre el 40 i el 50%) del moment magnètic del Fe_T. Com que tenim acoblaments antiferromagnètics aquest augment permet explicar la disminució anòmala de M_s entre les fases d'AT i BT.

A continuació veurem com les mesures d'espectroscòpia Mössbauer donen suport a les conclusions que s'han extret de les mesures de difracció com són ara aquest augment de moment magnètic del Fe_T o l'existència de canvis estructurals al llarg de la transició.

B. Espectroscòpia Mössbauer

Els espectres Mössbauer de la figura II.3.19 corresponen a temperatures que estan per sobre (200 K), al mig (120 K) o al final (92 K) de la transformació AT \rightarrow BT i s'han ajustat considerant 4 subespectres, d'acord amb els 4 entorns cristal·logràfics de Fe que té l'estructura de l' ϵ - Fe_2O_3 . En l'espectre de 92 K s'observa el que s'ha comentat en la secció anterior: un cop establert l'ordre incommensurable, els sextets continuen sent força ben definits. D'altra banda, si mirem tots tres espectres ens adonem que la seva forma canvia considerablement a mesura que baixa la temperatura, principalment a causa de l'evolució dels subespectres corresponents al Fe_T (línia blava) i al Fe_{RO} (línia groga).

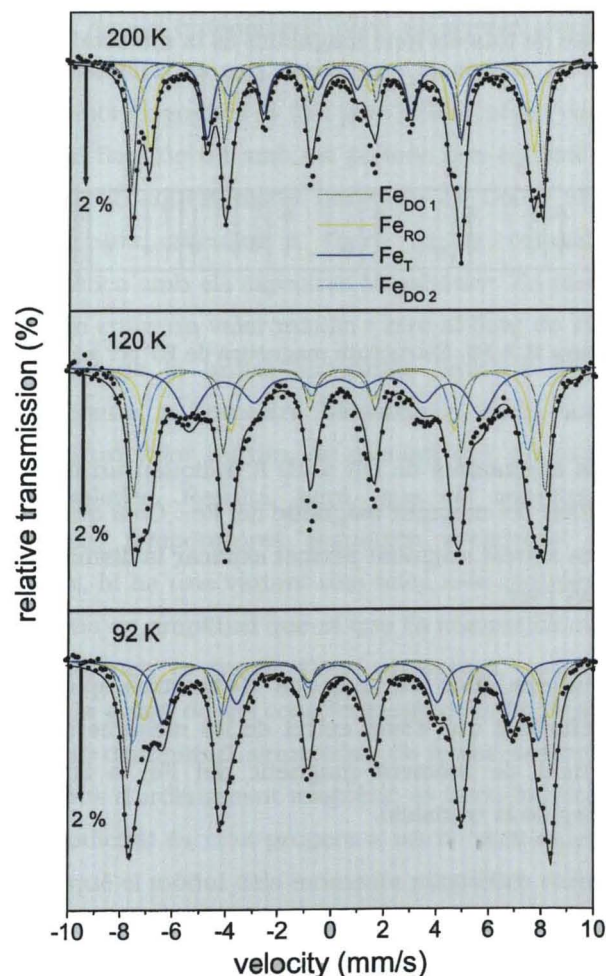


Figura II.3.19. Espectres Mössbauer de nanopartícules d' ϵ - Fe_2O_3 a temperatures, corresponents a la fase AT (200 K), BT (92 K) i intermèdies (120 K). Els subespectres (en diferents colors) corresponen als diferents entorns cristal·logràfics de Fe.

El fet que tinguem 4 contribucions, dues de molt similars, dificulta bastant l'afinament dels espectres. Per facilitar aquesta tasca, i d'acord amb el que ens indiquen els afinaments de DN que ens donen moments magnètics d'igual mòdul per al Fe_{DO1} i el Fe_{DO2} , s'ha decidit imposar la igualtat dels camps hiperfins i les amplades de línia dels seus respectius subespectres. L'evolució detallada amb la temperatura dels diferents paràmetres Mössbauer obtinguts en aquests afinaments es pot veure a la figura II.3.20.

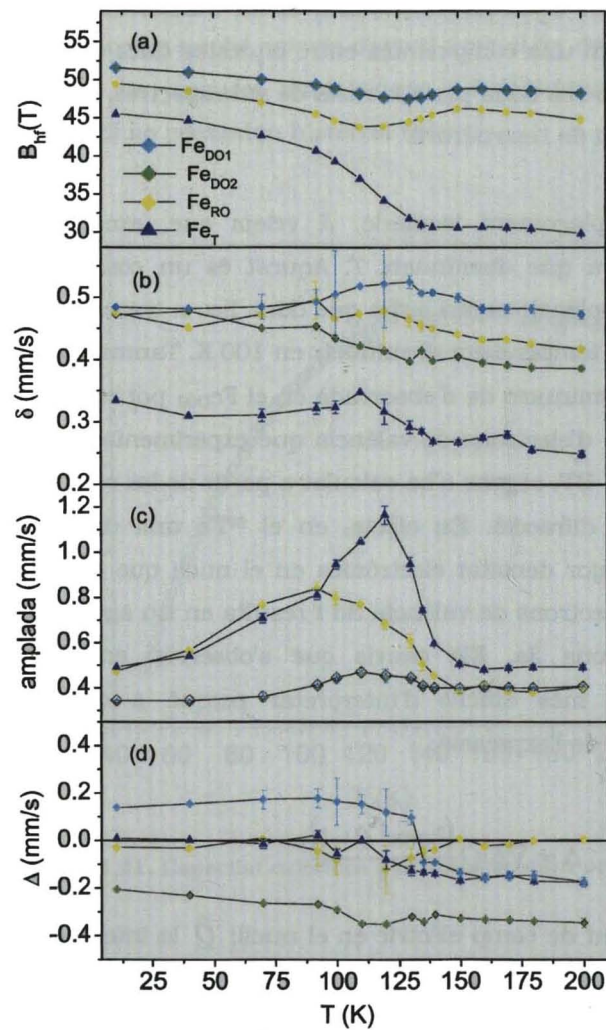


Figura II.3.20. Dependència amb la temperatura dels diferents paràmetres hiperfins per a les nanopartícules d' ϵ - Fe_2O_3 : (a) el camp hiperfí, (b) el desplaçament isomèric, (c) l'amplada de línia i (d) el desdoblament quadripolar.

Aquesta figura posa clarament de manifest que entre 150 i 80 K els paràmetres hiperfins dels diferents entorns de Fe³⁺ presenten anomalies que es poden relacionar amb la transició de fase AT → BT. Els canvis més acusats es donen per al Fe_T que per exemple augmenta en un 40% el seu camp hiperfi B_{hf} (II.3.20a) i la seva amplada de línia (II.3.20c) es duplica entre 150 i 120 K. Aquest increment de B_{hf} s'explica per un augment de moment magnètic que, com ja hem comentat, també s'ha posat de manifest analitzant les dades de DN. D'altra banda, l'augment de l'amplada de línia durant la transició ens indica que en aquest interval de temperatures no hi ha únic entorn de Fe_T i suggereix l'existència d'un cert desordre estructural en la transformació AT → BT que podem entendre com una competència entre aquestes dues estructures. Aquest comportament també es dona per a la resta de subespectres, tal com cal esperar en un reordenament de l'estructura.

Pel que fa al desplaçament isomèric, δ , veiem que, excepte per al Fe_{DO1}, augmenta a mesura que disminueix T . Aquest és un comportament normal degut a l'efecte Doppler de segon ordre que dona lloc a increments de l'ordre de 0.07 mm/s quan la temperatura disminueix en 100 K. Tanmateix, és interessant comentar que la disminució de δ observada en el Fe_{DO1} pot relacionar-se amb la lleugera disminució d'electrons de valència que experimentaria aquest ió en la transformació AT → BT, segons s'ha calculat a partir de les estructures afinades amb les dades de difracció. En efecte, en el ⁵⁷Fe una disminució en δ és indicativa d'una major densitat electrònica en el nucli que es pot explicar per una disminució d'electrons de valència 3d i resulta en un apantallament menys eficient dels electrons 3s. Els canvis que s'observen en el desdoblament quadripolar Δ són més difícils d'interpretar perquè Δ depèn de diversos paràmetres a través de l'expressió:

$$\Delta \propto \nabla \vec{E} \cdot \hat{Q} \frac{(3 \cos^2 \theta - 1)}{8}$$

on $\nabla \vec{E}$ és el gradient de camp elèctric en el nucli; \hat{Q} la interacció quadripolar, que té una contribució dels electrons de valència i una altra deguda a l'entorn cristal·lí, i θ l'angle entre aquests. Tanmateix, podem veure com la variació més acusada de Δ també es dona per al Fe_{DO1}, i presenta un canvi de signe que possiblement és degut a un canvi important en θ .

C. Capacitat calorífica

Per tal de caracteritzar la transició AT \rightarrow BT també s'han fet mesures de capacitat calorífica gràcies a la col·laboració d'en Vincent Hardy del CRISMAT/ENSI-Caen. Com es veu a la figura II.3.21, $\frac{C_p}{T}$ presenta una discontinuïtat a voltant de 130 K la qual cosa suggereix l'existència d'una transició de segon ordre (i. e. que presenta discontinuïtats a la derivada segona de l'energia) perquè a pressió constant $-\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = \frac{C_p}{T}$. De fet, l'existència d'una transició de segon ordre també estaria d'acord amb el fet que les discontinuïtats que s'observen en les mesures magnètiques i dielèctriques (vegeu les figures II.3.23a i II.3.34-35) no presenten histèresi tèrmica.

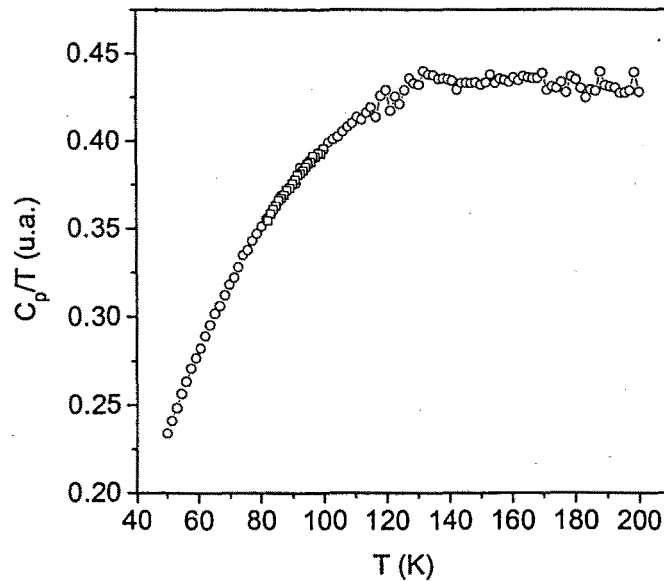


Figura II.3.21. Capacitat calorífica a pressió constant per a l' ϵ -Fe₂O₃.

D'altra banda, la dependència en temperatura dels paràmetres de xarxa obtinguts amb els refinaments de les dades de DRX també sembla que indiqui canvis estructurals per sota de 150 K (vegeu els canvis de pendent dels paràmetres a i c). De fet, si a partir del volum de la cel·la a diferents temperatures es fa una estimació del coeficient d'expansió tèrmica $\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$, també relacionat amb les derivades segones de l'energia lliure,³⁰ es pot veure que, igual com $\frac{C_p}{T}$, sembla presentar una anomalia al voltant de 120 K (vegeu el gràfic interior de la figura II.3.22).

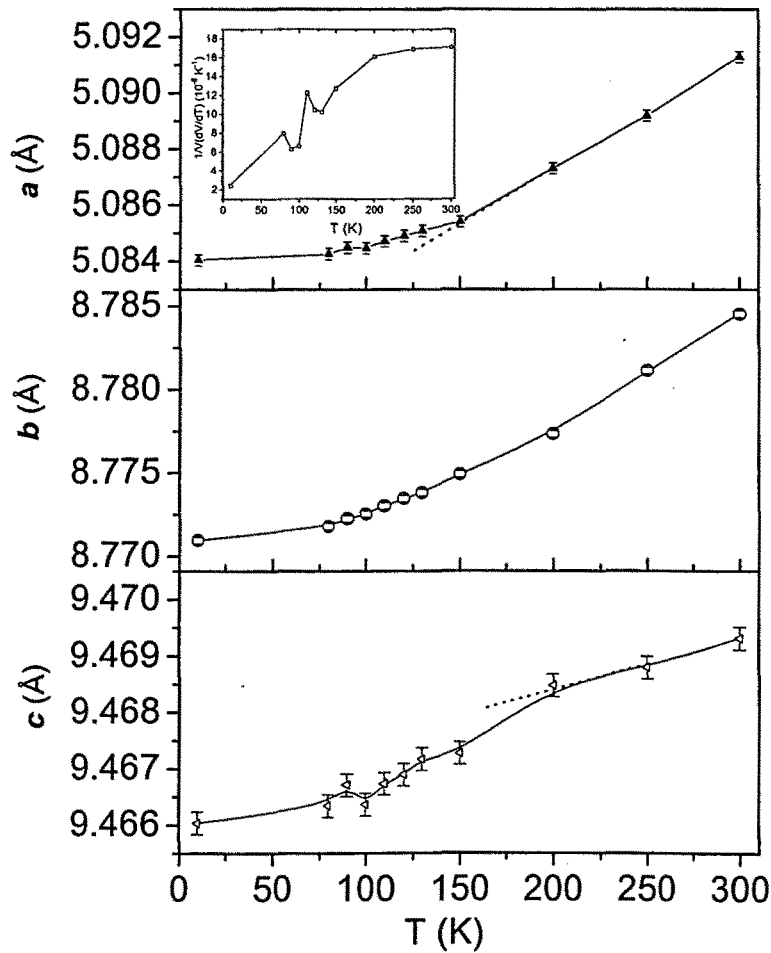


Figura II.3.22. Dependència amb la temperatura dels paràmetres de cel·la de l' ϵ -Fe₂O₃. El gràfic de l'interior de la figura representa el coeficient d'expansió tèrmica estimat a partir d'aquestes dades.

Malauradament, no vam demanar suficient temps de mesura per tenir dades a prou temperatures i poder determinar més acuradament la dependència tèrmica del coeficient d'expansió tèrmica. Seria interessant repetir aquestes mesures amb una tècnica alternativa.

D. Mesures magnètiques

Per complementar les dades obtingudes a partir dels cicles d'histèresi a diferents temperatures (vegeu el gràfic 3b de l'article G) s'han fet mesures de corbes $M(T)$ en ZFC-FC i de susceptibilitat magnètica de l' ϵ -Fe₂O₃, que es presenten a la figura II.3.23.

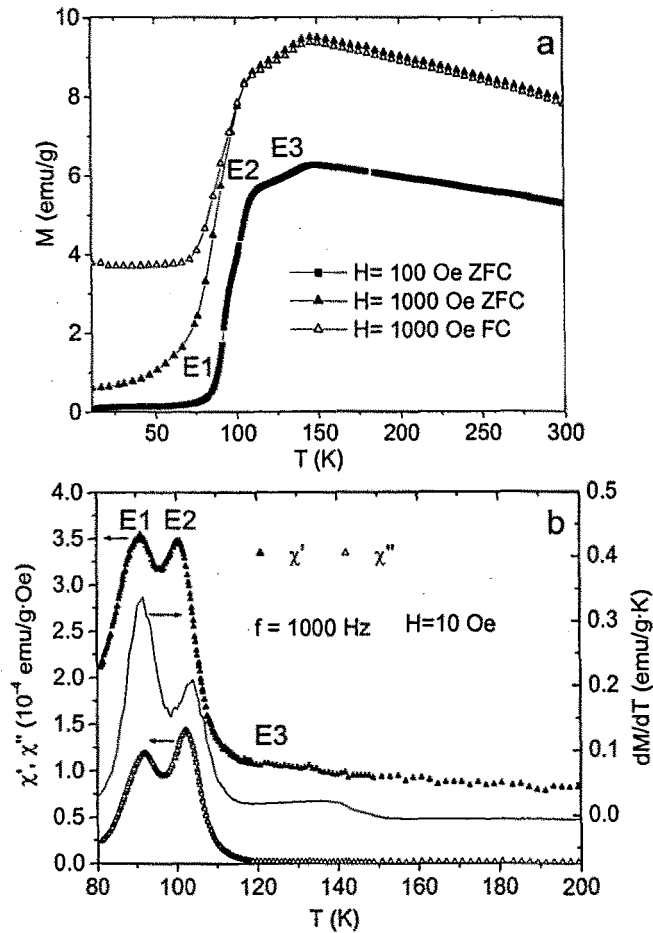


Figura II.3.23. (a) Dependència en temperatura de la imantació de l' ϵ -Fe₂O₃ en ZFC i FC per a un camp de 1000 Oe i ZFC amb 100 Oe. (b) Dependència en temperatura de les components en fase (\blacktriangle) i fora de fase (\triangle) de la seva susceptibilitat magnètica mesurades a una freqüència d'1 kHz i una amplitud de 10 Oe. La línia contínua és la derivada respecte de la temperatura de la corba ZFC a 100 Oe de (a).

A la figura II.3.23a es mostra la dependència en T de la imantació ZFC (*i. e.* després de refredar sense camp) escalfant la mostra sota camps de 100 i 1000 Oe, juntament amb la mesura FC (feta després de refredar sota camp) per a un camp aplicat de 1000 Oe. Escalfant des de 10 K, la corba ZFC a 100 Oe, $M_{100}^{ZFC}(T)$, augmenta considerablement entre 85 i 150 K, i ho fa en tres etapes que s'evidencien clarament pel canvi de pendent de la corba $M_{100}^{ZFC}(T)$ en els següents intervals de temperatura ΔT_1 (85 K < T < 95 K), ΔT_2 (95 K < T < 110 K) i ΔT_3 (110 K < T < 147 K), sent el pendent en ΔT_1 i ΔT_2 molt superior al que hi ha en ΔT_3 . Quan la mesura de la corba ZFC es fa amb un camp 10 vegades més gran, el salt en la imantació comença a una temperatura més baixa, és més gradual i no és possible distingir-hi dos processos. En canvi, no s'observa cap desplaçament de ΔT_3 a temperatures més baixes. A més, la mesura FC mostra com per sota de 110 K el comportament magnètic és irreversible fins i tot per a camps petits, a diferència del que passa per sobre d'aquesta T . En cap cas no s'ha observat histèresi tèrmica. Aquestes mesures suggereixen que la transició BT \rightarrow AT es dona en tres etapes E1, E2 i E3 amb característiques magnètiques ben diferenciades que també s'observen clarament a la figura II.3.22b. En aquesta figura, les components en fase $\chi'(T)$ i fora de fase $\chi''(T)$ de la susceptibilitat magnètica presenten pics al voltant de 91 i 101 K, que indiquen les transformacions E1 i E2 ja que coincideixen amb els màxims de la derivada de la corba $M_{100}^{ZFC}(T)$ (línia contínua). En canvi, en l'interval ΔT_3 només es veu un petit senyal per a $\chi'(T)$ mentre $\chi''(T)$ és zero. Així, tant el caràcter irreversible d'E1 i E2 a petits camps, que contrasta amb el fet que $\chi''(T) = 0$ per $T > 120$ K, i la disminució de la susceptibilitat entre 80 i 120 K ens indiquen que té lloc una transició d'una fase BT cap a una fase AT magnèticament més dura. Aquestes mesures, juntament amb les dades d'espectroscòpia Mössbauer i capacitat calorífica, indiquen que E1 i E2 estan relacionades amb una transició purament magnètica. En canvi, els efectes magnètics que s'observen a E3 estarien lligats a algun tipus de canvi estructural subtil que ja hem suggerit que podria estar relacionat amb canvis en l'entorn cristal·logràfic del Fe_{DO1}. Les diferències en el magnetisme de les fases AT i BT, així com la transició de l'una a l'altra a través de E1, E2 i E3 es poden observar en les corbes d'imatació inicial (CII) que s'han mesurat a diferents temperatures.

A la figura II.3.24 es mostren les CII a 4 i 250 K, que són representatives de les fases BT i AT. A la CII de 4 K, $M(H)$ és no lineal tant a baixos com a alts camps. En canvi, la CII a 250 K presenta una dependència $M(H)$ no lineal reversible fins a 3 kOe. A camps més grans, $M(H)$ esdevé lineal i reversible i mostra un comportament típicament antiferromagnètic fins a un valor crític del camp que podem anomenar camp d'irreversibilitat H_i , ~20 kOe, per damunt del qual $M(H)$ ja no és lineal ni reversible i la susceptibilitat augmenta. Aquests resultats semblen indicar que en la fase d'AT de l' ϵ -Fe₂O₃ hi ha diverses subxarxes magnètiques que presenten diferents respostes al camp,³¹ a diferència del que passa en la fase de BT on sembla que tot el sistema respon conjuntament al camp, tal com cal esperar en una estructura incommensurable. A l gràfic interior de la figura II.3.24 es mostren les CII mesurades a temperatures entre 250 i 90 K. Podem veure que les corbes a 90 i 105 K que, respectivament, correspondrien als processos E1 i E2 presenten una resposta $M(H)$ no lineal, reversible i amb una susceptibilitat elevada per a camps inferiors a 3 kOe que és completament diferent de la de la resta de CII. Tal com es pot veure al gràfic interior, l'evolució cap a E1 i E2 es caracteritza per una disminució en H_i i es dona de forma gradual entre 200 i 120 K però més marcadament entre 150 i 120 K, que és quan té lloc E3.

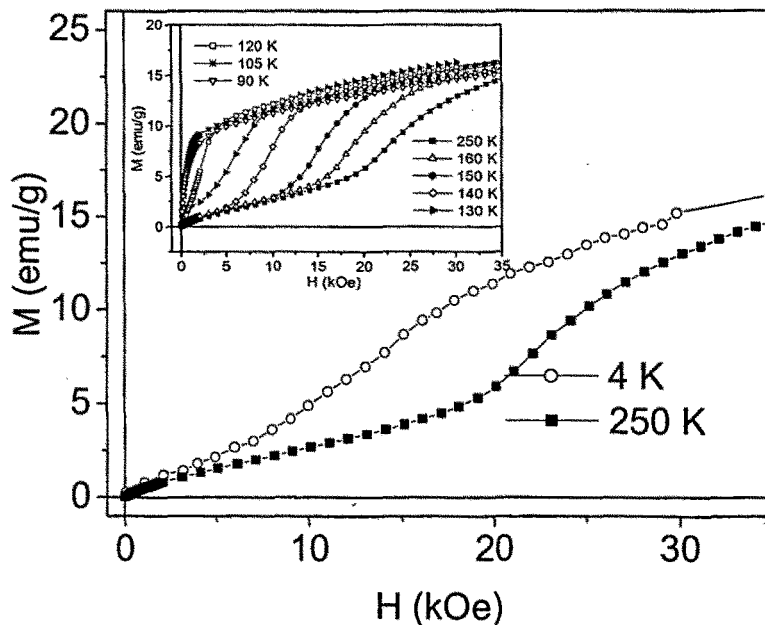


Figura II.3.24. Corbes d'imantació inicial de l' ϵ -Fe₂O₃ a diferents temperatures.

De fet, la susceptibilitat DC a alt camp, $\chi_{DC}(H)$ que es pot obtenir a partir de les CII fent la derivada d' M respecte d' H presenta un pic (excepte per a les temperatures que corresponen a E1 i E2) l'amplitud del qual, χ_{DC}^{max} , presenta una dependència amb la T que reflecteix les diferents etapes de la transició (vegeu la figura II.3.25). L'amplitud del pic augmenta molt quan ens acostem a E1 i E2 tant des de temperatures més altes com més baixes i es produeix una anomalia en $\chi_{DC}^{max}(T)$ que coincideix amb E3. Si representem el camp per al qual es dona aquest pic, H_p , en funció de la temperatura observem que obtenim una dependència exactament igual a la de $H_c(T)$ de la figura de 3b l'article G, fet que ens pot indicar que en tot el rang de temperatures el procés d'imantació a alt camp podria tenir lloc per un procés de rotació coherent dels dominis.

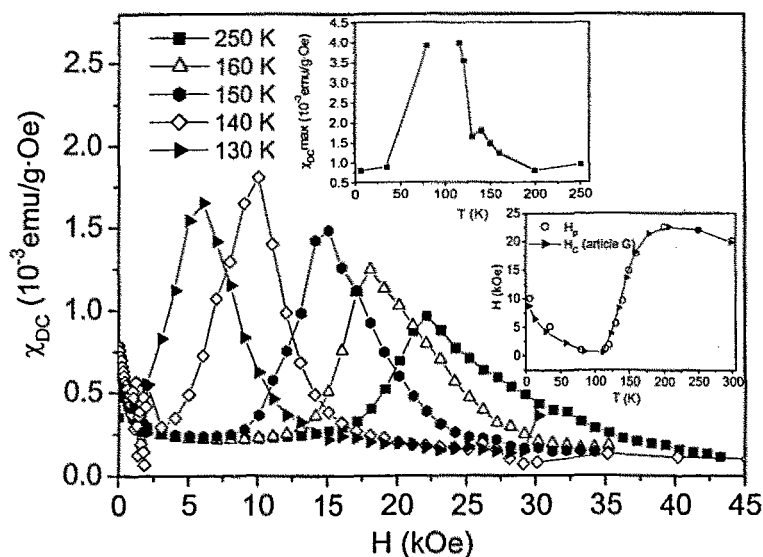


Figura II.3.25. Susceptibilitat DC a alt camp l' ϵ -Fe₂O₃ en funció d' H . Les figures interiors mostren les dependències en temperatura dels màxims de susceptibilitat (a dalt) i del valor en què hi ha aquest pic (a baix).

Amb tot, amb aquestes dades no es poden fer hipòtesis sobre els mecanismes que es donen en el procés d'imantació de l' ϵ -Fe₂O₃. En aquest sentit, seria interessant poder fer mesures DN sota camp magnètic o d' $M(H)$ en mostres texturades. De fet, es va intentar obtenir mostres texturades dispersant nanopartícules en una resina que, mentre s'assecava, estava sotmesa a un camp magnètic intens, però tot i que les corbes $M(H)$ mesurades per a diferents

orientacions de la mostra presenten alguna diferència per DRX, no s'ha pogut concloure quina textura s'havia induït amb aquesta preparació.

Per acabar aquesta secció podem veure que el comportament magnètic que tot just hem descrit queda reflectit en la DN. A la figura II.3.26 es mostra el rang de l'espectre de DN corresponent a la reflexió magnètica i estructural (120). S'observa que per a $T < 200$ K, la intensitat d'aquesta reflexió no augmenta quan disminueix T tal com és habitual en les reflexions magnètiques, sinó que disminueix lleugerament. A partir de 150 K experimenta un descens més acusat que coincideix amb l'aparició dels seus satèl·lits, fet que indica l'aparició d'un ordre incommensurable. Aquesta estructura magnètica evoluciona a mesura que disminueix la temperatura i s'observen clarament E3, d'una banda, i E1 i E2, de l'altra, i per a $T < 80$ K ja no s'observen més canvis.

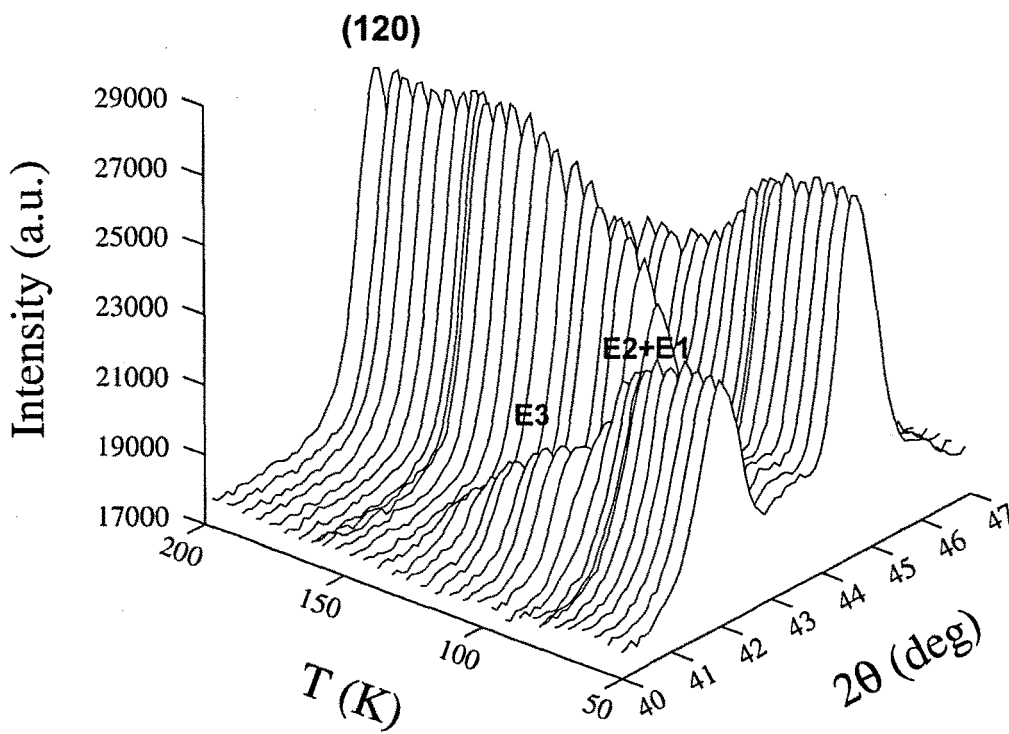


Figura II.3.26. DN en funció de la temperatura per a la reflexió (120) de l' ϵ -Fe₂O₃.

Comparació amb el magnetisme del sistema AlFeO_3

Ja hem comentat en diverses ocasions que l' ϵ - Fe_2O_3 té una estructura isomorfa amb la d'altres compostos com el GaFeO_3 i l' AlFeO_3 . A diferència de l' ϵ - Fe_2O_3 , aquestes fases es poden obtenir en forma de cristalls prou grans i les seves estructures d'alta i baixa temperatura, que han estat estudiades per DN, no presenten cap indicatiu de canvi en la seva estructura magnètica que és anàloga a la d'AT de l' ϵ - Fe_2O_3 . Per tant, la supressió de la transició AT \rightarrow BT en aquestes fases podria ser deguda tant a la presència d'Al i Ga com a les importants diferències entre la mida dels seus cristalls i els de l' ϵ - Fe_2O_3 . A fi d'estudiar com aquests paràmetres poden afectar la transició AT \rightarrow BT, hem preparat mostres d' $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ amb $0 < x < 1.6$ seguint el mateix procediment que per a l'obtenció d' ϵ - Fe_2O_3 que s'ha descrit en els articles F i G, introduint-hi Al a partir de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Per DRX s'ha pogut comprovar que s'han obtingut nanopartícules de la fase amb l'estructura ròmbica de l' ϵ - Fe_2O_3 i petites quantitats de l'estructura tipus corindó de la fase α . Tanmateix, el que aquí ens interessa és mostrar com la presència de petits dopatges amb Al fa desaparèixer completament la transició i altera notablement les propietats magnètiques del sistema.

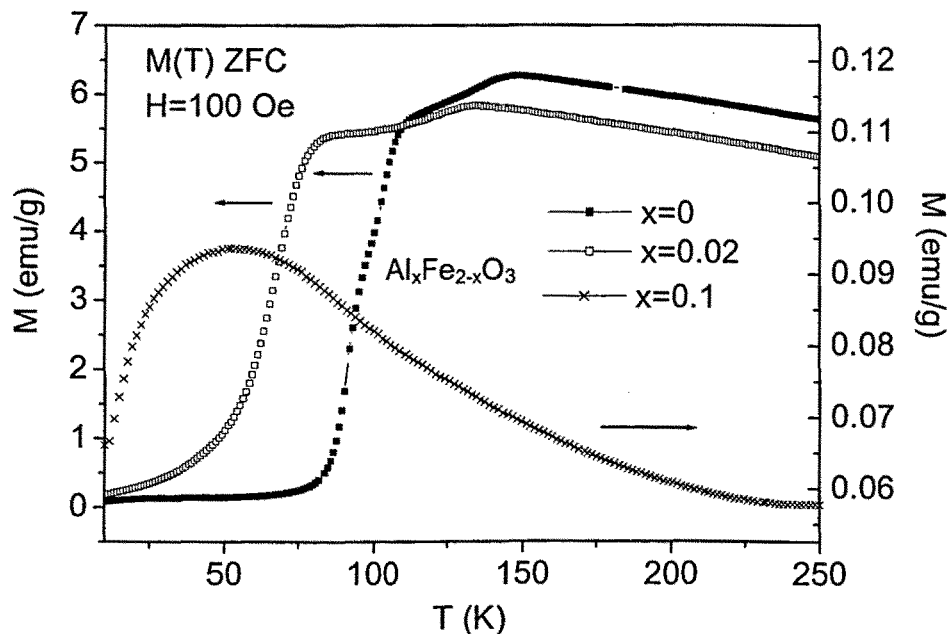


Figura II.3.27. Corbes $M(T)$ ZFC per a l' ϵ - Fe_2O_3 i les dues mostres dopades amb Al.

A la figura II.3.27 es comparen les corbes $M_{100}^{ZFC}(T)$ per a l' ϵ -Fe₂O₃ ($x = 0$) i dues mostres en què només l'1 i el 5% dels cations són d'Al ($x = 0.02$ i $x = 0.1$, respectivament). Les dades mostren que quan tan sols un de cada 100 àtoms de Fe és substituït per Al ($x=0.02$), la temperatura de la transició E1+E2 es desplaça almenys 50 K més avall en T i el mateix s'observa per a E3 tot i que en menor mesura. Augmentant lleugerament el dopatge amb Al fins a substituir amb aquest metall 5 de cada 100 àtoms de Fe ($x = 0.1$) la transició, tal com la coneixem, se suprimeix totalment. Això es pot veure a partir de l'enorme canvi en la dependència $M_{100}^{ZFC}(T)$ sobretot pel que fa a la imantació que aconsegueix amb un camp de 100 Oe (eix d'ordenades de la dreta). Aquests resultats indiquen que la transició a un ordenament magnètic incommensurable és un procés col·lectiu que, com ja hem comentat, involucra totes les subxarxes de moments magnètics per tal de minimitzar l'energia però a la vegada és extremament sensible a l'alteració de les interaccions magnètiques ja sigui per l'acció d'un camp aplicat, la temperatura o la presència d'impureses no magnètiques.

D'altra banda, estudiant les CII per a les mostres d'Al_xFe_{2-x}O₃ de diferents composicions es posa de manifest que, tot i que la seva estructura magnètica a camp magnètic zero sigui la mateixa que la de l' ϵ -Fe₂O₃, el procés d'imantació presenta notables diferències i, per tant, no es pot assumir que les anisotropies magnètiques d'aquests dos sistemes siguin anàlogues.

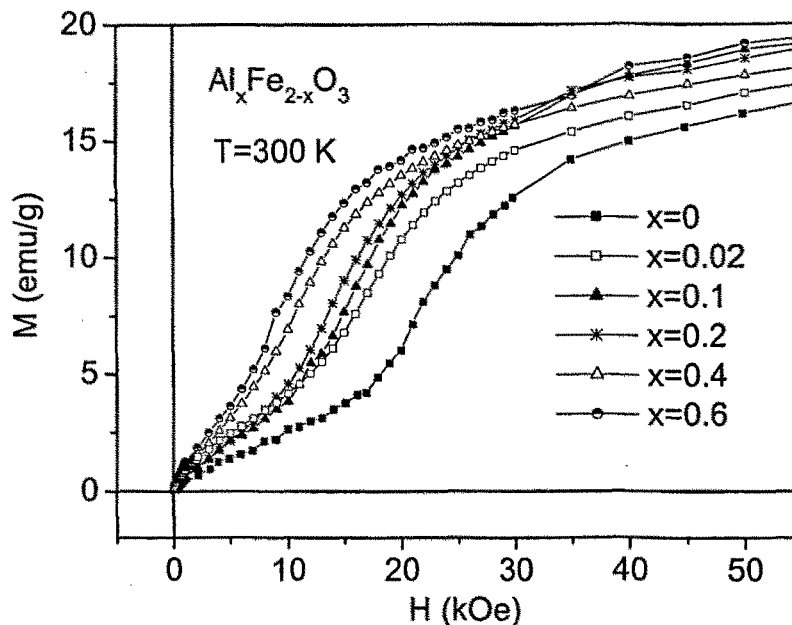


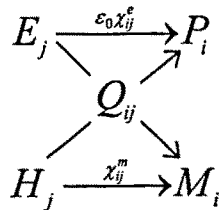
Figura II.3.28. Corbes d'imantació inicial per nanoparticules d'Al_xFe_{2-x}O₃ de diferents composicions.

II.3.3 Acoblament magnetoelèctric en l' ϵ - Fe_2O_3

En un material que presenta l'efecte magnetoelèctric és possible modificar la seva polarització elèctrica amb un camp magnètic i la seva imantació amb un camp elèctric.³² A causa de l'equivalència relativista dels camps elèctrics i magnètics, aquest acoblament entre propietats magnètiques i dielèctriques apareix de forma natural en la formulació covariant de l'electrodinàmica en presència d'un medi material.³³ El cas més senzill de magnetoelèctricitat és el d'un acoblament lineal entre els camps i les polaritzacions elèctrica i magnètica, de tal manera que aquesta propietat estarà representada per un tensor de rang 2, Q_{ij} , que podem anomenar susceptibilitat magnetoelèctrica i aleshores tindrem

$$\left. \begin{aligned} M_i &= Q_{ij} E_j \\ P_i &= Q_{ij} H_j \end{aligned} \right\}$$

Així, en un material magnetoelèctric, la polarització i la imantació induïdes dependran tant de les susceptibilitats elèctriques i magnètiques χ_{ij}^e , χ_{ij}^m , com de Q_{ij} :³⁴



L'interès per l'acoblament entre les diferents propietats físiques dels materials no és pas nou. Ja l'any 1842 J. P. Joule va poder mesurar la deformació d'una barra de Fe per l'efecte d'un camp magnètic³⁵ i el 1880 els germans Curie, inspirats pels seus estudis sobre piroelectricitat,³⁶ van enunciar que aplicant una tensió mecànica a cristalls amb determinades simetries hauria de ser possible induir-hi una polarització.³⁷ Pocs anys més tard, el mateix Pierre Curie, basant-se també en consideracions sobre la simetria dels cristalls, va plantejar per primera vegada la hipòtesi de l'existència de materials amb propietats magnetoelèctriques, tot afirmant que un camp magnètic podria polaritzar cristalls amb molècules asimètriques.³⁸ Tanmateix, a diferència del que va passar amb la magnetostricció i la piezoelectricitat, que ràpidament van trobar

aplicacions i avui dia són fenòmens força ben coneguts, la primera detecció experimental de la magnetoelectricitat no va arribar fins al cap d'uns setanta anys després de la seva predicció.³⁹

De fet, no ens hauria pas d'estranyar aquesta tardança perquè durant força temps no es va tenir en compte el principi de Neumann⁴⁰ per tal de saber per a quines simetries puntuals és possible la magnetoelectricitat. De l'aplicació d'aquest principi resulta que l'efecte només és permès en sistemes amb ordenament magnètic (*i. e.* sense simetria d'inversió temporal) i no centrosimètrics (*i. e.* sense simetria d'inversió espacial) amb l'única excepció d'aquells sistemes en què l'eix d'inversió espacial també sigui un eix d'inversió temporal.⁴¹ Això es pot entendre tenint en compte que els coeficients magnetoeleèctrics Q_{ij} han de transformar-se necessàriament com un tensor axial de rang 2 perquè relacionen linealment la imantació, que és un vector axial, amb el camp elèctric, que és un vector polar :^{42, 43}

$$M'_i = \pm |a| a_{ij} M_j = \pm |a| a_{ij} Q_{jk} E_k = \pm |a| a_{ij} Q_{jk} a_{lk} E'_l = Q'_{il} E'_l \Rightarrow Q'_{il} = \pm |a| a_{ij} a_{lk} Q_{jk}$$

Aquesta transformació es pot expressar matricialment com $(Q') = \pm |a|(a)(Q)(a)^T$ on tot són matrius 3x3 excepte els termes \pm i $|a|$, que poden ser cada un d'ells +1 o -1.⁴⁰ Aplicant el principi de Neumann veiem que per als grups puntuals:

a) amb simetria d'inversió temporal (I'):

$$\pm = -1; (a) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = (a)^T \equiv (1); |a| = 1 \text{ i tindrem}$$

$$(Q') = -1 \cdot 1 (1)(Q)(1) = (-Q) = (Q) \leftrightarrow (Q) = 0$$

b) amb la simetria d'inversió (\bar{I}):

$$\pm = 1; (a) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = (a)^T \equiv (-1); |a| = -1 \text{ i tindrem}$$

$$(Q') = 1 \cdot (-1)(-1)(Q)(-1) = (-Q) = (Q) \leftrightarrow (Q) = 0$$

c) Però si la inversió espacial i temporal es donen simultàniament ($\bar{1}$)

$$(Q') = (-1)(-1)(-1)(Q)(-1) = (Q)$$

Però, probablement, el principal obstacle que va retardar la detecció de l'efecte magnetoelèctric és que la susceptibilitat magnetoelèctrica és intrínsecament feble. Concretament, fent servir arguments termodinàmics es pot demostrar⁴⁴ que perquè el sistema sigui estable s'ha de complir:

$$Q_{ij} < \sqrt{\chi_{ii}^e \chi_{jj}^m}$$

Així, només es pot esperar un acoblament magnetoelèctric gran en sistemes que tinguin susceptibilitats magnètiques o elèctriques elevades com ara en els materials ferromagnètics o ferroelèctrics. Així, un material multiferroic,⁴⁵ en el qual aquests dos ordenaments es donen simultàniament, serà un bon magnetoelèctric i permetrà el control de la seva imantació i la polarització permanent tant amb camps magnètics com elèctrics. Els multiferroics magnetoelèctrics tenen, gràcies a l'acoblament dels seus dos paràmetres d'ordre, diverses aplicacions potencials com, per exemple, memòries en què la informació s'escriuria elèctricament i es llegiria magnèticament. Tanmateix, els multiferroics que es coneixen en l'actualitat presenten el problema que, o bé el seu magnetisme o bé la seva ferroelectricitat són molt febles, o que alguna de les seves temperatures d'ordre és molt baixa.⁴⁶

El GaFeO₃ és un material ferrimagnètic piroelèctric, amb una polarització permanent perpendicular a l'eix de fàcil imantació i és dels primers magnetoelèctrics que es van descobrir.⁴⁷ La seva susceptibilitat magnetoelèctrica ($Q_{yz} \approx 1.2$ ps/m)⁴⁸ és molt petita si es compara amb alguns valors "gegants" que s'han donat a conèixer recentment en manganites de terres rares (per exemple, per al GdMnO₃ $Q_{xy} \approx 251$ ps/m)⁴⁹ però, en canvi, a diferència d'aquests magnetoelèctrics multiferroics que tenen temperatures de Curie inferiors a 100 K, la T_c del GaFeO₃ és propera als 300 K i, per tant, l'efecte magnetoelèctric es dona fins a la temperatura ambient (vegeu la figura II.3.29a). D'altra banda, l'interès pel GaFeO₃ s'ha revifat darrerament perquè en monocristalls d'aquesta

fase s'han observat nous efectes òptics com ara la generació del segon harmònic induïda magnèticament⁵⁰ o el que s'ha designat per anisotropia magnetoelèctrica.⁵¹ Aquest efecte (vegeu la figura II.3.29b) es pot observar en un material polaritzat magnèticament i elèctricament quan s'hi envia llum linealment polaritzada amb el seu vector de propagació \vec{k} en la direcció de $\vec{P} \times \vec{M}$ i consisteix en què el coeficient d'absorció de la llum depèn de si $\vec{P} \times \vec{M}$ és paral·lel o antiparal·lel a \vec{k} . Així, en materials que com el GaFeO_3 presentin anisotropia magnetoelèctrica és possible modular la transmissió de llum invertint el sentit de \vec{P} o \vec{M} i, per tant, poden servir per implementar diodes òptics que poden ser controlats elèctricament o magnèticament. És interessant comentar que en els experiments amb el GaFeO_3 , camps de només 500 Oe han donat variacions relatives del coeficient d'absorció de l'ordre de 10^{-3} ; uns valors que, atesa l'enorme sensibilitat dels detectors de llum, no fan del tot impensables les futures aplicacions dels materials magnetoelèctrics en optoelectrònica.

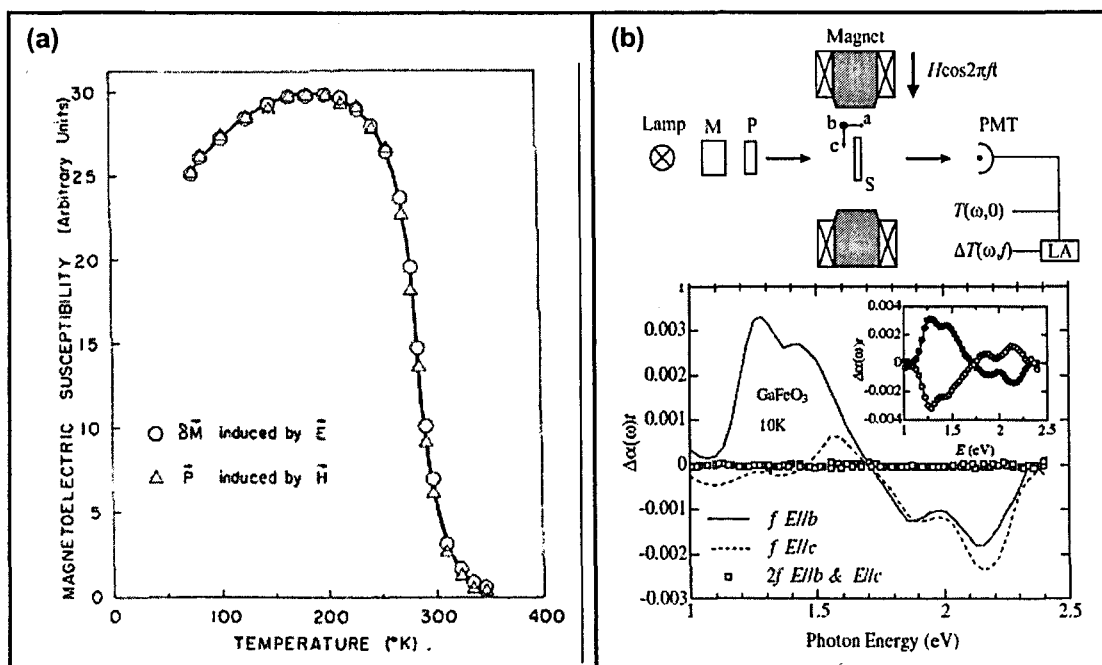


Figura II.3.29. Diferents fenòmens magnetoelèctrics en el GaFeO_3 : (a) Dependència de la susceptibilitat magnetoelèctrica amb la temperatura on es pot veure com l'efecte desapareix a la T_c del material, per sobre 300 K (extret de la ref. 47). (b) Variació del coeficient d'absorció de la llum incident quan canvia la polaritat del camp magnètic paral·lel a c en funció de l'energia de la radiació. En l'esquema del muntatge experimental M = monocromador; P = polaritzador; S = mostra; PMT = fotomultiplicador; LA = amplificador *Lock-in* (extret de la ref. 51).

A l'apartat II.3.1 ja hem comentat que l' ϵ -Fe₂O₃ té una estructura isomorfa amb la del GaFeO₃. Així, com que l'existència de l'efecte magnetoelèctric depèn essencialment del grup puntual de simetria, cal esperar que el comportament magnetoelèctric de l' ϵ -Fe₂O₃ sigui molt similar al del GaFeO₃. Tanmateix, hi ha algunes diferències entre aquestes fases que cal comentar. Primerament, com que la M_r i la T_c de l' ϵ -Fe₂O₃ són més elevades que les del GaFeO₃, no ens hauria pas d'estranyar que les seves propietats magnetoelèctriques també fossin millors. En particular, que la T_c de l' ϵ -Fe₂O₃ sigui d'uns 510 K fa pensar en la possibilitat d'un efecte magnetoelèctric significatiu a temperatura ambient, una característica força singular entre els magnetoelèctrics coneguts (vegeu la part final d'aquest capítol). D'altra banda, però, el GaFeO₃ es pot obtenir fàcilment en monocristalls de mida macroscòpica i ja hem vist que l' ϵ -Fe₂O₃ només es pot sintetitzar en forma de nanopartícules. Aquest fet suposa una dificultat addicional a l'hora de mesurar-ne les propietats dielèctriques i estudiar-ne l'efecte magnetoelèctric, que ja de per si és prou complex.

De fet, tot i que ja feia temps que coneixíem que l' ϵ -Fe₂O₃ era isomorf amb un material magnetoelèctric, la possibilitat de detectar l'acoblament magnetoelèctric no es va considerar fins que no es va descobrir que aquest òxid de Fe presentava una transició a un ordenament magnètic incommensurable a baixa temperatura (cf. II.3.2). El fet és que sabem que aquesta mena de transicions són força habituals en sistemes magnetoelèctrics en què, a més, la temperatura de transició sol coincidir amb anomalies en la seva constant dielèctrica.⁵² Així, per trobar indicis d'un acoblament entre les propietats magnètiques i dielèctriques de l' ϵ -Fe₂O₃ es va començar per mesurar la dependència en temperatura de la part real de la seva permitivitat dielèctrica ϵ' es va veure que, coincidint amb la transició, ϵ' augmenta en un 30%.^H A l'apartat II.3.2 ja hem comentat que la transició magnètica cap a l'ordenament incommensurable, entre 150 i 100 K, es dona simultàniament amb algun tipus de transició estructural de segon ordre i ara veiem com aquest procés modifica considerablement la permitivitat dielèctrica tot evidenciant-ne la sensibilitat a l'ordre magnètic. Tanmateix, l'evidència més important que en l' ϵ -Fe₂O₃ hi ha un acoblament magnetoelèctric s'ha obtingut^H mesurant de la dependència d' ϵ' amb el camp magnètic i veient que existeix una relació lineal entre $\Delta\epsilon'(H)$ i $\Delta M^2(H)$.^H Aquesta dependència va ser deduïda per Smolenskii⁵³ a partir de la teoria de Ginzburg-Landau per a les transicions de fase de segon ordre, precisament per poder explicar les anomalies en la permitivitat dielèctrica que s'observen a la temperatura d'ordre magnètic en els materials magnetoelèctrics.

A banda dels resultats presentats a les figures 3 i 4a de l'article H, obtinguts variant la temperatura a freqüències fixes, també s'han fet diverses mesures fixant la temperatura al llarg de la transició (entre 80 i 160 K) i variant la freqüència entre 250 Hz i 1 MHz. Els resultats que s'han obtingut, representats en un diagrama de Cole-Cole (figura II.3.30a) són, per a les temperatures entre 100 i 130 K, característics d'un procés de tipus Debye amb una distribució de temps de relaxació.⁵⁴

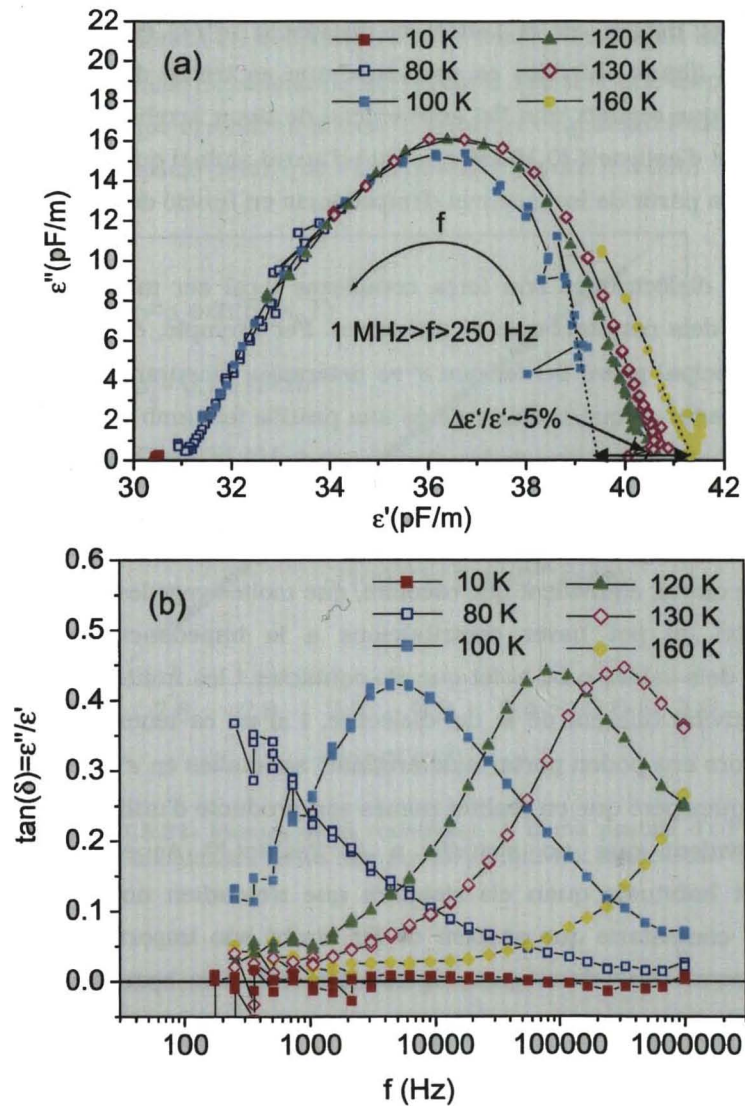


Figura II.3.30. Caracterització dielèctrica de ϵ - Fe_2O_3 en funció de la freqüència: (a) representació de Cole-Cole i (b) el factor de dissipació.

És interessant notar que si agafem el valor d' ϵ' extrapolat a freqüència zero (vegeu les línies de punts de la figura II.3.30a), l'augment relatiu d' ϵ' que obtenim entre 100 i 160 K és molt més petit (5%) que el que s'ha obtingut en les mesures d' $\epsilon'(T)$. Els experts en mesures dielèctriques consideren que els valors d' ϵ' que es corresponen amb la permitivitat dielèctrica del material són els que s'obtenen de fer aquesta extrapol·lació a freqüència zero amb la T fixada. Per tant, cal posar en dubte que el canvi relatiu d' ϵ' sigui realment d'un 30% i potser un 5% s'ajusta més a la realitat. D'altra banda, a partir de la variació en la freqüència del màxim en el factor de dissipació (ϵ''/ϵ') per a les diferents temperatures (figura II.3.30a) es pot veure que es tracta d'un procés activat tèrmicament que segueix una llei exponencial de tipus Arrhenius amb un valor per a l'energia d'activació (0.16 eV) que està d'acord amb el que es va determinar en l'article H a partir de les mesures d'impedància en funció de la temperatura.

Les mesures dielèctriques són força complexes i cal ser molt acurat amb la interpretació dels resultats que se n'obtenen. Per exemple, en el nostre cas la dificultat principal prové del fet que ϵ' es determina mesurant la impedància Z d'un condensador en què el dielèctric és una pastilla feta amb les nanopartícules d' ϵ -Fe₂O₃. L' ϵ' s'obté a partir de la capacitat C d'aquest condensador que al seu torn es calcula a partir de la Z mesurada tot assumint que tenim un determinat circuit equivalent (cf. IV.1.4). Per tant, els valors d' ϵ' que obtinguem dependran del model de circuit equivalent que escollim, que moltes vegades és el més senzill possible. Així, hi pot haver contribucions a la impedància degudes a la inductància dels cables o bé al fet que els contactes i les fronteres de gra tenen una conductivitat diferent de la del dielèctric, i si no es tenen en compte tots aquests factors ens poden portar a determinar anomalies en ϵ' que pensem que són intrínseques però que en realitat només són producte d'utilitzar un model de circuit equivalent que no s'ajusta a la realitat.⁵⁵ Aquests efectes són especialment habituals quan els sistemes que s'estudien no són gaire bons aïllants. Els comentaris que acabem de fer també són importants a l'hora de considerar les mesures de magnetocapacitància $C(H)$ d'on hem inferit que per a l' ϵ -Fe₂O₃ la permitivitat dielèctrica depèn del camp magnètic. Així, si bé és cert que quan tenim un condensador fet amb dielèctric magnetoelèctric necessàriament tindrem magnetocapacitància $C(H)$, el fet d'observar magnetocapacitància no implica que el nostre dielèctric sigui magnetoelèctric.⁵⁶ Per exemple, en el cas d'un dielèctric heterogeni format pels grans cristal·lins i les seves fronteres, el circuit equivalent que descriu correctament el sistema també té dues contribucions i consta de dos condensadors en sèrie, cada un

dels quals té una resistència en paral·lel, de tal manera que la seva capacitat equivalent depèn d'aquestes dues resistències. Així, si els grans o les seves fronteres presenten magnetoresistència, automàticament observarem un efecte magnetocapacitiu.

Amb la finalitat d'excloure aquests efectes en les nostres mesures d' $\epsilon'(T)$ i $\epsilon'(H)$, hem tingut la precaució de mesurar la resistivitat de les mostres pel mètode de 4 puntes amb un PPMS i també hem comprovat que no són magnetoresistives. A partir de la dependència en temperatura de la resistivitat (vegeu la figura II.3.31) s'ha obtingut un valor extrapolat de $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ a 100 K,⁵⁷ que és prou elevat per poder considerar que el nostre sistema és purament capacitiu i està d'acord amb les factors de dissipació petits que s'han obtingut (figura II.3.30b).

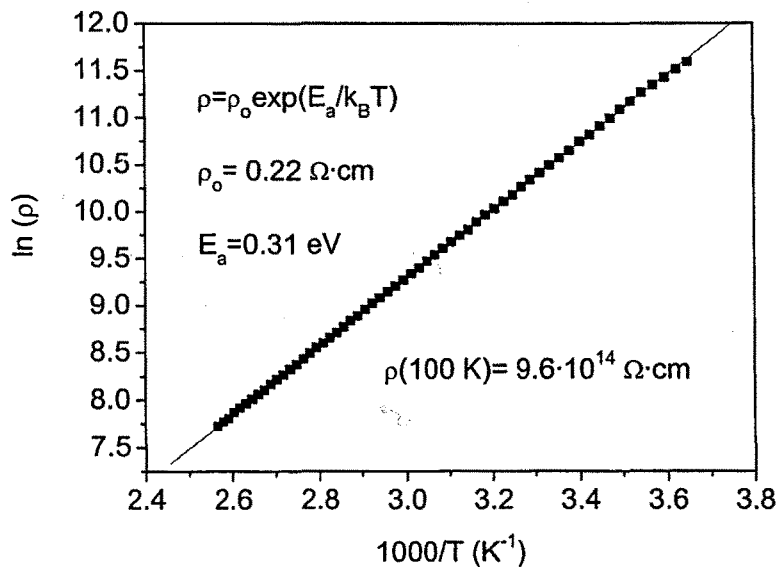


Figura II.3.31. Mesura de la resistivitat, ρ , d'una pastilla d' ϵ -Fe₂O₃ similar a la utilitzada en les mesures de permitivitat dielèctrica.

Finalment, un fet que dona consistència als nostres resultats és que les mesures d' $\epsilon'(T)$ s'han repetit utilitzant dos muntatges experimentals completament diferents. En el muntatge experimental de la primera sèrie de mesures (fetes a Barcelona) es va col·locar una pastilla d' ϵ -Fe₂O₃ entre dues plaques de circuit amb un elèctrode imprès de les quals sortien les connexions cap a un mesurador d'impedàncies. Aquestes plaques quedaven atrapades entre dos blocs de coure subjectats per un serjant. Dels blocs de coure sortien dits freds que se submergien en nitrogen líquid per refredar el sistema i hi havia un forat en un bloc per situar-hi una resistència de Pt que permetia monitorar la temperatura

del conjunt (vegeu la figura II.3.32). En canvi en les mesures fetes a Caen (vegeu l'article H), els elèctrodes consistien en pintura de plata i la mostra estava inserida en un PPMS. A la figura II.3.33 es mostra la corba $\epsilon'(T)$ mesurada a Barcelona i es pot veure que l'increment de permitivitat es dona en el mateix interval de temperatures que en la figura 3 de l'article H, tot i que l'efecte és de només un 5% a causa que en el primer muntatge experimental hi havia una capacitat paràsita molt més important.

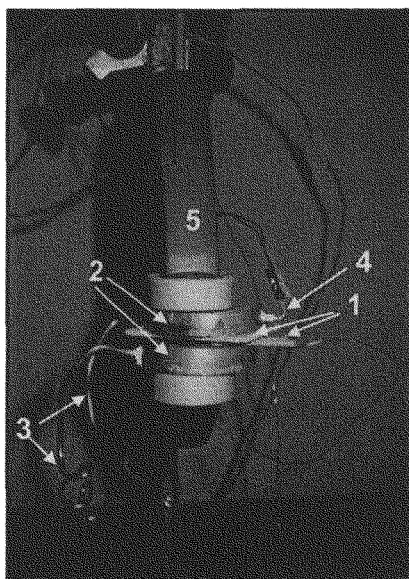


Figura II.3.32. Fotografia del muntatge experimental de les primeres mesures de $\epsilon'(T)$ realitzades a Barcelona, amb 1: elèctrodes; 2: blocs de Cu; 3: dits freds; 4: resistència de Pt ; 5: serjant.

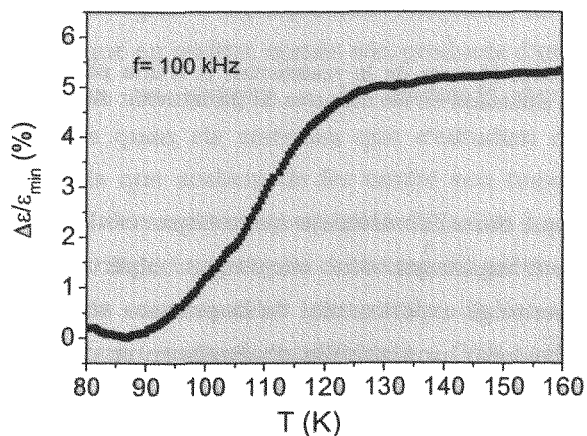


Figura II.3.33 Mesura de la variació relativa de la permitivitat dielèctrica de l' ϵ - Fe_2O_3 en funció de la temperatura utilitzant el muntatge experimental de Barcelona.

Fins ara només hem parlat de l'acoblament magnetoelèctric com a propietat intrínseca però hi ha altres mecanismes indirectes que també poden donar lloc a una resposta magnetoelèctrica. Per exemple, en un sistema que sigui piezoelèctric i piezomagnètic al mateix temps, la combinació de l'efecte piezoelèctric directe i piezomagnètic invers i *viceversa* donarien lloc a una resposta magnetoelèctrica lineal "transmesa" per la deformació mecànica.

De fet, és molt probable que aquest mecanisme es doni en l' ϵ -Fe₂O₃, perquè és conegut que el GaFeO₃ és piezomagnètic i piezoelèctric,⁵⁸ a més de magnetoelèctric. El fet que aquestes dues fases tinguin el grup puntual de simetria $m'm2'$ fa que la seva matriu de coeficients magnetoelèctrics només contingui dos elements no nuls que estan fora de la diagonal:⁵⁹

$$Q_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & Q_{yz} \\ 0 & Q_{zy} & 0 \end{pmatrix}$$

Però, d'altra banda, mesures de l'efecte magnetoelèctric en monocristalls de GaFeO₃ van detectar elements no nuls a les diagonals d'aquest tensor,⁶⁰ Aquest fet només pot ser degut a la combinació de piezoelectricitat i de piezomagnetisme o si considerem efectes no lineals d'electrostricció i magnetostricció. Posteriorment, però, es va posar de manifest que la contribució principal a l'efecte és purament magnetoelèctrica.⁴⁸ Tot i que es pot esperar que les propietats de l' ϵ -Fe₂O₃ siguin molt similars, no podem oblidar que entre aquestes dues fases hi ha importants diferències com ara que l' ϵ -Fe₂O₃ presenta una transició de segon ordre a baixa temperatura i ja hem vist que hi ha importants diferències entre el magnetisme de l' ϵ -Fe₂O₃ i el del AlFeO₃, que és una fase isomorfa al GaFeO₃.

Darrers resultats i qüestions obertes

Com a darrera mostra de l'interès i la riquesa del sistema ϵ -Fe₂O₃, a continuació presentem mesures preliminars de les seves propietats dielèctriques i magnetoelèctriques entre 160 i 300 K realitzades amb el mateix muntatge experimental que en l'article H (vegeu la figura II.3.34). En la corba mesurada sense camp s'observen anomalies en $\epsilon'(T)$ a 208 i 253 K que recorden, sobretot aquesta última, allò que s'acostuma a observar en les transicions

ferroelèctriques. El més interessant, però, és veure que la corba es modifica considerablement si es mesura amb un camp magnètic aplicat de 60 kOe: l'anomalia de 253 K es desplaça cap a temperatures més elevades i, el que és més important encara, $\epsilon'(T)$ augmenta considerablement, especialment a les temperatures en què es donen les anomalies, la qual cosa suggereix l'existència d'un efecte magnetoelèctric "gegant".

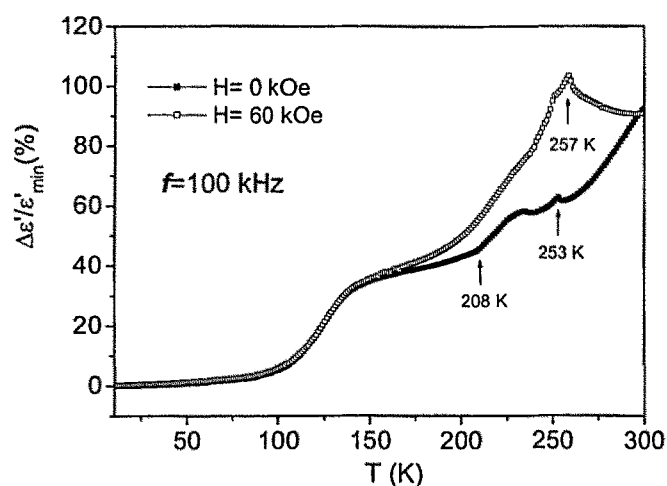


Figura II.3.34. Variació relativa de la permitivitat dielèctrica de l' ϵ -Fe₂O₃ entre 10 i 300K amb i sense camp magnètic aplicat.

A més, si es fan mesures de $\epsilon'(H)$ amb la mostra desimantada a la temperatura on aquest efecte és màxim (~260 K) s'obté una corba que és molt similar a les mesures d'imantació inicial en funció del camp $M(H)$:

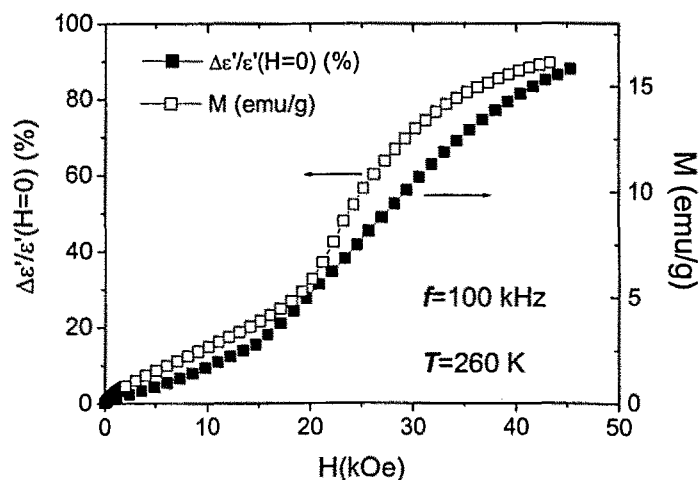


Figura II.3.35. Variació relativa de la permitivitat dielèctrica de l' ϵ -Fe₂O₃ en funció del camp aplicat a 260 K, comparada amb la corba d'imantació a aquesta mateixa temperatura.

Cal insistir que aquests resultats són del tot preliminars i si tenim en compte el que en aquest capítol s'ha dit sobre les mesures dielèctriques cal prendre'ls amb molta cautela mentre no s'hagin pogut fer més mesures amb la finalitat de confirmar-los, especialment perquè les mesures de DRX i DN no han mostrat cap mena de canvi estructural o magnètic en els intervals de temperatures on es donen aquests efectes. Tanmateix, són un bon exemple de l'interès de seguir investigant la física de l' ϵ -Fe₂O₃.

Bibliografia i notes del Capítol II.3

- ¹ P. Ayyub, M. Multani, M. Barma, V. R. Palkar, R. Vijayaraghavan. "Size-induced structural phase transitions and hyperfine properties of microcrystalline Fe₂O₃". *J. Phys.C: Solid State Phys.* **21** (1988) 2229-45. Cal notar, però, que les mides crítiques per sota de les quals s'estabilitza la γ -Fe₂O₃ i les temperatures de transformació a α -Fe₂O₃ depenen molt del tipus de síntesi i és impossible fer una generalització d'aquesta tendència.
- ² C. Chanéac, E. Tronc, J. P. Jolivet, "Thermal behaviour of spinel iron oxide-silica composites *Nanostruct. Mater.* **6** (1995) 715-18.
- ³ H. Forrestier, G. C. Guilot-Guillain. "Une nouvelle variété ferromagnétique de sesquioxide de fer" *C. R. Acad. Sci. (Paris)* **199** (1934) 720-23.
- ⁴ A la introducció de l'article F es pot trobar una descripció més detallada dels sistemes en què s'ha obtingut ϵ -Fe₂O₃ i les referències corresponents.
- ⁵ C. Chanéac, E. Tronc, J. P. Jolivet. "Magnetic iron oxide-silica nanocomposites. Synthesis and characterisation" *J. Mater. Chem.* **6** (1996) 1905-11; J. L. Dormann, N. Viart, J. L. Rehspringer, A. Ezzir, D. Niznansky "Magnetic properties of Fe₂O₃ particles prepared by sol-gel method" *Hyperfine Interact.* **112** (1998) 89-92; S. Ponce-Castaneda, J. R. Martínex, F. Ruiz, S. Palomares-Sanchez, O. Domínguez. "Synthesis of Fe₂O₃ Species Embedded in a Silica Xerogel Matrix: A Comparative Study" *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **25** (2002) 29-36
- ⁶ E. Tronc, J. P. Jolivet, C. Chanéac, J. P. Jolivet. "Structural and Magnetic Characterization of ϵ -Fe₂O₃". *J. Solid State Chem.* **139** (1998) 93-104.

- 7 Aquests precursors ja havien estat utilitzats prèviament i havien donat lloc a composts amb presència d' ϵ -Fe₂O₃: C. Saviil, M. Popovici, C. Enache, J. Subrt, D. Niznansky, S. Bakardzieva, C. Caizer, I. Hrianca. "Fe₂O₃-SiO₂ composites obtained by sol-gel synthesis" *Solid State Ionics* **151** (2002) 219-27.
- 8 L'espectre Mössbauer de l' ϵ -Fe₂O₃ és la superposició de quatre sextets, cada un dels quals correspon a un dels entorns de Fe presents en aquesta fase. Com que dos d'aquests entorns són molt similars, el que veiem és un espectre amb 3 sextets força diferenciats, un dels quals té una àrea que és el doble de la dels dos restants.
- 9 J. Majzlan, K. -D. Grevel, A. Navrotsky, B. F. Woodfield. "Thermodynamics of iron oxides II. Enthalpies of formation and relative stabilities of goethite (α -FeOOH), lepidocrite (γ -FeOOH) and maghemite (γ -Fe₂O₃)". *Am. Miner.* **88** (2003) 855-59.
- 10 J. Majzlan, A. Navrotsky, U. Schwertmann. "Thermodynamics of iron oxides: Part III. Enthalpies of formation and stability of ferrihydrite (\sim Fe(OH)₃), schwertmannite (\sim FeO(OH)_{3/4}(SO₄)_{1/8}) and ϵ -Fe₂O₃". *Geochim. Cosmochim. Acta* **68** (2004) 1049-59.
- 11 J. Majzlan, R. Stevens, A. Navrotsky, B. F. Woodfield. "Thermodynamics of iron oxides I. Standard entropy and heat capacity of goethite (α -FeOOH), lepidocrite (γ -FeOOH) and maghemite (γ -Fe₂O₃)". *Am. Miner.* **88** (2003) 846-54.
- 12 S. Palkar, P. Ayyub, S. Chattopadhyay, M. Multani. "Size-induced structural transitions in the Cu-O and Ce-O systems". *Phys. Rev. B* **53** (1996) 2167-70; S. D. Park, Y. H. Cho, W. W. Kim, S.-J. Kim. "Understanding of Homogeneous Spontaneous precipitation of Monodispersed TiO₂ ultrafine powders with the Rutile Phase around Room Temperature" *J. Solid Stat. Chem.* **146** (1999) 230-38;
- 13 S. H. Tolbert, A. P. Alivisatos. "Size Dependence of a First Order Solid-Solid Phase Transition: The Wurtzite to Rock Salt Transformation in CdSe Nanocrystals". *Science* **265** (1994) 373-76.
- 14 H. He, G. T. Fei, P. Cui, K. Zheng, L. M. Liang, Y. Li, L. D. Zhang. "Relation between size and phase structure of gallium: Differential scanning calorimetry experiments" *Phys. Rev. B* **72** (2005) 073310; P. Taneja, R. Banerjee, P. Ayyub, G. K. Dey. "Observation of hexagonal (4H) phase in nanocrystalline silver" *Phys. Rev. B* **64** (2001) 033405; M. Gich,

- E. A. Shafranovsky, A. Roig, A. Ślawska-Waniewska, K. Racka, Ll. Casas, E. Molins, Yu. I. Petrov, M. F. Thomas. "Aerosol nanoparticles in the Fe_{1-x}Cr_x system: Room-temperature stabilization of the σ phase and $\sigma \rightarrow \alpha$ phase transformation" *J. Appl. Phys.* **98** (2005) 024303.
- ¹⁵ J.-M. Ha, J. H. Wolf, M. A. Hillmyer, M. D. Ward. "Polymorph selectivity under Nanoscopic Confinement". *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 3382-83.
- ¹⁶ Q. Jiang, Z. P. Chen. "Thermodynamic phase stabilities of nanocarbon". *Carbon* **44** (2006) 79-83.
- ¹⁷ X. Chen, T. Liu, M. C. Thurnauer, R. Csencsits, T. Rajh. "Fe₂O₃ Nanoparticle Structures Investigated by XANES, Surface Modifications and Model Calculations". *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 8539-46.
- ¹⁸ A. Corrias, G. Ennas, G. Mountjoy, G. Paschina. "An X-ray absorption spectroscopy study of the K edge in the nanosized maghemite and in Fe₂O₃-SiO₂ nanocomposites". *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** (2000) 1045-50.
- ¹⁹ Recordem que si les nanopartícules de γ -Fe₂O₃ no estan confinades en una matriu, cap a 400 °C es transformen en α -Fe₂O₃.
- ²⁰ Entre les contribucions més significatives anteriors a 2004 podríem citar els treballs de Tronc *et al.*,⁶ que inclou un estudi d'espectroscòpia Mössbauer a baixa temperatura, i el de Dézsi i Coey,²¹ amb mesures Mössbauer, de susceptibilitat magnètica a alta temperatura i on es determina la T_c de l' ϵ -Fe₂O₃ és d'uns 500 K, cosa que hem confirmat en els nostres treballs F i G.
- ²¹ I. Dézsi, J. M. D. Coey. "Magnetic and Thermal properties of ϵ -Fe₂O₃" *Phys. Status Solidi* **15** (1973) 681-85.
- ²² J. Jin, S. Ohkoshi and K. Hashimoto. "Giant Coercive Field of Nanometer-Sized Iron Oxide ", *Adv. Mater.* **16**, (2004) 48.
- ²³ M. Kurmoo, J. -L. Rehspringer, A. Hutlova, C. D'Orleans, S. Vilminot, C. Estournès and D. Nižňanský. "Formation of ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles from Yttrium Iron Garnet in a Silica Matrix: An Unusually Hard Magnet with Morin-Like Transition Below 150 K". *Chem. Mater.* **17** (2005) 1106-1114.
- ²⁴ A. Pinto. "Magnetization and Anisotropy in Gallium Iron Oxide". *J. Appl. Phys.* **37** (1966) 4732-4736.
- ²⁵ Una expressió general per al camp coercitiu en nanopartícules monodomini que inclou els efectes del superparamagnetisme i el camp

desimantador és: $H_c = \alpha \left(\frac{2K}{\mu_0 M_s} \right) \left(1 - \left(\frac{\eta k_B T}{KV} \right) \right) - \beta M_s$, on V és el volum i η, β

són constants. En el nostre cas, però, no hi ha superparamagnetisme i les partícules dispersades en la matriu de SiO₂ són no interaccionants.

- 26 Malauradament, aquest pic espuri apareixia a l'angle 2θ en què s'esperaria la reflexió dels plans (010) però que en el grup espacial $Pna2_1$ està extingida. Semblava, per tant, un canvi clar de simetria cristal·lina a una fase monoclinical
- 27 Tot i que les mostres contenen aproximadament un 8% d' α -Fe₂O₃, i s'ha considerat aquesta fase per fer els afinaments, la R de Bragg que es dona es refereix a la fase ϵ -Fe₂O₃.
- 28 La distorsió ξ dels poliedres de coordinació es calcula a partir del nombre de coordinació n , les distàncies de d'enllaç d_i i la seva mitjana $\langle d \rangle$ a través de l'expressió $\xi = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left[\frac{d_i - \langle d \rangle}{\langle d \rangle} \right]^2$. El càlcul de la valència es fa a partir de la suma de les valències s_i dels enllaços a primers veïns obtinguts amb la fórmula de Zachariasen $s_i = \exp \left[\frac{d_0 - d_i}{B_0} \right]$ on en el cas d'enllaços entre ions Fe³⁺ i O²⁻ tenim $d_0 = 1.759 \text{ \AA}$, $B_0 = 0.370 \text{ \AA}$.
- 29 F. Bourrée, J. L. Badour, E. Elabraoui, J. Musso, C. Laurent, A. Rousset. "Crystal and magnetic structure of piezoelectric, ferrimagnetic and magnetoelectric aluminium iron oxide FeAlO₃ from neutron powder diffraction". *Acta Cryst. B* **52** (1996) 217-222.
- 30 $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \right)$
- 31 L'existència d'aquestes subxarxes també es manifesta en els cicles d'histeresi de la fase AT (per exemple, en el de la figura 9 de l'article F) en què s'observa un esglaió en la imantació en arribar a la remanència que, en canvi, no s'observa en els cicles de la fase BT.
- 32 Una bona ressenya sobre l'efecte magnetoelèctric és: M. Fiebig. "Revival of the magnetoelectric effect". *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** (2005) R123-R152.
- 33 T. H. O'Dell, *Electrodynamics of magnetoelectric media*. North-Holland, Amsterdam, 1970.

- ³⁴ El tensor que expressa aquesta propietat és el mateix en l'efecte directe i en el recíproc perquè hem suposat que l'energia lliure depèn dels camps

$$F(\vec{E}, \vec{H}) = F_0 - P_i' E_i - M_i' H_i - \frac{1}{2} \epsilon_0 \chi_{ij}^e E_i E_j - \frac{1}{2} \chi_{ij}^m H_i H_j - Q_{ij} E_i H_j - \dots$$

la polarització i la imantació són $P_i(\vec{E}, \vec{H}) = -\frac{\partial F}{\partial E_i}$; $M_i(\vec{E}, \vec{H}) = -\frac{\partial F}{\partial H_i}$

- ³⁵ La propietat descoberta per Joule s'anomena magnetostricció i relaciona la imantació (tensor de rang 1) amb la deformació (tensor de rang 2) a través d'un acoblament no lineal. Per tant, s'expressa a través d'un tensor de rang 4: $x_{ij} = N_{ijkl} M_k M_l$. L'acoblament lineal entre imantació i deformació, $M_i = Q_{ijk} x_{jk}$, s'anomena piezomagnetisme i es va descobrir molt més tard perquè en la majoria de materials sol ser molt menys important que la magnetostricció.

- ³⁶ La piroelectricitat p_i és una propietat vectorial que relaciona canvis de polarització ΔP_i amb canvis en la seva temperatura: $\Delta P_i = p_i \Delta T$.

- ³⁷ J. Curie, P. Curie. "Développement, par pression, de l'électricité polaire dans les cristaux hémidièdres à faces inclinées". *C. R. Acad. Sci. Paris* **91** (1880) 294-5. Aquesta propietat, que relaciona la tensió X_{kl} amb l'aparició d'una polarització P_j , és la piezoelectricitat i s'expressa amb un tensor de rang 3: $P_j = d_{jkl} X_{kl}$.

- ³⁸ P. Curie. "Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique" *J. Physique* **3** (1894) 393.

- ³⁹ V. J. Folen, G. T. Rado, E. W. Stalder. "Anisotropy of the magnetoelectric effect in Cr₂O₃". *Phys. Rev. Lett.* **6** (1961) 607-8; G. T. Rado, V. J. Folen. "Observation of the magnetically induced magnetoelectric effect and evidence for antiferromagnetic domains". *Phys. Rev. Lett.* **6** (1961) 310-11.

- ⁴⁰ El principi de Neumann diu: "la simetria de qualsevol propietat física d'un cristall ha d'incloure els elements de simetria del grup puntual del cristall". Matemàticament, això vol dir que per a cada operació de simetria el tensor $T_{ijk\dots}$ amb què s'expressa una propietat física ha de ser

invariant: $T'_{ijk\dots} = a_{il} a_{jm} a_{kn} \dots T_{lmn\dots} = T_{ijk\dots}$, on $a_{il}, a_{jm}, a_{kn} \dots$ són els

coeficients de la matriu a de cosinus directors que expressa una operació de simetria del grup puntual del cristall.

- ⁴¹ Amb aquestes restriccions l'efecte magnetoelectric només és permès en 58 dels 90 grups puntuals magnètics.
- ⁴² En general, un tensor polar $T_{ijk\dots}$ és aquell que es transforma segons $T'_{ijk\dots} = a_{il}a_{jm}a_{kn}\dots T_{lmn}$ on $T'_{ijk\dots}$ són les components del tensor en un nou sistema d'eixos de coordenades i $a_{il}, a_{jm}, a_{kn}\dots$ són els cosinus directors que relacionen l'antic sistema i el nou. En canvi, un tensor axial és aquell que canvia de signe quan canvia la quiralitat del sistema d'eixos, de manera que es transforma $T'_{ijk\dots} = |a|a_{il}a_{jm}a_{kn}\dots T_{lmn}$, on $|a|$ és el determinant de la matriu de cosinus directors, que val -1 si amb la transformació canvia la quiralitat dels eixos de coordenades.
- ⁴³ En les transformacions de variables magnètiques com ara M_i cal considerar els grups puntuals magnètics en els quals és possible la inversió temporal, fet que introdueix un signe negatiu a la transformació. Per tant, són possibles dos canvis de signe: un d'ells introduït per $|a|$ i l'altre per la inversió temporal.
- ⁴⁴ W. F. Brown Jr., R. M. Hornreich, S. Shtrikman. "Upper bound on the magnetoelectric susceptibility". *Phys. Rev.* **168** (1968) 574-77.
- ⁴⁵ Un material és considera multiferroic quan presenta en una mateixa fase almenys dues de les propietats ferroiques primàries que inclouen el ferromagnetisme, la ferroelectricitat i la ferroelasticitat.
- ⁴⁶ W. Prellier, M. P. Singh, P. Murugavel. "The single-phase multiferroic oxides: from bulk to thin film" *J. Phys.: Cond. Matter* **17** (2005) R803-R832.
- ⁴⁷ G. T. Rado. "Observation and possible mechanisms of magnetoelectric effects in a ferromagnet". *Phys. Rev. Lett.* **13** (1964) 335-37.
- ⁴⁸ Yu. F. Popov, A. M. Kadomsteva, G. P. Vorob'ev, V. A. Timofeeva, D. M. Ustinin. "Magnetoelectric effect and toroidal ordering in Ga_{2-x}Fe_xO₃" *J. Exp. Theor. Phys.* **87** (1998) 146-51.
- ⁴⁹ A. M. Kadomsteva, Yu. F. Popov, G. P. Vorob'ev, K. I. Kamilov, A. P. Pytakov, V. Yu. Ivanov, A. A. Mukhin, A. M. Balbashov. "Specificity of

- Magnetolectric Effects in a New GdMnO₃ Magnetic Ferroelectric" *JETP Lett.* **81** (2005) 19-23.
- ⁵⁰ Y. Ogawa, Y. Kaneko, J. P. He, X. Z. Yu, T. Arima, Y. Tokura. "Magnetization-Induced Second Harmonic Generation in a Polar Ferromagnet". *Phys. Rev. Lett.* **92** (2004) 047401.
- ⁵¹ J. H. Jung, M. Matsubara, T. Arima, J. P. He, Y. Kaneko, Y. Tokura. "Optical Magnetolectric Effect in the Polar GaFeO₃ Ferrimagnet" *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 037403.
- ⁵² Vegeu les referències 16 i 17 de l'article H i per a una discussió més general del fenomen: A. B. Harris, G. Lawes. "Ferroelectricity in incommensurate magnets" ArXiv:cond-mat/0508617, que es publicarà a *The handbook of Magnetism and Magnetic Materials*. Ed. H. Kronmuller i S. Parkin, Wiley 2006.
- ⁵³ G. A. Smolenskii, I. E. Chupis. "Seignetomagnetics" *Sov. Phys. Usp.* **25** (1982) 475
- ⁵⁴ K. S. Cole, R. H. Cole. "Dispersion and absorption in dielectrics" *J. Chem. Phys.* **9** (1941) 341-51.
- ⁵⁵ P. Lunkenheimer, V. Bobnar, A. V. Pronin, A. I. Ritus, A. A. Volkov, A. Loidl. "Origin of apparent colossal dielectric constants" *Phys. Rev. B* **66** (2002) 052105; N. Biškup, A. de Andrés, J. L. Martinez, C. Perca. "Origin of the colossal dielectric response of Pr_{0.6}Ca_{0.4}MnO₃". *Phys. Rev. B* **72** (2005) 024115.
- ⁵⁶ G. Catalan. "Magnetodielectric effect without multiferroic coupling" ArXiv:cond-mat/0510313. *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) en premsa.
- ⁵⁷ De fet, cap als 270 K la resistivitat era tan gran que es va arribar al límit de potència de l'aparell de mesura (PPMS de Quantum Design) i ja no es va poder mesurar a temperatures inferiors.
- ⁵⁸ J. P. Remeika. "GaFeO₃: A Ferromagnetic-Piezoelectric Compound". *J. Appl. Phys.* **31** (1960) 263S-264S.
- ⁵⁹ R. E. Newnham. *Properties of materials*. Oxford University Press, New York 2005. pp. 138-140.
- ⁶⁰ C. Uemura, K. Hoshikawa. "Magnetolectric phenomena in GaFeO₃ single crystals" *Acta. Cryst. A* **28** (1972) S238.

Articles relacionats amb el capítol II.3

Article F

Títol: Optimized Synthesis of the Elusive ϵ -Fe₂O₃ Phase via Sol-Gel Chemistry

Autors: M. Popovici, M. Gich, D. Nižňanský, A. Roig, C. Savii, Ll. Casas, E. Molins, K. Zaveta, C. Enache, J. Sort, S. Suriñach, S. De Brion, G. Chouteau, J. Nogués.

Publicació: Chemistry of Materials 16 (2004) 5542-5548.

(Presentat a la Comissió de Doctorat)

Optimized Synthesis of the Elusive ϵ -Fe₂O₃ Phase via Sol–Gel Chemistry

Mihaela Popovici,[†] Martí Gich,^{*,‡} Daniel Nižňanský,[§] Anna Roig,[‡] Cecilia Savii,[†] Lluís Casas,[‡] Elies Molins,[‡] Karel Zaveta,^{||} Corina Enache,[†] Jordi Sort,[†] Sophie de Brion,[#] Gerard Chouteau,[#] and Josep Nogués⁺

Institute of Chemistry Timisoara of Romanian Academy, 24 Mihai Viteazul Blvd., RO-300223 Timisoara, Romania, Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC), Esfera UAB, 08193 Bellaterra, Catalunya, Spain, Institute of Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of Czech Republic, 250 68, Rež near Prague, Czech Republic, Joint Laboratory for Mössbauer Spectroscopy, Faculty of Mathematics and Physics, Charles University, V Holesovickach 2, 180 00 Prague 8, Czech Republic, SPINTEC (URA 2512 CNRS/CEA), CEA/Grenoble, 17 Av. Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9, France, Grenoble High Magnetic Field Laboratory, CNRS B.P. 166, Grenoble 38042 Cedex 9, France, and Institutió Catalana de Recerca i Estudis Avançats (ICREA) and Departament de Física, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Catalunya, Spain

Received August 17, 2004

ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles embedded in a SiO₂ matrix have been synthesized by sol–gel chemistry and high temperature heat treatments. Virtually pure ϵ -Fe₂O₃ (in excess of 93%) is obtained, although a two-phase mixture, ϵ -Fe₂O₃ + α -Fe₂O₃, is observed for Fe₂O₃/SiO₂ ratios greater than 37 wt %. The ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles are stable up to ~1600 K. Optimized ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles are ferrimagnetic, with a Curie temperature $T_C \approx 510$ K, and remarkably high values of room-temperature coercivity, $H_C = 20$ kOe.

1. Introduction

Iron(III) oxides are among the most common iron compounds found in nature, and they are readily synthesized. Hematite, α -Fe₂O₃, is the most stable of the iron oxides in ambient conditions. However, there are a number of polymorphs of the iron(III) oxide system: α -Fe₂O₃ (hematite); γ -Fe₂O₃ (maghemite); ϵ -Fe₂O₃; β -Fe₂O₃; and amorphous Fe₂O₃.^{1,2} Because of its technological applications in magnetic recording, γ -Fe₂O₃ is perhaps the most extensively studied polymorph,³ and ϵ -Fe₂O₃ is a rare polymorph that is difficult to synthesize as a single-phase sample. This phase is particularly interesting because, in fine particle form, it exhibits very large coercive field values.⁴ Natural occurrences of ϵ -Fe₂O₃ have been reported in some plants, as biogenic nanoparticles⁵ and as thermal decomposition products of almandine garnets^{6,7} and iron-rich clays.⁸ A number of different techniques have been

proposed to synthesize ϵ -Fe₂O₃. Pioneering works were based on thermal decompositions in air of Fe precursors,⁹ or on the oxidation of Fe-containing species promoted by fast energy deposition techniques. In the thermal decomposition experiments, Fe₂O₃ mixed oxides,⁹ basic ferric salts,^{10,11} and other precipitates,¹² obtained from ferric iron salts in basic solutions, were thermally treated. Concerning high-energy deposition syntheses, techniques such as electric discharge,¹³ gamma irradiation,¹⁴ or laser-assisted pyrolysis¹⁵ were used to oxidize vaporized Fe, Fe(II) formate, and an Fe(CO)₅-N₂O gas mixture, respectively. More recently, the sol–gel approach has opened new scenarios for the synthesis of the ϵ -Fe₂O₃ polymorph.^{16–18} Silicon alkox-

(6) Barcova, K.; Mashlan, M.; Zboril, R.; Martinec, P.; Kula, P. *Czech. J. Phys.* 2001, 51, 749.

(7) Barcova, K.; Mashlan, M.; Martinec, P. *Hyperfine Interact.* 2002, 139, 463.

(8) Van Wouterghem, J.; Mørup, S.; Villadsen, J.; Koch, C. J. H. J. *Mater. Sci.* 1987, 22, 438.

(9) Forrestier, H.; Guiot-Guillain, G. C. C. R. *Acad. Sci. (Paris)* 1934, 199, 720.

(10) Walter-Levy, L.; Quemeneur, M. E. C. R. *Acad. Sci. (Paris)* 1963, 257, 3410.

(11) Kato, A.; Matuya, S. *Denki Kagaku* 1977, 45, 285.

(12) Trautmann, J.-M.; Forestier, H. C. R. *Acad. Sci. (Paris)* 1965, 261, 4423.

(13) Schrader, R.; Buttner, G. Z. *Anorg. Allg. Chem.* 1963, 320, 220.

(14) Doroshenko V. N.; Kaurkovskaya, V. N.; Yakubenko, E. P.; Pobokin, D. I.; Entinon, I. R.; Ogenko, V. M. *High Energy Chem.* 2002, 36, 157.

(15) Martelli, S.; Mancini, A.; Giorgi, R.; Alexandrescu, R.; Cojocaru, S.; Crunteanu, A.; Voicu, I.; Balu, M.; Morjan, I. *Appl. Surf. Sci.* 2000, 154–155, 353.

(16) Viart, N. Thesis, University Strasbourg, 1996.

(17) Chanéac, C.; Tronc E.; Jolivet, J. P. *Nanostruct. Mater.* 1995, 6, 715.

(18) Dormann, J. L.; Viart N.; Rehspringer, J. L.; Ezzir, A.; Nižňanský, D. *Hyperfine Interact.* 1998, 112, 89.

* Corresponding author. E-mail: mgich@icmab.es.

[†] Institute of Chemistry Timisoara of Romanian Academy.

[‡] Institut de Ciència de Materials de Barcelona, Esfera UAB.

[§] Academy of Sciences of Czech Republic.

^{||} Charles University.

⁺ SPINTEC.

[#] Grenoble High Magnetic Field Laboratory, CNRS.

⁺ Institutió Catalana de Recerca i Estudis Avançats (ICREA) and Departament de Física, Universitat Autònoma de Barcelona.

(1) Cornel, R. M.; Schwertmann, U. *The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions Occurrence and Uses*; VCH: Weinheim, 1996.

(2) Zboril, R.; Mashlan, M.; Petridis, D. *Chem. Mater.* 2002, 14, 969.

(3) Dorman, J. L.; Fiorani, D.; Tronc, E. *Adv. Phys. Chem.* 1997, 98, 283.

(4) Jin, J.; Ohkoshi, S.; Hashimoto, K. *Adv. Mater.* 2004, 16, 48.

(5) McClean, R. G.; Schofield, M. A.; Kean, W. F.; Sommer, C. V.; Robertson, D. P.; Toth, D.; Gajdardziska-Josifovska, M. *Eur. J. Mineral.* 2001, 13, 1235.

ides with Fe nitrate precursors are an effective way to synthesize ϵ -Fe₂O₃, but typically they yield mixtures of ϵ -Fe₂O₃ plus α -Fe₂O₃ and/or γ -Fe₂O₃. Although some of the classical works in ϵ -Fe₂O₃ reported single-phase material,^{9,12,19} subsequent studies indicated that yields of greater than 70% ϵ -Fe₂O₃ are difficult to obtain.² Nevertheless, it has been recently reported that the addition of Ba²⁺ or Sr²⁺ ions in the synthesis appears to stabilize the ϵ -Fe₂O₃ phase.⁴ The formation of ϵ -Fe₂O₃ is very sensitive to synthesis conditions, for example, oxidizing power of the atmosphere (oxygen, air), duration of the oxidation, or the presence of hydroxyl groups (excess water, high hydrolysis ratio). Interestingly, most studies cited herein seem to indicate that ϵ -Fe₂O₃ can only be synthesized in nanoparticle form, which suggests that surface effects may play an important role in the formation of this phase.

Reported properties of ϵ -Fe₂O₃ are controversial, in part, because it is difficult to synthesize pure ϵ -Fe₂O₃. For example, the crystal structure of ϵ -Fe₂O₃ has been reported as deformed rhombohedral,⁹ monoclinic,¹³ and orthorhombic.¹⁸ This latter structure, which can be considered as an intermediate structure between rhombohedral α -Fe₂O₃ and cubic γ -Fe₂O₃, appears to be the most probable.²⁰ Another source of controversy is the route by which ϵ -Fe₂O₃ forms; both γ -Fe₂O₃ \rightarrow ϵ -Fe₂O₃ and β -FeO(OH) \rightarrow ϵ -Fe₂O₃ have been suggested.^{21–23} In unconfined samples, a wide range of temperatures, \sim 700 K¹⁵ to \sim 1300 K,⁹ have been reported for the transformation ϵ -Fe₂O₃ \rightarrow α -Fe₂O₃; however, ϵ -Fe₂O₃ is reported to be stable up to \sim 1700 K when confined in the pores of a silica matrix.¹⁷

The magnetic properties of this material are far from being well understood. Ordered ϵ -Fe₂O₃ is ferrimagnetic with a Curie temperature of about $T_C = 490$ K,^{12,13} but disordered ϵ -Fe₂O₃ has been reported to be antiferromagnetic with $T_N = 490$ K.²⁴ The material has been long known to exhibit rather large magnetic anisotropy.²⁴ Moreover, it has been recently shown that coercivities in excess of $H_C = 20$ kOe can be obtained in acicular ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles;⁴ the corresponding value for the widely used hexagonal magnetoplumbite BaFe₁₂O₁₉ is only $H_C = 7.5$ kOe, thus conferring to this material an important potential for technological applications. Consistent with the orthorhombic crystal structure, Mössbauer spectra²⁰ are interpreted as indicating four cation-sites: three octahedral and one tetrahedral.

We present a systematic optimization of the synthesis of ϵ -Fe₂O₃ in a silica matrix by sol-gel chemistry from tetraethoxysilane (TEOS) and iron nitrate precursors. Silica gel pores serve as nanovessels in which the

transformation of iron-nitrate to ϵ -Fe₂O₃ phase takes place. Yields in excess of 93% ϵ -Fe₂O₃ and particle sizes up to 20 nm were achieved. Evidently, the supporting silica matrix stabilizes ϵ -Fe₂O₃ up to $T \approx 1600$ K, at which temperature ϵ -Fe₂O₃ starts to transform to α -Fe₂O₃. Our results confirm that ϵ -Fe₂O₃ is ferrimagnetic ($M_s \approx 25$ emu/g) with a large coercivity, $H_C \approx 20$ kOe, and $T_C \approx 510$ K.

2. Experimental Section

2.1. Synthesis. Sol-gel preparations followed a procedure similar to that described by Savii et al.²⁵ Iron nitrate (Riedel-de Haen, 96%) and tetraethoxysilane (TEOS) (Fluka, 98%) were used as precursors of the ϵ -silica nanocomposite. Targeted compositions ranged from 13 to 43 wt % Fe₂O₃. Hydrolysis and condensation processes occurred in acidic hydroethanolic medium at TEOS:H₂O:EtOH = 1:6:6 mole ratio, reaction pH \approx 0.9. Reactions are self-catalyzed by the nitric acid, which results from the hydrolysis of iron nitrate. Gelation at room temperature took place after 20 days; wet gels were dried at 60–80 °C for 14 h. The dried xerogels were rather hard and had a red-brownish, translucent, glassy appearance. Samples were crushed in an agate mortar, and the resulting powders were subjected to thermal treatments between 300 and 1100 °C in air. This was done in air with 3 h of annealing every 100 °C, and then the samples were slowly cooled to room temperature. Samples are labeled as SX/T (where X represents the nominal weight percentage of Fe₂O₃ and T denotes the temperature of thermal treatment in °C).

2.2. Characterization. Elemental analysis of Fe and Si was performed with an inductively coupled plasma-mass spectroscopy (ICP-MS) system (Perkin-Elmer Optima 3200 RL) and by scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray analysis (EDX) in a JEOL JSM-6300 microscope equipped with an Oxford Instruments LINK ISIS-200 EDX.

Transmission electron microscopy (TEM) observations were carried out using a Philips CM 30 microscope operating at 300 kV and a Hitachi H800MT microscope operating at 200 kV. Before the TEM observations, the samples were crushed and ultrasonically dispersed in ethanol. Drops of the solution were subsequently deposited onto Cu TEM-grids that were coated with a conductive polymer, and the ethanol was allowed to evaporate. Particle size distributions were performed by sampling more than 150 particles from TEM micrographs and fitting data to log-normal distribution functions. Particle sizes are given as the diameter of the distribution maxima.

The formation of the crystalline phases was studied by X-ray diffraction (XRD) in a θ - 2θ Bragg-Brentano geometry using a Siemens D5005 powder diffractometer, with diffracted beam monochromator and Cu K α radiation ($\lambda = 1.5406$ Å). Diffraction patterns were recorded from 10° to 90° with a step size of 0.1° and a scanning rate of 15 s per step. To quantitatively analyze the structural parameters, for example, phase percentages, crystallite sizes, or cell parameters, Rietveld refinements were performed using the MAUD program.²⁶ The orthorhombic (space group $Pna2_1$) structure, described by Tronc et al.,²⁰ and the usual trigonal structure (space group $R-3c$) were adopted for ϵ -Fe₂O₃ and α -Fe₂O₃, respectively. Modeling of the silica glass is based on the assumption that from the X-ray diffraction pattern it is not possible to distinguish if the structure is completely amorphous or nanocrystalline²⁷ SiO₂. This method approximates the SiO₂ amorphous phase as a nanocrystalline solid (cubic structure with space group $P2_13$) in which crystallite size is taken to be of the same order of magnitude as the cell parameters and the disorder is statistically introduced by the microstrain effect.²⁸

(19) Note that because no Mössbauer spectroscopy studies were available in early studies such as in refs 9, 12, the purity of these materials is only assessed from X-ray diffraction. Due to the broad and overlapping peaks of this type of iron(III) oxide polymorphs, the phase percentage as obtained from XRD may have limited accuracy. Actually, in these systems, Mössbauer spectroscopy is perhaps the most accurate tool for phase quantification.

(20) Tronc, E.; Chanéac, C.; Jolivet, J. P. *J. Solid State Chem.* **1998**, *139*, 93.

(21) Zboril, R.; Mashlan, M.; Barcova, K.; Vujtek, K. *Hyperfine Interact.* **2002**, *139*, 597.

(22) Chanéac, C.; Tronc E.; Jolivet, J. P. *J. Mater. Chem.* **1994**, *6*, 1905.

(23) Ponce-Castañeda, S.; Martínez, J. R.; Palomares-Sánchez, S.; Ruiz, F.; Ayala-Valenzuela, O.; Matutes-Aquino, J. A. *J. Sol.-Gel Sci. Technol.* **2003**, *27*, 247.

(24) Dézsi, I.; Coey, J. M. D. *Phys. Status Solidi A* **1973**, *15*, 681.

(25) Savii, C.; Popovici, M.; Enache, C.; Subrt, J.; Niznansky, D.; Bakardzieva, S.; Caizer, C.; Hrianca, I. *Solid State Ionics* **2002**, *151*, 219.

(26) Lutterrotti, L.; Gialanella, S. *Acta Mater.* **1997**, *46*, 101.

(27) Le Bail, A. *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, *183*, 32.

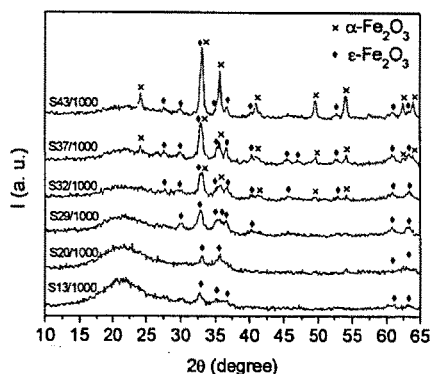


Figure 1. XRD patterns of the SiO_2 - ϵ - Fe_2O_3 composites of different compositions annealed at 1000 K.

Mössbauer spectra (MS) were acquired at room temperature (and for some samples at 80 and 4.2 K) using a conventional Mössbauer spectrometer with a $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ source for which velocity calibration was done using a 25 μm foil of metallic iron, and the Mössbauer parameters are given relative to this standard at room temperature.

Phase stability in the 300–1800 K range was studied by differential thermal analysis (DTA) on a Perkin-Elmer DTA 7 apparatus at several heating rates under an Ar atmosphere.

Magnetic thermogravimetry (MTG) measurements were performed in Ar atmosphere using a Perkin-Elmer TGA-7 instrument upon cooling at a 5 K/min rate from 1000 to 300 K, under an applied field of ~ 25 Oe.

Hysteresis loops were measured at room temperature in fields up to 220 kOe using an extracting magnetometer at the Grenoble High Magnetic Fields Laboratory facility.

3. Results and Discussion

The ICP-MS elemental analysis for Fe and Si quantification performed on a sample of the S29 series was interpreted on the basis of $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ composite samples and revealed no deviations from the nominal composition (29 wt % Fe_2O_3), thereby excluding phenomena such as iron-precursor leaching during synthesis. This result was also confirmed, with reduced resolution, by performing quantitative elemental analyses on several samples by EDX spectroscopy. From these studies, the presence of less than a 5 wt % C and O in excess of the expected amount was established. The excess of oxygen probably originates from adsorbed water (also detected by DTA and MTG experiments) coordinated to hydroxyl groups. This conclusion is supported by ^{57}Fe Mössbauer studies, which detected only ferric iron.

Figure 1 is a set of XRD spectra corresponding to samples with different iron oxide contents, subjected to the same thermal treatment at 1000 °C. All of the patterns exhibit the characteristic silica glass hump centered around $2\theta = 22^\circ$, plus several crystalline peaks. All peaks could be assigned to either α - Fe_2O_3 or ϵ - Fe_2O_3 . As expected, an increase of relative intensity of the crystalline peaks with respect to the amorphous hump is observed as the sample iron content is raised. It is also apparent that ϵ - Fe_2O_3 is the major phase when the total iron oxide percentage is less than 37 wt %, but that α - Fe_2O_3 becomes the dominant phase in samples

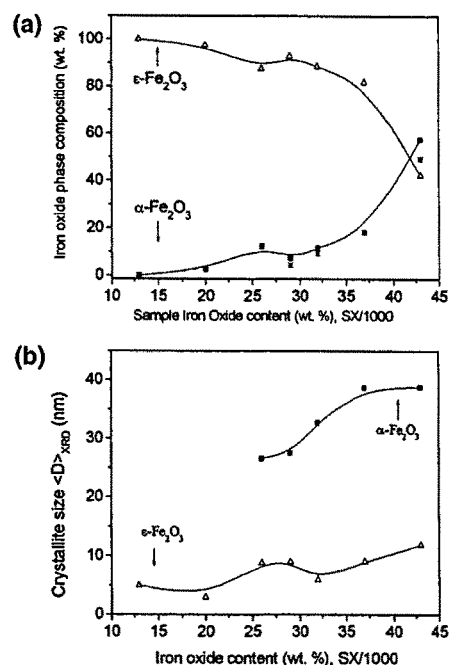


Figure 2. (a) Iron oxide phase composition as a function of the total iron oxide content. The α - Fe_2O_3 (■) and ϵ - Fe_2O_3 (Δ) weight compositions obtained from Rietveld analysis are presented together with α - Fe_2O_3 content given by Mössbauer measurements (*). (b) Dependence of crystallite sizes for α - Fe_2O_3 (■) and ϵ - Fe_2O_3 (Δ) as obtained from Rietveld analysis on the total iron oxide content. The lines are guides to the eye.

with a total iron oxide content greater than 37 wt %. Figure 2a shows the phase percentages obtained from quantitative Rietveld fits. Up to about 30 wt % iron oxide content, the amount of ϵ - Fe_2O_3 remains above 93%, but a slight increase in α - Fe_2O_3 content is detected with increasing Fe content. This trend is drastically altered for iron oxide compositions exceeding 37 wt % in which hematite rapidly becomes the major polymorph.

Figure 2b displays the evolution of ϵ - Fe_2O_3 and α - Fe_2O_3 crystallite sizes versus the iron oxide concentration, as obtained from Rietveld refinement. Because amorphous SiO_2 is the major phase and the concentrations of the nanocrystalline phases (especially hematite) are low, there is a considerable uncertainty associated with the crystallite size determination. That said, the crystallite size, $\langle D \rangle$, is estimated as ~ 10 nm for ϵ - Fe_2O_3 and ~ 25 –40 nm for α - Fe_2O_3 . Both ϵ - Fe_2O_3 and α - Fe_2O_3 crystallite sizes are weakly dependent on the iron oxide concentration.

Mössbauer spectra of some of the samples in the SX/1000 series are shown in Figure 3. Spectra were fitted by assuming the presence of both ϵ - Fe_2O_3 (based on the parameters given by Tronc²⁰) and α - Fe_2O_3 . However, because two of the sites for ϵ - Fe_2O_3 have very similar parameters,²⁰ they have been fitted with only one single sextet. Therefore, the spectra were fitted to a total of three sextets with relative area ratios 1:1:2 corresponding to the four Fe-sites in ϵ - Fe_2O_3 plus an additional sextet for the Fe-site in α - Fe_2O_3 . Table 1 shows the parameters that were used to fit the spectra for sample

(28) Lutterotti, L.; Ceccato, R.; Dal Maschio, R.; Pagani, E. *Mater. Sci. Forum* 1998, 278–281, 87.

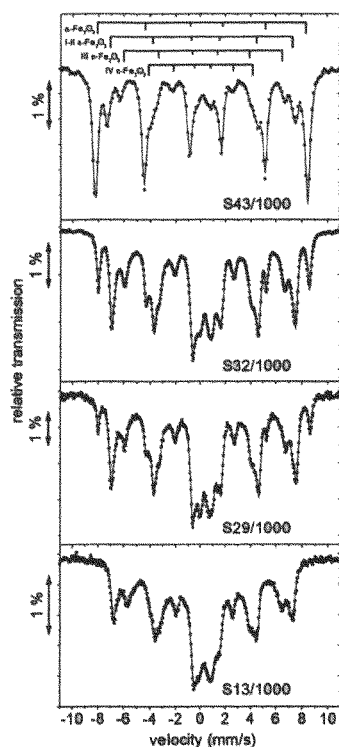


Figure 3. Room-temperature Mössbauer spectra from SiO₂- ϵ -Fe₂O₃ composites of different compositions annealed at 1000 K. At the top of the figure, the contributions of the different Fe sites are schematically presented. The continuous lines are fits to the parameters described in the text.

Table 1. Hyperfine Parameters Deduced from the 300 K Mössbauer Spectrum on Sample S29/1100^a

		δ_{F_0} (mm/s)	2ϵ (mm/s)	Γ (mm/s)	B_{hf} (T)	A (%)
		(± 0.02)	(± 0.02)	(± 0.02)	(± 0.4)	(± 2)
ϵ -Fe ₂ O ₃	I-II	0.37	-0.27	0.45	44.5	40
	III	0.39	-0.04	0.47	38.7	25
	IV	0.23	-0.15	0.70	25.6	28
α -Fe ₂ O ₃		0.39	-0.30	0.40	51.0	7

^a δ_{F_0} is the isomer shift quoted relative to metallic Fe, 2ϵ is the quadrupolar shift, Γ is the fwhm of the band shift, all in mm/s, and B_{hf} is the hyperfine field in tesla. A is the percentage of the total resonant area associated with each subspectrum.

S29/1100. To fit most spectra, an additional doublet, for Fe magnetically unblocked superparamagnetic ϵ -Fe₂O₃ particles, was required. These particles are superparamagnetic because their magnetization-relaxation times are faster than the Mössbauer measurement time scale. The relaxation time is $\tau = \tau_0 \exp[KV/k_B T]$, where τ_0 is the time constant characteristic of the material, k_B is Boltzmann's constant, K is the magnetic anisotropy, V is the particle volume, and T is the temperature. These particles yield doublet spectra rather than a set of sextets.²⁹ This hypothesis was confirmed by low-temperature measurements in which the doublet component disappeared and the corresponding ϵ -Fe₂O₃ area subspectra increased, while the area of the hematite sextet remained constant (as shown later). Thus, hematite

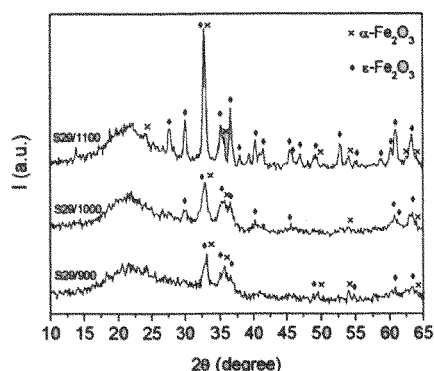


Figure 4. XRD patterns of the SiO₂- ϵ -Fe₂O₃ composites with 29 wt % Fe₂O₃ annealed at different temperatures.

particles are magnetically blocked at room temperature, which is consistent with the results of Bødker et al.³⁰ for crystallite sizes in the 25–40 nm range that are relevant to this study. The determination of the α -Fe₂O₃ relative concentration is readily obtained from the evaluation of the α -Fe₂O₃ sextet relative area, assuming that the recoilless fractions are the same for both polymorphs. Indeed, the increase of the most external hematite sextet observed in the room-temperature MS of Figure 3 is interpreted as an increase of the α -Fe₂O₃ content at higher iron oxide compositions. Note that for the smallest Fe content no α -Fe₂O₃ peak is observed, which suggests that pure ϵ -Fe₂O₃ was obtained. A plot of the phase percentages versus total iron oxide concentration, from both MS and XRD Rietveld refinement (Figure 2a), indicates good agreement between the two techniques.

The effect of the annealing temperature has been studied on the S29 series (29 wt % iron oxide) that has the highest Fe₂O₃/SiO₂ ratio with ϵ -Fe₂O₃ \approx 93%. The XRD spectra obtained from some of these samples, annealed at different temperatures, are presented in Figure 4. A comparison of the different XRD patterns reveals that increasing the annealing temperature correlates with a sharpening of the ϵ -Fe₂O₃ diffraction peaks, which indicates that larger crystallite size is obtained by annealing at higher temperatures; for example, ϵ -Fe₂O₃ crystallite size ranges from $\langle D \rangle_{XRD} \approx 5$ nm for S29/900 to $\langle D \rangle_{XRD} \approx 19$ nm for S29/1100. Although the peak intensities increase with increasing annealing temperature, the area of the peaks, and thus the ϵ -Fe₂O₃ content, remain constant. The TEM image of sample S29/1100 (see Figure 5) shows the presence of roughly spherical nanosized particles, well isolated inside the silica matrix. The particle size obtained from the maximum of the log-normal distribution, 25 nm, is in good agreement with the XRD crystallite size for this sample. The same conclusion, that is, the correlation of larger crystallite size with higher annealing temperature, can be inferred from the RT Mössbauer spectroscopy results of this series (see Figure 6). The spectra reveal superparamagnetic behavior in the ϵ -phase which strongly depends on the annealing temperature and can be explained by differences in the volumes of the ϵ -Fe₂O₃ particles among these samples (see the equation for the

(29) Mørup, S. *Hyperfine Interact.* 1990, 60, 959.

(30) Bødker, F.; Mørup, S. *Europhys. Lett.* 2000, 52, 217.

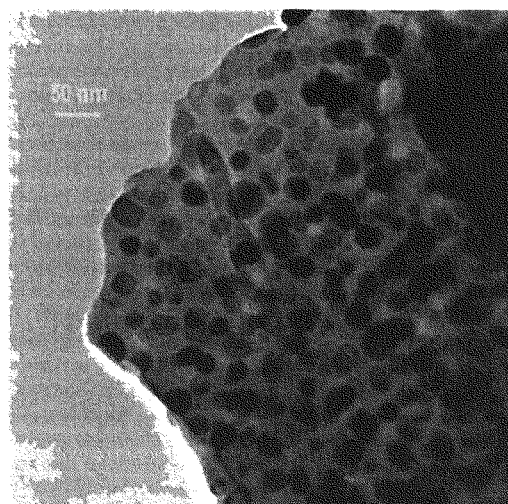


Figure 5. TEM image of the SiO_2 - ϵ - Fe_2O_3 composite corresponding to sample S29/1100.

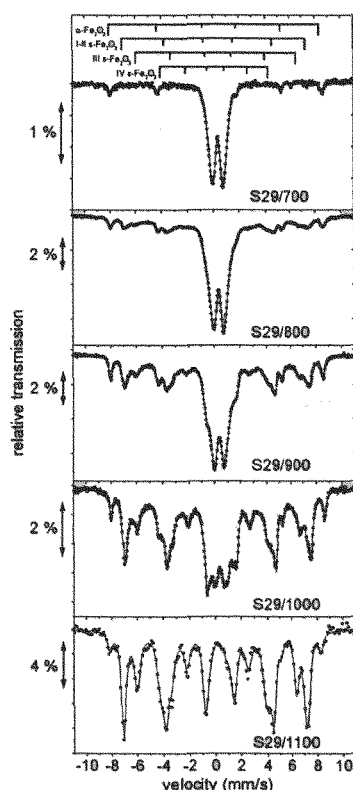


Figure 6. Room-temperature Mössbauer spectra from SiO_2 - ϵ - Fe_2O_3 composites with 29 wt % Fe_2O_3 annealed at different temperatures. At the top of the figure, the contributions of the different Fe sites are schematically presented. The continuous lines are guides to the eye.

relaxation time of the magnetization). Note the different annealing temperatures seem to have no effect on α - Fe_2O_3 (most external sextet). However, the large doublet observed for sample S29/700 gradually transforms into the ϵ - Fe_2O_3 characteristic sextets as the

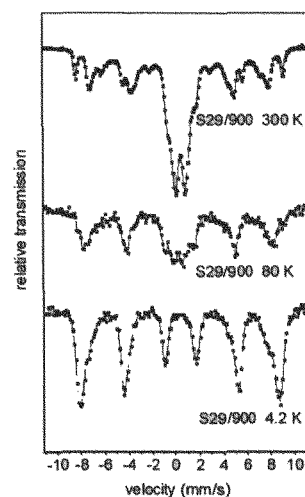


Figure 7. Temperature-dependent Mössbauer spectra corresponding to sample S29/900.

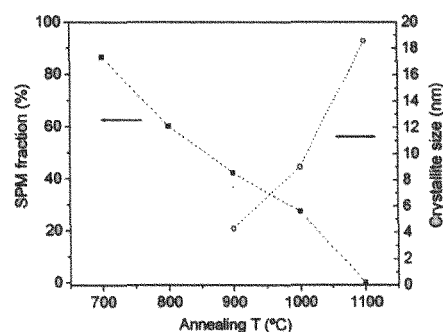


Figure 8. Influence of the annealing temperature influence on the ϵ - Fe_2O_3 crystallite size (Δ) and on the Mössbauer superparamagnetic fraction (\blacksquare). The lines are guides to the eye.

samples are treated at progressively higher temperatures, completely disappearing for S29/1100. This implies that the relaxation time at room temperature, and consequently the particle size, becomes progressively larger for higher annealing temperatures. This is evidenced in Figure 7 where Mössbauer spectra at 4.2, 80, and 300 K for S29/900 are shown. A progressive increase of the blocked Mössbauer sextet subspectrum can be observed as the temperature is lowered. At 4.2 K, the spectrum is completely blocked. Even though for samples annealed at lower annealing temperature (700 and 800 °C) the blocking process is also observed by Mössbauer spectroscopy, the presence of some poorly crystalline iron oxide/oxyhydroxide phases precursors of the ϵ -phase cannot be excluded. However, most of such possible precursor phases are already not stable above 500 °C.¹ As expected, Figure 8 shows a good correlation between the increase of the ϵ - Fe_2O_3 XRD crystallite size and the decrease of the superparamagnetic fraction of the ϵ - Fe_2O_3 phase obtained from the MS fittings. Crystallite sizes in samples annealed at temperatures below 900 °C are not presented because the low crystallinity of these samples makes Rietveld refinements unreliable. Rietveld refinements also revealed no significant varia-

tion of the hematite phase percentage as a consequence of annealing in the 900–1100 °C range.

To investigate the thermal stability of ϵ -Fe₂O₃, DTA measurements of the S29/1000 sample were performed between room temperature and ~1600–1800 K, at several heating rates. The DTA curves displayed no thermal process that could be assigned to the ϵ -Fe₂O₃ to α -Fe₂O₃ transformation. In fact, there are several reasons that could make the detection of the ϵ to α transformation by DTA in our samples difficult. On one hand, the content of ϵ -Fe₂O₃ never exceeds 30 wt % of the composite and the crucible capacity is limited to about 20 mg of sample. On the other hand, it is possible to assume that the transformation does not take place at a fixed temperature but rather in a range of temperatures. Indeed, XRD analysis of the sample after the DTA experiment revealed that the transformation had partially occurred: the pattern (not shown) of S29/1000 after being heated twice to ~1600 K at 40 K/min presented the diffraction peaks corresponding both to α -Fe₂O₃ and to ϵ -Fe₂O₃ phases, and a comparison with the XRD spectrum of S29/1000 before the DTA runs revealed that the content of the former phase increased at the expense of the latter. This XRD spectrum also showed some transformation of the amorphous SiO₂ into the crystalline polymorph cristobalite. Moreover, the unexpectedly high intensity of the α -Fe₂O₃ (110) peak suggests the presence of Fe₃O₄, which has its most intense reflection, (311), located at the same 2θ value as α -Fe₂O₃ (110). To establish an upper limit for the thermal stability of ϵ -Fe₂O₃ and clarify which phases are stabilized at high temperature, a subsequent DTA analysis on S29/1000 sample was performed up to ~1800 K. In this case, the run showed superimposed exothermal peaks starting at temperatures above 1600 K that after an XRD analysis of the heated sample were attributed to the transformation of amorphous silica into the cristobalite and tridymite- α crystalline polymorphs. This XRD spectrum revealed also no trace of ϵ -Fe₂O₃ and the presence of Fe₃O₄, which is the stable phase above 1700 K in an inert atmosphere.³¹ Thus, we can conclude that for temperatures below 1600 K only a fraction of the ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles embedded in amorphous SiO₂ transform to the more stable α -Fe₂O₃. At higher temperatures, when the silica crystallization takes place, the ferric oxides transform to Fe₃O₄. This behavior contrasts with the results obtained by Trautmann¹² et al. in a system containing nonconfined ϵ -Fe₂O₃ particles; they reported a transformation by DTA at ~1000 K.

The formation and stability of ϵ -Fe₂O₃ can be qualitatively understood on the basis of the confinement imposed by the porous silica matrix. In principle, there is no general relation between the original iron precursor and the Fe₂O₃ crystalline structure obtained by thermal transformations.² Two factors determine both the formation of a given Fe₂O₃ phase from a precursor cluster and the transformations between polymorphs: the bulk free energies ΔG_v^i of the different i -Fe₂O₃ phases ($i = \alpha, \beta, \gamma, \epsilon$) and the energy barrier that must be overcome for the transformation to take place. Both factors depend on many parameters, and kinetics plays

a key role in these processes. Actually, when the particle size is decreased to the nanometer range, the surface-to-volume ratio becomes more important and the surface energy σ_i has to be considered. The free energy variation per unit mass can be expressed as $\Delta G_m^i = (3\sigma_i/\rho_i r) - (\Delta G_v^i/\rho_i)$ for spherical crystallites of radius r of the i th polymorph, where ρ_i is the phase density.³² Consequently, it can be inferred that even if $\Delta G_v^\alpha > \Delta G_v^\epsilon$, the metastable ϵ -Fe₂O₃ can be stabilized over α -Fe₂O₃ (i.e., $\Delta G_m^\epsilon < \Delta G_m^\alpha$), provided that $\sigma_\epsilon < \sigma_\alpha$ and the particle size is small enough. The latter condition can be imposed either by fast reaction kinetics or, as in the present case, by limiting the volume available for particle growth. The stabilization of metastable nanocrystalline polymorphs has been described in systems such as BaTi₂O₃, ZrO₂, or Al₂O₃^{33–35} and in the case of iron oxide even an α -Fe₂O₃ to γ -Fe₂O₃ transformation by size reduction has been reported.³⁶ In our system, when Fe₂O₃ is formed by dehydroxylations of the FeO-(OH) polymorphs, there is a replacement of hydroxy by oxo bonds and the structure is densified. This is followed by the development of microporosity due to expulsion of water and subsequent processes of micropore coalescence into macropores² that favor the diffusion and aggregation of the oxide particles. If particles grow large enough, the energy barrier impeding α -Fe₂O₃ formation is overcome and ϵ -Fe₂O₃ is no longer favored. The presence of the silica matrix prevents the process by limiting the growth of the forming nanoparticles to within the silica pores, thereby avoiding particle coalescence. The above expression for ΔG_m^i also allows a qualitative understanding of the increased thermal stability achieved with confinement in silica. Even if the temperature is high enough to supply the activation energy needed for the ϵ -Fe₂O₃ to α -Fe₂O₃ transformation, the nucleated hematite cannot be stabilized because the growth is still impeded due to the confinement; hence, any fluctuation will turn the α -Fe₂O₃ nuclei back to ϵ -Fe₂O₃. However, this no longer holds at temperatures above 1300 K due to the enhanced atomic diffusion. The fact that the pores in the SiO₂ matrix are actually interconnected can also explain why the α -Fe₂O₃ formation is favored above a “threshold” concentration of the Fe precursor: the increased iron nitrate volume fraction leaves less free space between the pores so that the distances between Fe₂O₃ growing clusters are smaller and diffusion between neighboring clusters at the temperatures of the oxide formation is permitted.

Figure 9 is a plot of two representative room-temperature hysteresis loops for the samples that contain ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles. Sample S29/700 exhibits a hysteresis loop with zero remanence and zero coercivity typical of superparamagnetic samples, in agreement with the doublet observed in the Mössbauer spectrum of Figure 6. However, sample S29/1100 (with a completely blocked Mössbauer spectrum, as shown in Figure 6) exhibits a typical ferromagnetic (or ferrimagnetic)

(32) Rana, S.; Ram, S. *Phys. Status Solidi A* 2001, 201, 427.

(33) Flaschen, S. S. *J. Am. Chem. Soc.* 1955, 77, 6194.

(34) Garvie, R. C. *J. Phys. Chem.* 1978, 82, 218.

(35) McHale, J. M.; Auroux, A.; Perrotta, A. J.; Navrotsky, A. *Nature* 1997, 277, 788.

(36) Randrianantoandro, N.; Mercier, A. M.; Hervieu, M.; Grenèche, J. M. *Mater. Lett.* 2001, 47, 150.

(31) Darken, L. S.; Gurry, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* 1946, 68, 798.

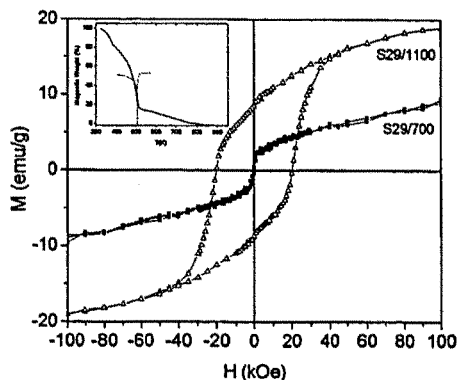


Figure 9. Room-temperature hysteresis loops of samples S29/700 (■) and S29/1100 (Δ). Shown in the inset is the MTG curve of sample S29/1000 and its derivative.

hysteresis loop with a coercivity of $H_C = 20$ kOe. These results are similar to what was reported for Ba-doped acicular ϵ - Fe_2O_3 nanoparticles which exhibited coercivities of up to $H_C = 20$ kOe.⁴ The saturation magnetization of sample S29/1100 was estimated using the law of approach to saturation,³⁷ and a value $M_S \approx 13$ emu/g (mass of composite) was obtained. Taking into account the ϵ - Fe_2O_3 phase percentage, the saturation magnetization for the ϵ - Fe_2O_3 phase becomes $M_S = 25$ emu/g (mass of ϵ - Fe_2O_3), which is similar to the value reported by Jin et al. for Ba-doped ϵ - Fe_2O_3 ^{4,38} and consistent with the values reported for isomorphous systems, such as AlFeO_3 or FeGaO_3 .^{39,40} The $M_S = 25$ emu/g value implies an average magnetic moment of $0.27\mu_B$ (Bohr magneton) per Fe ion. Because the expected moment for Fe^{3+} ions should be $5\mu_B$, this indicates that ϵ - Fe_2O_3 is ferrimagnetic, as proposed by Tronc et al. on the basis of Mössbauer measurements under applied fields.²⁰ Actually, the magnetic behavior of the studied samples

correlates rather well with Mössbauer data. The samples exhibiting large doublets are superparamagnetic, while the ones showing clear sextets are ferrimagnetic with rather large coercivities. In addition, shown in the inset of Figure 9 is the MTG curve and its derivative for the S29/1000 sample. A sharp decrease in magnetic weight is evident at $T \approx 510$ K, which is consistent with the Curie temperature of ϵ - Fe_2O_3 reported by several authors.^{12,13,24} The remanent magnetic force after this transition disappears around 900 K, similar to the Néel temperature of bulk α - Fe_2O_3 ($T_N = 956$ K¹).

4. Conclusions

Sol-gel chemical synthesis of ϵ - Fe_2O_3 nanoparticles, embedded in a silica matrix, was investigated. Samples with ϵ - Fe_2O_3 phase percentages exceeding 93% were obtained with $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ratios up to 30% and heat treatments above $T = 700$ °C. Transmission electron microscopy observations reveal that ϵ - Fe_2O_3 particles optimized for maximum content are roughly spherical and have sizes of around 25 nm. The magnetic properties of the samples range from superparamagnetism to a ferrimagnetic behavior with a Curie temperature of 510 K and a coercivity of 20 kOe at room temperature, depending on the synthesis conditions. Interestingly, it is found that this phase remains stable up to very high temperatures, that is, $T \approx 1600$ K. The fact that the nanoparticles are confined inside the pores of a xerogel plays an important role in the formation and enhanced thermal stability of this phase, evidencing the interest of exploring chemical transformation in spatially restricted fields.

Acknowledgment. Partial support from project 6/2001 of NATO program of the Czech Republic, Generalitat de Catalunya (Grant 2001SGR00335 and 2001SGR00189), Ministerio de Educación y Ciencia (Grant MAT-2003-01052 and MAT-2004-01679), and the EU Human Potential Program (Grant HPMT-CT2000-0006 and HPRI-1999-CT00030) is acknowledged. We are grateful to J. Oró and Dr. A. Fuertes for their assistance in thermal analysis measurements and to Dr. B. P. Burton for the critical reading of the manuscript.

(37) Chikazumi, S. *Physics of Magnetism*; John Wiley & Sons: London, 1978.

(38) Note that in ref 4 the value of magnetization, M , at 70 kOe is given rather than the saturation magnetization, M_S .

(39) Schieber, M.; Frankel, R. B.; Blum, N. A.; Foner, S. *J. Appl. Phys.* **1967**, *38*, 1282.

(40) Abrahams, S. C.; Reddy, J. M. *Phys. Rev. Lett.* **1964**, *13*, 688.

Article G

Títol: Large coercivity and low-temperature magnetic reorientation in ϵ - Fe_2O_3 nanoparticles

Autors: M. Gich, A. Roig, C. Frontera, E. Molins, J. Sort, M. Popovici, G. Chouteau, D. Martín y Marero, J. Nogués.

Publicació: Journal of Applied Physics 98 (2005) 044307.

(No presentat a la Comissió de Doctorat)

Large coercivity and low-temperature magnetic reorientation in ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles

M. Gich,^{a)} A. Roig, C. Frontera, and E. Molins

Institut de Ciència de Materials de Barcelona-Consejo Superior de Investigaciones Científicas (ICMAB-CSIC), Esfera (UAB), 08193 Bellaterra, Catalunya, Spain

J. Sort^{b)}

Departament de Física, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Catalunya, Spain

M. Popovici

Institute of Chemistry Timisoara of Romanian Academy, 24 Mihai Viteazul Boulevard, RO-300223 Timisoara, Romania

G. Chouteau

Laboratoire de Champs Magnétiques Intenses, Max Planck Institute Air Festkörperforschung, (MPI-FKF), Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), BP 166, 38042 Grenoble Cedex 9, France

D. Martín y Marero

Institut Laue-Langevin, 6 rue Jules Horowitz, 38042 Grenoble, Rhone-Alpes, France and Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), 50009 Zaragoza, Aragón, Spain

J. Nogués

Institució Catalana de Recerca i Estudis Avançats (ICREA) and Departament de Física, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Catalunya, Spain

(Received 16 February 2005; accepted 15 June 2005; published online 18 August 2005)

A large coercive field, $H_C=20$ kOe, is obtained at room temperature in ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles embedded in a silica matrix, produced by sol-gel chemistry. The combination of a relatively high magnetic anisotropy together with the small saturation magnetization are responsible for this large H_C . Upon cooling, a strong reduction of H_C is observed at $T\sim 100$ K, which is accompanied by a drastic reduction of the squareness ratio M_R/M_S . Neutron-diffraction measurements reveal the existence of a low-temperature magnetic transition to which the softening of this material can be ascribed. © 2005 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1997297]

I. INTRODUCTION

Magnetic nanoparticles are generating a vast interest both from fundamental and applied points of view.¹ Technologically, magnetic nanoparticles have a widespread range of applications, extending from medical (e.g., as contrast agents in nuclear-magnetic-resonance imaging, targeted drug delivery, or local hyperthermia)² to industrial (e.g., ferrofluid seals, nanophase hard magnets, or high-density magnetic recording).³ Although for diverse purposes superparamagnetic or soft magnetic properties are needed, a variety of applications require large coercivities. In particular, in high-density magnetic recording the need for magnetically hard nanoparticles is essential to overcome the superparamagnetic limit in conventional recording.⁴ However, the fabrication of nanoparticles of the traditional hard magnets, e.g., Fe₁₄Nd₂B or SmCo₅, is not straightforward (e.g., due to stoichiometry control or corrosion).⁵

Consequently, in applications such as magnetic recording, systems based on FePt nanoparticles are being proposed.⁶ Nevertheless, due to the presence of rare earths or Pt, all these systems tend to be rather expensive. Recently,

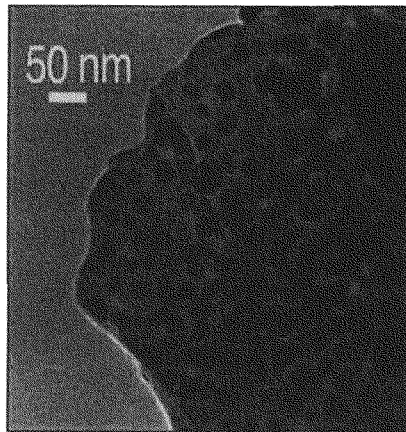
very large coercive fields, in excess of $H_C\approx 20$ kOe at room temperature, have been reported for ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles.⁷ Actually, the room temperature H_C of ϵ -Fe₂O₃ can be easily tuned from zero (superparamagnetic) to 20 kOe just by controlling the annealing temperature.⁸ ϵ -Fe₂O₃ is not only relatively easy to fabricate in nanoparticle form, but its resistance to corrosion, its likely biocompatibility, and its low price makes this material a promising candidate for future hard magnetic applications. However, the magnetic properties of ϵ -Fe₂O₃ as a function of temperature are basically unknown.⁹ In this article an investigation of the temperature dependence of the magnetic properties of ϵ -Fe₂O₃ is presented. It is found that although the coercivity achieves a maximum of $H_C\sim 22$ kOe at about $T\sim 200$ K, an unexpected strong decrease of H_C is observed at $T\sim 100$ K, which is accompanied by a reduction of M_R/M_S . This magnetic softening behavior is ascribed to a low-temperature magnetic transition, which has been evidenced by neutron diffraction.

II. EXPERIMENTAL DETAILS

For the present study, a sample which maximizes the ϵ -Fe₂O₃ content (29 wt %) without exhibiting any trace of other iron oxides was selected from a series of iron oxide/

^{a)}Electronic mail: mgich@icmab.es

^{b)}Electronic mail: jordi.sort@uab.es

FIG. 1. TEM image of the ϵ -Fe₂O₃/SiO₂ composite.

silica nanocomposites.⁸ The sample was prepared from iron nitrate (Riedel-de Haen, 96%) and tetraethoxysilane (TEOS) (Fluka, 98%) following a procedure similar to that described by Savii *et al.*¹⁰ Hydrolysis and condensation processes occurred in acidic hydroethanolic medium (TEOS:H₂O:ethyl alcohol(EtOH)=1:6:6 mole ratio, reaction pH~0.9). Gelation took place after 20 days at room temperature. The wet gel was dried at 60–80 °C for 14 h, crushed and subsequently annealed for 3 h in air atmosphere, every 100 °C and up to 1100 °C. Transmission electron microscopy (TEM) observations were carried out using a Hitachi H800MT microscope operating at 200 kV. The sample was studied by x-ray diffraction (XRD) in a Siemens D5000 powder diffractometer, using Cu K α radiation. Neutron powder-diffraction patterns were collected in the 4–488-K temperature range at the ILL facility in Grenoble, using the D1B beamline ($\lambda=2.52$ Å). The patterns were refined by the Rietveld method using the MAUD (Ref. 11) and the FULLPROF (Ref. 12) programs. Magnetic measurements in the 4–296-K temperature range were performed in fields up to 220 kOe using an extracting magnetometer at the Grenoble High Magnetic Fields Laboratory facility.

III. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows a TEM image representative of the ϵ -Fe₂O₃/SiO₂ composite which reveals the presence of roughly spherical nanosized particles, well isolated inside the silica matrix. A particle size distribution was obtained by sampling several TEM micrographs and was fitted to a log-normal distribution (not shown), yielding an average particle size of $d_{\text{TEM}}=25\pm 2$ nm. The XRD pattern of the ϵ -Fe₂O₃/SiO₂ composite, measured at room temperature is presented in Fig. 2(a). The pattern consists of a broad hump, which corresponds to the silica matrix, and several diffraction peaks, which can be indexed with the orthorhombic structure of ϵ -Fe₂O₃,⁹ with cell parameters $a=5.098(2)$ Å, $b=8.785(3)$ Å, and $c=9.468(2)$ Å [see Fig. 2(b)]. The XRD pattern has been successfully refined ($R_{\text{wp}}=5.6\%$ and $R_{\text{B}}=3.7\%$). For this, we have started from the structure reported

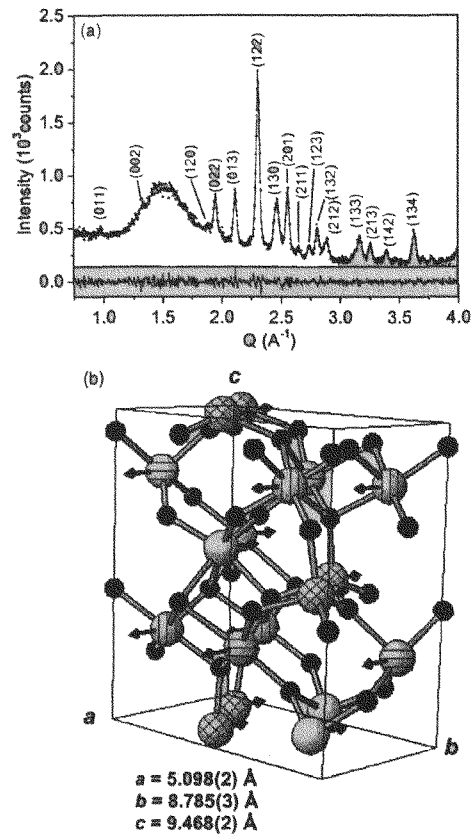


FIG. 2. (a) Room-temperature XRD-refined pattern of the ϵ -Fe₂O₃/SiO₂ composite. The figure shows the measured (circles) and calculated (solid line) intensities and the difference between them (below) together with the indexing of the reflections. (b) ϵ -Fe₂O₃ unit cell consisting of six oxygen (in black) located at (0.9822, 0.3230, 0.4211), (0.5101, 0.4911, 0.4294), (0.6581, 0.0019, 0.2005), (0.1555, 0.1629, 0.1948), (0.8451, 0.1683, 0.6727), and (0.5089, 0.1727, 0.9409), respectively, and four Fe: Fe1 (0.1850, 0.1518, 0.5827), Fe2 (0.6731, 0.0334, 0.7982), Fe3 (0.2016, 0.1519, 0.0000), and Fe4 (0.8142, 0.1596, 0.3044), distinguished by the \odot , \otimes , \oplus , and \ominus hachure patterns, respectively. Arrows indicate the Fe³⁺ magnetic moments, according to the room-temperature magnetic structure assumed for indexing of the neutron-diffraction pattern.

for AlFeO₃ (Ref. 13) (space group $Pna2_1$), which is isostructural to ϵ -Fe₂O₃, and refined only the Fe positions corresponding to Al positions in AlFeO₃, which have been labeled Fe3 and Fe4 in Fig. 2(b). In addition, we have approximated the SiO₂ amorphous phase to a nanocrystalline solid (space group $P2_13$) with a crystallite size of the same order of magnitude as the cell parameters and the disorder statistically introduced by the microstrain effect.¹⁴ The mean crystallite size of the ϵ -Fe₂O₃ phase, as determined from the Rietveld refinement ($d_{\text{XRD}}=19\pm 1$ nm) agrees rather well with the particle size obtained from TEM micrographs, suggesting that the particles are mainly single crystals. The refinement results also indicate that the sample solely consists of amorphous SiO₂ and ϵ -Fe₂O₃ and corroborates that the nominal phase composition of the 29-wt % Fe₂O₃ has been achieved.

Figure 3(a) presents an enlargement of three hysteresis

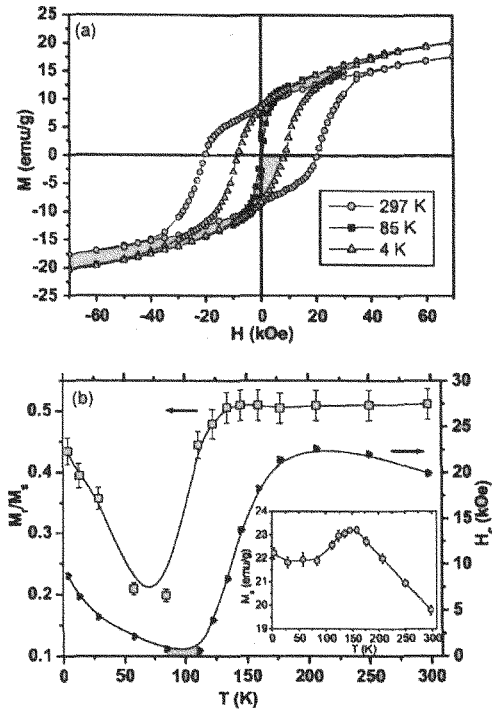


FIG. 3. (a) Magnetization vs magnetic-field hysteresis loops of the ϵ - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ composite measured at 4 (Δ), 85 (\blacksquare), and 297 K (\circ). (b) Dependence of the coercive field H_c and the squareness ratio M_R/M_S on temperature. Shown in the inset is the temperature dependence of the saturation magnetization M_S obtained from the law of approach to saturation. The lines are guides to the eye.

loops of the ϵ - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ composite, measured at 4, 85, and 297 K, showing the singular temperature dependence of the magnetic properties in this system. While a large coercive field of around 20 kOe is obtained at room temperature, H_c strongly reduces at 85 K and increases again upon further cooling to 4 K. It is worth mentioning that the large room-temperature coercivity is reversibly recovered again after a cooling-heating process. Taking into account the ϵ - Fe_2O_3 phase percentage, the room-temperature saturation magnetization for the ϵ - Fe_2O_3 phase is $M_S=20$ emu/g of ϵ - Fe_2O_3 ($0.29\mu_B/\text{Fe}$ ion), which is similar to the value reported by Jin *et al.* for Ba-doped ϵ - Fe_2O_3 (Ref. 7) and consistent with the values reported for AlFeO_3 and FeGaO_3 isomorphous systems.^{15,16} Since the expected moment for Fe^{3+} ions should be $5\mu_B$, it can be inferred that ϵ - Fe_2O_3 is ferrimagnetic, as was, in fact, proposed by Tronc *et al.* based on Mössbauer measurements under applied fields.⁹

The temperature dependencies of H_c and M_R/M_S are shown in Fig. 3(b). It can be seen that H_c slightly increases when reducing temperature, reaching a maximum value of 22.5 kOe at $T\sim 200$ K. However, a sharp decrease of H_c is observed between 175 and 100 K, with $H_c=0.8$ kOe at 85 K. When temperature is further reduced H_c slightly increases again, achieving a value of 8.7 kOe at 4 K. A similar behavior is observed in M_R/M_S , although in this case the decrease begins at lower temperatures and takes place in a

narrower range (between 125 and 85 K). Namely, $M_R/M_S\sim 0.50$ from room temperature to about 125 K, which corresponds to the value expected for a random distribution of single-domain noninteracting particles with uniaxial anisotropy.¹⁷ Then, an abrupt reduction of M_R/M_S down to about 0.20 occurs, indicating that the particles might reach an inhomogeneous magnetization state. Also, in the 125–85-K interval, an anomalous behavior is observed in the temperature dependence of M_S , i.e., it slightly decreases instead of leveling off, as one might expect for sufficiently low temperatures [see Fig. 3(b) inset]. To shed light to this interesting behavior in the temperature dependence of the magnetic properties, the magnetocrystalline anisotropy constant was calculated by fitting the initial magnetization curves at 297 and 4 K according to the law of approach to saturation.¹⁸ The anisotropy obtained at 297 K, $K_{RT}=(5\pm 1)\times 10^6$ erg/cm³, is similar to that of other common magnetic materials such as Ba ferrite or hcp Co.¹⁹ However, since H_c is proportional to K/M_S ,¹⁹ the coercivity of ϵ - Fe_2O_3 , with a low M_S , is much larger than that of Ba ferrite or hcp Co. In contrast, for the curve recorded at 4 K, the fitting was not feasible because the parameter dependent on K lacked statistical significance, thus suggesting a very low value for the anisotropy constant. By fixing K and monitoring the goodness of fitting given by χ^2 , for increasing K values, an upper bound of 1×10^6 erg/cm³ has been established for the low-temperature anisotropy constant. Hence, this suggests that the decrease observed in H_c as T is lowered can be related to a diminution of the anisotropy constant. Moreover, a strong weakening in the magnetocrystalline anisotropy could also explain the transition from single domain to an inhomogeneous magnetization state suggested by the decrease of M_R/M_S from 0.50 to 0.20. Namely, since the critical domain size for spherical particles, R_{SD} , depends on $K^{1/2}$,¹⁹ at high temperatures, where K is large, $d_{\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3}<R_{SD}$ and the particles are single domain. However, as the temperature is lowered and K decreases, the situation where $d_{\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3}\sim R_{SD}$ is reached and, upon further R_{SD} reduction, the particles lose their single-domain character. From this fact, at $T=85$ K, a K of the order of a few hundreds of erg/cm³ can be inferred. Concomitantly, the decrease of K brings about an increase in the domain-wall width, which, for low enough K , becomes larger than the particle size. When this happens, the magnetization reaches an extended inhomogeneous state (e.g., vortex state), which has a reduced M_R .²⁰ The increase of H_c and M_R/M_S at lower temperatures can be ascribed to an increase in anisotropy, which is probably related to the preeminence of surface anisotropy at low T . Indeed, from 150 to 4 K, the high-field susceptibility, calculated from the law of approach to saturation, exhibits a 30% increase, which could stem from the higher fields needed to align a noncollinear arrangement of the surface magnetic moments. Also note that since the particles are roughly spherical (see Fig. 1) shape anisotropy is not likely to play a role in the large room-temperature coercivity.

Similar anomalous temperature dependences in the coercive field have been reported for several hard magnetic materials^{21–24} and have been ascribed to either structural or

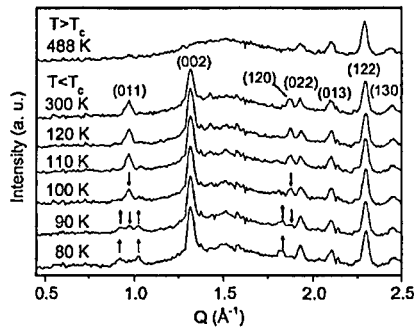


FIG. 4. Neutron-diffraction patterns of the ϵ -Fe₂O₃/SiO₂ composite measured at 80, 90, 100, 110, 120, 300, and 488 K. The indexing of the most relevant reflections is indicated for the 300-K pattern. The up (down) arrows indicate the appearance (disappearance) of some magnetic peaks at decreasing temperatures.

magnetic transitions and/or to an anomalous temperature dependence in the magnetic anisotropy, stemming from peculiar phase mixtures or microstructures.

Aiming to further understand the magnetism of ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles, neutron-diffraction experiments were performed at temperatures between 500 and 4 K. The most relevant patterns are shown in Fig. 4. The diffractogram recorded at 488 K [i.e., above the Curie temperature of ϵ -Fe₂O₃ (Ref. 8)], only presents the contribution of the peaks resulting from the crystallographic structure of ϵ -Fe₂O₃, in good agreement with the reflections obtained by XRD [see Fig. 2(a)]. In the remaining patterns (all below T_C), additional peaks are observed, corresponding to the diffraction from the magnetic structure, which become increasingly intense as T is lowered. For temperatures above 120 K, a good agreement between the observed and calculated neutron-diffraction patterns is obtained adopting the crystallographic structure of the XRD refinements and the collinear ferrimagnetic structure reported from neutron-diffraction experiments of AlFeO₃ (Ref. 13) and FeGaO₃ (Ref. 25), i.e., the Fe³⁺ magnetic moments being parallel (Fe2, Fe4) and antiparallel (Fe1, Fe3) to the a axis, with Fe3 having slightly lower moment than the other Fe ions [see Fig. 2(b) for the definition of the positions of the different Fe ions and their magnetic moments]. The refinement of the Fe³⁺ magnetic moments at 140 K resulted in an average magnetic moment of $(0.4 \pm 0.1)\mu_B/\text{Fe}^{3+}$ which is consistent with a $M_S = (0.33 \pm 0.02)\mu_B/\text{Fe}^{3+}$ measured at 153 K. Interestingly, patterns recorded between 100 and 80 K evidence the existence of a magnetic transition within the temperature interval where both M_R/M_S and M_S are found to decrease [see Fig. 3(b)], whereas for temperatures below 80 K, the diffractograms do not show significant changes.

The transition is characterized by the disappearance of (011) ($Q=0.965 \text{ \AA}^{-1}$) and (120) ($Q=1.873 \text{ \AA}^{-1}$) magnetic reflections (signalled by down arrows in Fig. 4) and the appearance of new magnetic peaks near these two reflections (up arrows in Fig. 4). These new peaks are satellites of the (011) and (120) Bragg positions, indicating the existence of an incommensurate magnetic structure. The indexing of these satellites is achieved with an ~ 10 unit cell periodicity

along the b axis, which yields an acceptable indexing of the 80-K pattern. Actually, the possibility of a noncommensurate magnetic structure is also suggested by the lack of alignment and possible disorder at the tetrahedral sites reported from in-field Mössbauer measurements of ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles at 9 K.⁹ Thus, the magnetic transition involves subtle changes in the ferrimagnetic structure rather than a reorientation of the net magnetization as observed in other hard magnetic materials. In view of the complexity of the transition, high-resolution neutron-diffraction data over a wider Q range will be necessary to fully elucidate the exact low- and high-temperature magnetic structures of ϵ -Fe₂O₃.

The magnetic phase transition is probably triggered by the tetrahedrally coordinated Fe³⁺(Fe3) which on cooling, undergoes an unusually large increase of the hyperfine magnetic field measured by Mössbauer spectroscopy.⁹ It is worth pointing out that a crystallographic phase transformation cannot be excluded since most of the magnetic transitions are accompanied by structural changes, which in the case of ϵ -Fe₂O₃ might explain the observed decrease in the magnetocrystalline anisotropy constant. Actually, Mössbauer spectra also reveal a widening of the linewidth at the tetrahedral site (it almost doubles on cooling from 293 to 80 K)⁹ which could account for the existence of distinct crystallographic environments resulting from a structural transformation.

IV. CONCLUSION

In conclusion, we have shown that ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles exhibit a very rich behavior in the temperature dependence of its magnetic properties. Namely, although they exhibit a very large coercivity at room temperature, both H_C and M_R/M_S drastically reduce at low temperatures. A change in slope in the temperature dependence of M_S is also observed. These effects are interpreted in view of neutron-diffraction experiment results, which evidence the existence of a magnetic transition at $T \sim 100$ K. The observed effects may have strong implications if one intends to use ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles as a hard magnetic material at low temperatures.

ACKNOWLEDGMENTS

Financial support from Ministerio de Educación y Ciencia (Project Nos. MAT2003-01052 and MAT2004-01679) and Generalitat de Catalunya (Project Nos. 2001SGR00335 and 2001SGR00189) are gratefully acknowledged. The work has been also supported by the "Transnational Access - Specific Support Action" Program Contract No. RITA-CT-2003-505474 of the European Commission. Neutron-diffraction experiments were performed under the CRG-D1B España programme of the Ministerio de Educación y Ciencia (MEC). One of the authors (C.F.) acknowledges financial support from MEC (Spain).

¹R. H. Kodama, J. Magn. Magn. Mater. 200, 359 (1999).

²S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, and E. Duguet, J. Mater. Chem. 14, 2161 (2004).

³J. Gonzalez, O. Chubykalo, and J. M. Gonzalez, in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, edited by H. S. Nawla (American Scientific, Stevenson Ranch, 2004), Vol. 10, p. 1.

- ⁴D. Weller and A. Moser, *IEEE Trans. Magn.* **35**, 4423 (1999).
- ⁵G. C. Hadjipanayis, *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 373 (1999).
- ⁶S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, and A. Moser, *Science* **287**, 1989 (2000).
- ⁷J. Jin, S. Ohkoshi, and K. Hashimoto, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **16**, 48 (2004).
- ⁸M. Popovici *et al.*, *Chem. Mater.* **16**, 5542 (2004).
- ⁹E. Tronc, C. Chanéac, and J. P. Jolivet, *J. Solid State Chem.* **139**, 93 (1998).
- ¹⁰C. Savii, M. Popovici, C. Enache, J. Subrt, D. Niznansky, S. Bakardzieva, C. Caizer, and I. Hriauca, *Solid State Ionics* **151**, 219 (2002).
- ¹¹L. Lutterotti and S. Gialanella, *Acta Mater.* **46**, 101 (1997).
- ¹²J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B* **192**, 55 (1993).
- ¹³F. Bouree, J. L. Badour, E. Elabraoui, J. Musso, C. Laurent, and A. Rousset, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **52**, 217 (1996).
- ¹⁴L. Lutterotti, R. Ceccato, R. Dal Maschio, and E. Pagani, *Mater. Sci. Forum* **87**, 278 (1998).
- ¹⁵M. Schieber, R. B. Frankel, N. A. Blum, and S. Foner, *J. Appl. Phys.* **38**, 1282 (1967).
- ¹⁶S. C. Abrahams and J. M. Reddy, *Phys. Rev. Lett.* **13**, 688 (1964).
- ¹⁷E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **240**, 599 (1948).
- ¹⁸S. Chikazumi, *Physics of Magnetism* (Wiley, London, 1978).
- ¹⁹R. Skomski and J. M. D. Coey, *Permanent Magnetism* (IOP, Bristol, 1999).
- ²⁰M. E. Schabes, *J. Magn. Magn. Mater.* **95**, 249 (1991).
- ²¹D. Goll, I. Kleinschroth, W. Sigle, and H. Kronmüller, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1054 (2000).
- ²²X. Guo, X. Chen, Z. Altounian, and J. O. Ström-Olsen, *J. Appl. Phys.* **73**, 6275 (1993).
- ²³H. Jiang and M. J. O'Shea, *J. Appl. Phys.* **87**, 6131 (2000).
- ²⁴J. Zhang, H. Liu, C. Rong, H. Zhang, S. Zhang, B. Shen, Y. Bai, and B. Li, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1172 (2003).
- ²⁵E. F. Bertaut, G. Bassi, G. Buisson, J. Chappert, A. Delapalme, R. Pauthenet, H. P. Rebouillat, and R. Aleonard, *J. Phys. (Paris)* **27**, 433 (1966).

Article H

Títol: Magnetoelectric coupling in ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles

Autors: M. Gich, C. Frontera, A. Roig, J. Fontcuberta, E. Molins, N. Bellido, Ch. Simon, C. Fleta.

Publicació: Nanotechnology 17 (2006) 687-691.

(No presentat a la Comissió de Doctorat)

Magnetoelectric coupling in ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles

M Gich¹, C Frontera¹, A Roig¹, J Fontcuberta¹, E Molins¹,
N Bellido², Ch Simon² and C Fleta³

¹ Institut de Ciència de Materials de Barcelona-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Campus UAB, 08193, Bellaterra, Catalunya, Spain

² Laboratoire CRISMAT/ENSI-Caen, UMR 6508 du CNRS, 6 Boulevard Marechal Juin, 14050 Caen, France

³ Institut de Microelectrònica de Barcelona (IMB-CNM, CSIC), Campus UAB, 08193 Bellaterra, Catalunya, Spain

E-mail: mgich@icmab.es

Received 24 August 2005, in final form 24 November 2005

Published 6 January 2006

Online at stacks.iop.org/Nano/17/687

Abstract

Nanoparticles of the ferrimagnetic ϵ -Fe₂O₃ oxide have been synthesized by the sol–gel method. Here we report on the measurement of the dielectric permittivity as a function of temperature, frequency and magnetic field. It is found that, coinciding with the transition from collinear ferrimagnetic ordering to an incommensurate magnetic state occurring at about 100 K, there is an abrupt change (about 30%) of permittivity, suggesting the existence of magnetoelectric coupling in this material. Indeed, magnetic field-dependent measurements at 100 K have revealed an increase in the permittivity of about 0.3% in 6 T. Possible advantages of ϵ -Fe₂O₃ as a magnetoelectric material are discussed.

At present there is an active search for materials displaying coupled electric and magnetic properties, so-called magnetoelectric materials. Of particular interest are those materials in which ferromagnetic and ferroelectric behaviours coexist. Among them, the perovskite oxides such as BiFeO₃ [1] and BiMnO₃ [2] have received most attention. However, the synthesis and crystallochemistry of Bi- and Mn-based perovskites is complex, and stabilization of the pure phase and accurate control of its composition and oxygen stoichiometry is far from indisputable [3]. Therefore it appears that searching for alternative materials is necessary, and structures containing single-valent ions would be highly desirable. Among the iron (III) oxides, ϵ -Fe₂O₃ is a rare metastable polymorph [4, 5] which is ferrimagnetic at room temperature with a Curie temperature, T_C , of $T_C \sim 510$ K and it presents an orthorhombic non-centrosymmetric structure (space group $Pna2_1$) [6]. So far, ϵ -Fe₂O₃ has only been stabilized in the form of nanoparticles and it is difficult to synthesize as a single phase; thus many of its properties remain unexplored. However, recent studies have disclosed a complex picture for the magnetic properties of ϵ -Fe₂O₃. For instance, it has been found to exhibit a huge room-temperature coercivity of 20 kOe [7, 8]. In the context

of the present paper, the existence of a transition at about 100 K to an incommensurate magnetic structure which is accompanied by a magnetic softening of the material [9] is of more relevance. Remarkably, the point group symmetry ($mm2$) of the room-temperature ϵ -Fe₂O₃ structure is one of the so-called pyroelectric point groups, thus implying the existence of permanent electric dipole moments and allowing the occurrence of physical effects such as optical activity, pyroelectricity, piezoelectricity or second-harmonic generation [10]. Thus, the prospective coexistence in ϵ -Fe₂O₃ of both spontaneous magnetization and polarization makes the material attractive for magnetodielectric studies: an eventual coupling of these properties could find a widespread range of applications such as electric (magnetic) field tunable magnetic (dielectric) properties or multiple state memory elements. Since the discovery of magnetoelectric coupling in antiferromagnetic Cr₂O₃ [11], evidence of such effects was reported early on in ferrimagnetic GaFeO₃ [12] which is isomorphous to ϵ -Fe₂O₃.

Here, we will report on the observation of an abrupt change of the dielectric permittivity in ϵ -Fe₂O₃ occurring simultaneously with the magnetic transition at $T \sim 100$ K, thus suggesting the existence of magnetoelectric coupling in

the material. Subsequent measurements of the magnetic field dependence of the dielectric permittivity at 100 K have revealed relative changes of 0.3% in 6 T. To the best of our knowledge this is the first report on the observation of magnetoelectric coupling in a pure ferric oxide.

The sample was prepared from iron nitrate (Riedel-de Haen, 96%) and tetraethoxysilane (TEOS) (Fluka, 98%) following a procedure similar to that described by Savii *et al* [13]. Hydrolysis and condensation processes occurred in acidic hydroethanolic medium (TEOS:H₂O:EtOH = 1:6:6 mole ratio, reaction pH ~ 0.9). Gelation took place after 20 days at room temperature. The wet gel was dried at 60–80 °C for 14 h, crushed and subsequently annealed for 3 h in air, every 100 °C up to 1100 °C. The x-ray diffraction data revealed that after this preparation step, the material is a ϵ -Fe₂O₃/amorphous-SiO₂ composite where the iron oxide particles represent ~29 wt% [9] and have a mean crystallite size of ~20 nm. In order to perform dielectric and magnetic measurements, the SiO₂ amorphous matrix was removed. The samples were treated in a concentrated NaOH solution at 80 °C. After 2 days the solution was centrifuged and washed several times with distilled water until a neutral pH was achieved and finally dried at 60 °C. X-ray diffraction analysis performed after this treatment revealed the disappearance of the SiO₂ amorphous matrix while the ϵ -Fe₂O₃ phase remained unaltered.

Transmission electron microscopy (TEM) observations were carried out using a Phillips CM30 microscope operating at 300 kV. Neutron powder diffraction patterns were collected in the 4–488 K temperature range at the ILL facility in Grenoble, using beamline D1B ($\lambda = 2.52$ Å). The patterns were indexed using the FullProf [14] program. Magnetic measurements were performed using a Quantum Design SQUID magnetometer. For the dielectric measurements, the particles were pressed and shaped into a pellet of about 0.44 cm² and ~0.4 mm thick with a bulk density of 2.5 g cm⁻³ which is about 50% of the ϵ -Fe₂O₃ nominal density. The pellet was subsequently coated with silver paint to make a parallel plate capacitor. Dielectric measurements were performed using an Agilent 4284A impedance analyser by placing the sample inside a PPMS Quantum Design cryostat to allow temperature and magnetic field control.

In figure 1, the TEM images of both samples before and after the removal of the SiO₂ matrix show a distribution of roughly spherical isolated nanoparticles that are well-crystallized single crystals with an average diameter ~20 nm. The structural characterization of the sample by means of x-ray diffraction, reported elsewhere [9], revealed the presence of only ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles with no traces of other ferric oxide polymorphs.

We have recently reported [9] a magnetic softening of ϵ -Fe₂O₃ at low temperature (~90–120 K) that has been related to a transition from a collinear ferrimagnet to an incommensurate magnetic structure having a much reduced coercivity and a smaller magnetization. Figure 2(a) shows powder neutron diffraction patterns taken in the 80–160 K range. Exhaustive data analysis will be presented elsewhere [15]. For the purposes of this paper, the 0.5–2.5 Å⁻¹ Q -region is of major interest. It can be appreciated that on cooling, the intensity of the (011) reflection ($Q = 0.965$ Å⁻¹) gradually lowers, and

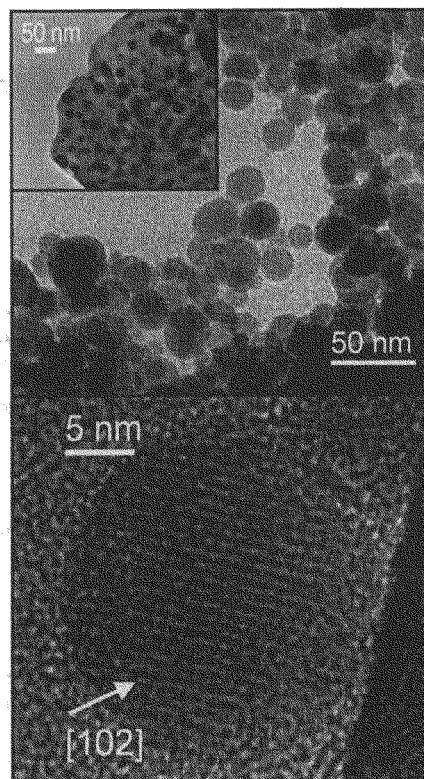


Figure 1. TEM images of the sample before and after removing the SiO₂ matrix (top). The HRTEM image (bottom) shows a defect-free single-crystalline ϵ -Fe₂O₃ nanoparticle.

simultaneously the appearance of two satellites can be clearly observed. A similar trend can be identified for the weaker (120) ($Q = 1.873$ Å⁻¹) reflection. This evolution indicates the development of an incommensurate magnetic structure; indexing of these satellites is achieved with a ~10 unit cell periodicity along the b axis [15]. In figure 2(b) we show the temperature dependence of the integrated intensity of the (011) reflection and its satellites. Data in figure 2(b) indicate that the transformation from the collinear spin structure to the incommensurate one occurs in quite a broad temperature range ~80–110 K.

Lorenz *et al* [16] have recently demonstrated the existence of magnetoelectric coupling in the orthorhombic phases of HoMnO₃ and YMnO₃ perovskites from anomalies in the dielectric and magnetic properties at the onset of an incommensurate magnetic order. Similarly, in the hexagonal phases of these manganites, dielectric anomalies are detected at the onset of (frustrated) antiferromagnetic ordering [17]. Our observations suggest that a similar behaviour could also be encountered in the ϵ -Fe₂O₃ system.

Indeed, we have found abrupt changes of the dielectric properties of ϵ -Fe₂O₃ at temperatures around the magnetic transition. In figure 3 we show the temperature dependence of the magnetization under 100 Oe of applied magnetic field (after zero-field cooling (ZFC) and field cooling processes

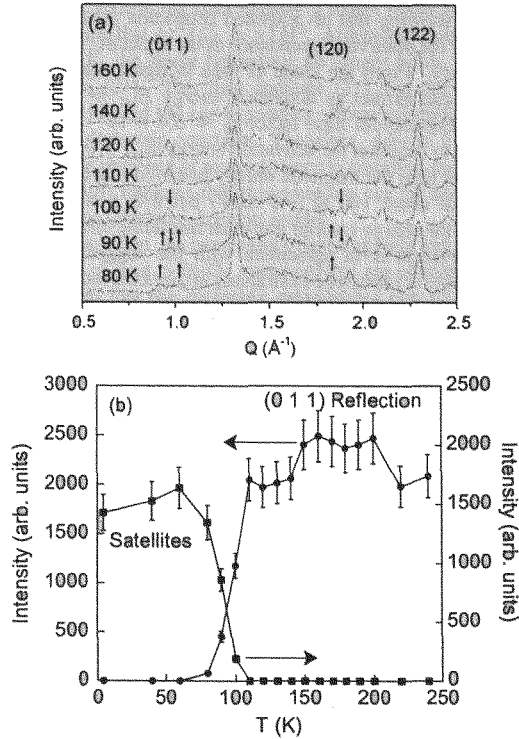


Figure 2. (a) Powder neutron diffraction patterns of ϵ - Fe_2O_3 in the 80–160 K range. (b) Temperature dependence of the integrated intensity of the (011) reflection and its satellites as deduced from the profile refinement.

(FC)); it is observed that upon cooling from the high-temperature collinear ferrimagnetic state, a sudden decrease of magnetization occurs, starting at about 110 K and ending at about 85 K. No appreciable thermal hysteresis of the magnetization has been observed. We notice that the change of magnetization occurs at the same temperature range where the incommensurate magnetic order sets in (see figure 2(b)). In figure 3 we also include the temperature dependence of the dielectric constant obtained from impedance measurements. The raw capacitance measurements (2.45 nF at 40 K) allow us to estimate a relative permittivity of about 4 for ϵ - Fe_2O_3 at 40 K. More important here is the temperature dependence of the permittivity. To emphasize these changes, we plot in figure 3 $\Delta\epsilon/\epsilon_{\min} = [\epsilon(T) - \epsilon_{\min}]/\epsilon_{\min}$, where ϵ_{\min} is the minimal value of permittivity measured in the depicted temperature range. Data in figure 3 immediately reveal an abrupt change of $\Delta\epsilon/\epsilon_{\min} \sim 30\%$ occurring at the same temperature region where the magnetic transition sets in. The measured change of permittivity $\Delta\epsilon/\epsilon_{\min} \sim 30\%$, between 80 and 140 K, is substantially larger than reported values for hexagonal rare earth manganites ($\sim 5\%$ at the Néel temperature T_N of YMnO_3 ; see for instance [17]) and comparable with that reported for the orthorhombic YMnO_3 ($\sim 60\%$ at the transition to the incommensurate antiferromagnetic state [16]).

From the microscopic point of view, the dielectric constant is related to both electronic and phononic excitations. The

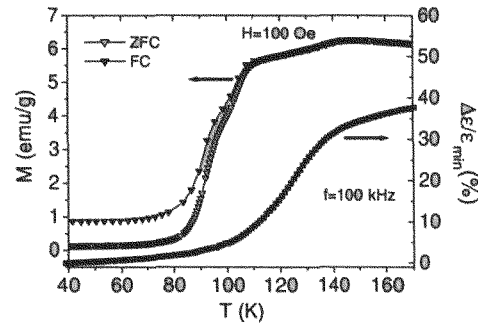


Figure 3. Dependence of the magnetization on temperature after cooling in zero field (∇) and in field (\blacktriangledown) and relative change of permittivity for ϵ - Fe_2O_3 (\blacksquare).

present experiments do not allow us to distinguish between these two possible sources of dielectric change and thus further experiments would be required. However, we may tentatively suggest that the weak spin-orbit coupling characteristic of Fe^{3+} ($3d^5$) ions will not promote substantial magnetoelastic effects and thus we do not expect significant structural changes at the transition from ferrimagnetic to incommensurate magnetic states. This suggestion is also supported by the absence, across the transition, of measurable position shifts of the nuclear peaks of the neutron diffraction patterns (see for instance the (122) reflection in figure 2(a)) and the absence of thermal hysteresis in the magnetization measurements (figure 3). On the other hand, any magnetostrictive behaviour across the magnetic transition could modify the dielectric permittivity as observed, for instance, in MnO [18], where it has been shown that the relative changes of ϵ and lattice constants (d) are correlated as $\Delta\epsilon/\epsilon \approx \gamma \Delta d/d$ with $\gamma \approx 20$ [18]. In the present case, assuming a similar γ (≈ 20), to obtain the measured $\Delta\epsilon/\epsilon \approx 30\%$ (see figure 3) an anomaly in cell parameters of the order of $\Delta d/d \approx 10^{-2}$ (due to exchange striction) should be expected. Such large changes would be clearly visible in our recent diffraction experiments (neutrons and synchrotron) [15]. This is not the case, thus indicating a negligible contribution of magnetostrictive effects to the observed variation in $\Delta\epsilon/\epsilon$.

On the other hand, the substantial line-broadening that we have observed at about 100 K in preliminary Mössbauer spectroscopy measurements [15] is fully compatible with a redistribution of electronic density. Data in figures 3 and 4(a) show that the permittivity is reduced in the incommensurate low-temperature magnetic phase. The dielectric permittivity depends on the initial and final states of the electronic configuration as $\epsilon \sim |(i|E|f)|^2/V_0^2$, where $|i\rangle$, $|f\rangle$ and V_0 represent the initial and final states and the bandgap respectively and E is the applied electric field. We note that electronic excitations in a magnetic material are spin dependent and thus the matrix element $\langle i|E|f\rangle$ and the energy gap will depend on the spin texture. Consequently, it is not trivial to predict the sign of the ϵ variation through a magnetic transition. However, these considerations provide a microscopic reason for the dependence of permittivity on the magnetic state. A similar scenario was proposed for RMnO_3 [17] where, interestingly enough, it was also found

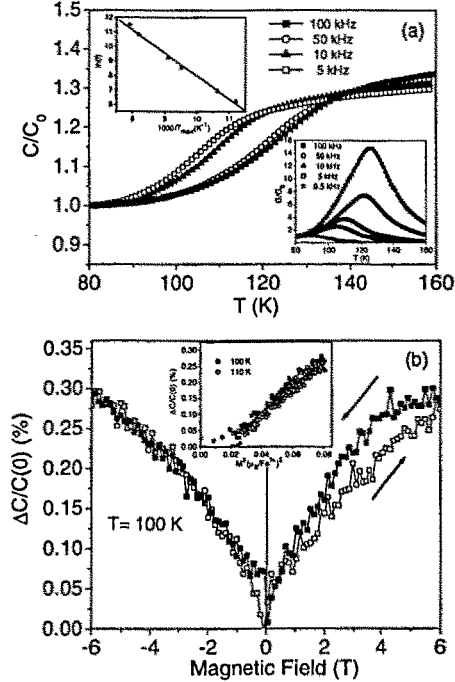


Figure 4. (a) Temperature dependence of the capacitance normalized to the capacitance value at 80 K (C_0) measured at different frequencies. The lower inset shows the corresponding conductance normalized to the G_0 values. The upper inset shows the frequency dependence for the temperature of the conductance maximum. (b) Magnetic field-induced change of the capacitance $\Delta C/C(0) = [C(H) - C(0)]/C(0)$ at 100 K in a complete cycle; closed and open symbols indicate values recorded decreasing and increasing field respectively. Inset: magnetic field-induced change of the capacitance as a function of the squared magnetization at temperatures around the magnetic transition: 100 and 110 K (closed and open symbols respectively).

that ϵ lowers at the Néel temperature. Therefore, we suggest that spin-dependent electronic excitations may dominate the changes of permittivity at around 100 K.

Impedance measurements were also performed at several frequencies between 5 and 100 kHz, and it has been found that the absolute change of permittivity $\Delta\epsilon/\epsilon_{\min}$ is weakly dependent on frequency. In figure 4(a), we present the measurements at some representative frequencies of the temperature dependence of the capacitance C/C_0 (main panel) and conductance G/G_0 (lower inset) relative to the value obtained at 80 K. We note that upon increasing the frequency, the temperatures at which the $\Delta\epsilon(T)$ jump occurs and where the relative conductance displays a maximum are both shifted to a higher temperature. This behaviour is expected in a system where dielectric polarization relaxation follows a Debye model, and where the characteristic relaxation time has a thermally activated dependence [19]. In the upper inset of figure 4(a), we plot the dependence of T_{\max} , the temperature at which the maximum of G/G_0 occurs, versus the measuring frequency, f . It is clear that in the narrow temperature range around the magnetic transition, the data follow an Arrhenius-

like form, showing that an activated relaxation process may account for the observed dependence of the dielectric response on frequency. From the slope of data in figure 4(a) (upper inset) one can extract an activation energy $E_{\text{act}} \approx 0.13$ eV and a pre-exponential time factor $\tau_0 \approx 6.4 \times 10^{-11}$ s. It is interesting to note that the activation energy $E_{\text{act}} \approx 0.13$ eV is much larger than the magnetic energy involved in a transition occurring at about 100 K (~ 8 meV) but it is a substantial fraction of the charge transfer gap in an insulating ferric oxide. This observation is in agreement with the suggestion of a dominant role of electronic excitations in the observed changes of permittivity.

One should also note in figure 4(a), that at temperatures far above or below the transition, the frequency dependence of C/C_0 is almost washed out, thus suggesting that the relevant energy scale is temperature dependent—and thus the Arrhenius behaviour holds only in a limited temperature range—and becomes exceedingly large away from the magnetic transition. In fact, this behaviour could be anticipated based on quite general grounds; indeed, if U_{HT} and U_{LT} correspond to the free energies of the high-temperature (HT) and low-temperature (LT) magnetic phases, and assuming a linear temperature dependence, then $U_{\text{HT}} = U_{\text{HT}}^0(1 + B_{\text{HT}}T)$ and $U_{\text{LT}} = U_{\text{LT}}^0(1 + B_{\text{LT}}T)$ where U^0 and B are appropriate coefficients; therefore, the relevant activation energy can be estimated as $\Delta U = U_{\text{HT}} - U_{\text{LT}}$ which will obviously be temperature dependent. Only in the temperature region around 100 K, is ΔU of the order of the excitation (or the relaxation time is within the experimental window) and it is only there that we observed a frequency-dependent response.

Data in figures 3 and 4(a) indicate that the dielectric permittivity of $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ is extremely sensitive to magnetic order and thus magnetocapacitance effects are to be expected. In order to get direct evidence of this coupling we have measured the magnetic field dependence of the capacitance at various temperatures. In figure 4(b) we show the magnetoelectric response ($\Delta C/C(0) = [C(H) - C(0)]/C(0)$) of $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ measured at 100 K (at $f = 100$ kHz). Data in figure 4(b) show a change of capacitance of about 0.3% at 6 T. It is appropriate to recall that similar magnetocapacitance changes have been found in polycrystalline orthorhombic YMnO_3 [16] and BiMnO_3 [20].

It is interesting to note that the complete capacitance cycle measured up to 6 T does not show significant hysteresis and mimics the magnetization loop measured at the same temperature (100 K) where the coercivity of $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ vanishes [9]. Interestingly enough, measurements performed at somewhat higher temperatures (not shown) indicate hysteretic behaviour of both magnetization [9] and capacitance, thus confirming the occurrence of magnetoelectric coupling. Following Smolenskii [21], Kimura *et al* [20] showed that, starting from a phenomenological Ginzburg–Landau model in the presence of magnetoelectric coupling, at temperatures close to the magnetic transition the relative change of dielectric permittivity should be proportional to the square of the magnetization: $\delta\epsilon \sim \gamma M^2$, where γ is the magnetoelectric coupling coefficient. In order to test this prediction, we have plotted the measured relative change of capacitance $\Delta C/C(0) \sim \Delta\epsilon/\epsilon(0)$ versus M^2 at some temperatures around the transition (100 and 110 K) (figure 4(b))

inset). As shown, the data display a rough linear behaviour, thus implying that $\Delta C/C_0 = \gamma \cdot M^2$. At temperatures far away from 100 K, the linear behaviour no longer holds, as found in BiMnO₃ [21]. This may indicate [21] that the magnetic hardening [9] and the corresponding strong magnetic pinning affect the dielectric constant. Therefore, data in figure 4(b) indicate the presence of magnetoelectric coupling and the inset to figure 4(b) suggests that this coupling can be described in terms of the Ginzburg–Landau model.

In conclusion, we have shown that magnetic and dielectric properties of pure ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles are coupled and we have shown that the dielectric permittivity can be modified by application of a magnetic field. To our knowledge, this is the first time that such a kind of behaviour has been reported for a single-metal ferrimagnetic oxide. A ferric oxide such as ϵ -Fe₂O₃ would have significant advantages over the Bi- or Mn-based biferroic materials, in terms of control of stoichiometry and current leakages due to its more stable chemical composition as well as from an economical point of view. Although preparation of ϵ -Fe₂O₃ oxide in functional form such as epitaxial films may be challenging, the results presented here will stimulate new work and open the door to future investigations which may be promising for applications.

Acknowledgments

Financial support from Ministerio de Educación y Ciencia (Spain), Project MAT2003-01052 and Generalitat de Catalunya, Project 2001SGR00335 is gratefully acknowledged. Neutron diffraction experiments were performed under the CRG-D1B España programme of the Ministerio de Educación y Ciencia (MEC). CF acknowledges financial support from MEC (Spain). We are greatly indebted to M Lozano (CNM-CSIC) for assistance during impedance measurements, C Bonafos and E Snoeck (CEMES-CNRS) who performed most TEM measurements and J Casabó and Ll Escriche (De-

partament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona) for their assistance in the removal of the SiO₂ amorphous matrix.

References

- [1] Wang J *et al* 2003 *Science* **299** 1719
- [2] Li J *et al* 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 5261
- [3] Sharan A *et al* 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 5169
- [4] Eerenstein W, Morrison F D, Dho J, Blamire M G, Scott J F and Mathur N D 2005 *Science* **307** 1203a
- [5] Wang J *et al* 2005 *Science* **307** 1203b
- [6] Jolivet J P, Chanéac C and Tronc E 2004 *Chem. Commun.* **481**
- [7] Zboril R, Mashlan M and Petridis D 2002 *Chem. Mater.* **14** 969
- [8] Tronc E, Chanéac C and Jolivet J P 1998 *J. Solid State Chem.* **139** 93
- [9] Jin J, Ohkoshi S and Hashimoto K 2004 *Adv. Mater.* **16** 48
- [10] Popovici M *et al* 2004 *Chem. Mater.* **16** 5542
- [11] Gich M, Roig A, Frontera C, Molins E, Sort J, Popovici M, Chouteau G, Martín y Marero D and Nogués J 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 044307
- [12] Hahn T (ed) 1992 *International Tables for Crystallography* vol A (London: Kluwer Academic) pp 786–9
- [13] Folen V J, Rado G T and Stalder E 1961 *Phys. Rev. Lett.* **6** 607
- [14] Rado G T 1964 *Phys. Rev. Lett.* **13** 335
- [15] Savii C, Popovici M, Enache C, Subrt J, Nižanský D, Bakardzieva S, Caizer C and Hrianca I 2002 *Solid State Ion.* **151** 219
- [16] Rodríguez-Carvajal J 1993 *Physica B* **192** 55
- [17] Gich M *et al* 2005 in preparation
- [18] Lorenz B, Wang Y Q, Sun Y. Y and Chu C W 2004 *Phys. Rev. B* **70** 212412
- [19] Katsufuji T, Mori S, Masaki M, Moritomo Y, Yamamoto N and Takagi H 2001 *Phys. Rev. B* **64** 104419
- [20] Lorenz B, Litvinchuk A P, Gospodinov M M and Chu C W 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 087204
- [21] Seehra M S and Helmick R E 1981 *Phys. Rev. B* **24** 5098
- [22] Kao K C 2004 *Dielectric Phenomena in Solids* (London: Elsevier Academic) pp 86–100
- [23] Kimura T, Kawamoto S, Yamada I, Azuma M, Takano M and Tokura Y 2003 *Phys. Rev. B* **67** 180401(R)
- [24] Smolenskii G A and Chupis I E 1982 *Sov. Phys.—Usp.* **25** 475

III | Conclusions

III.1 Conclusions

III.2 Perspectives de futur

III.1 Conclusions

La conclusió més general d'aquest treball és que fent servir vies químiques de sol-gel basades en els alcòxids de Si i tècniques d'extracció de solvents amb fluids supercrítics es poden obtenir compòsits de SiO₂ amorf amb materials magnètics que presenten un ampli ventall de característiques tant pel que fa a les seves propietats magnètiques com a la seva densitat, porositat o transparència. Per aconseguir aquesta diversitat de compòsits es poden combinar les següents estratègies de síntesi:

- (i) Dispersar en el sol, abans de la gel·lificació de la matriu de sílice, partícules magnètiques prèviament sintetitzades.
- (ii) Assecar supercríticament gels de SiO₂ impregnats amb precursors dels metalls de la fase magnètica.
- (iii) Obtindre els gels de SiO₂ amb els precursors de les fases magnètiques ja incorporats en el sol i fer tractaments tèrmics dels gels.

El mètode (i) té l'avantatge que en principi permet obtenir compòsits amb qualsevol fase magnètica i, a més, és possible induir anisotropia en les mostres si la síntesi dels gels es fa sota camp magnètic. Tanmateix, presenta la dificultat que és difícil obtenir mostres en què la fase magnètica no formi aglomerats i estigui homogèniament distribuïda.

S'ha mostrat que el mètode (ii) permet obtenir aerogels compòsits de gran qualitat òptica perquè permet fer rentats previs dels gels de sílice i eliminar-ne l'aigua. L'ús de complexos de coordinació anhidres com a precursors s'ha mostrat molt efectiu a l'hora d'obtenir nanopartícules inorgàniques durant l'assecatge supercrític dels gels. El principal inconvenient d'aquest mètode és que la concentració de nanopartícules queda limitada per la solubilitat del precursor en el medi alcohòlic.

Tot i que és el menys reproducible i el més difícil de controlar, s'ha demostrat la utilitat del mètode (iii) a l'hora d'obtenir fases metastables que s'estabilitzen gràcies al confinament de la matriu de sílice.

A banda d'aquesta conclusió general l'exploració dels mètodes (i), (ii), (iii) ha permès arribar a les següents conclusions de caire més particular.

1. És possible obtenir compòsits transparents ultralleugers ($\rho \sim 0.14-0.22 \text{ g/cm}^3$) i magnèticament durs ($H_c \sim 13 \text{ kOe}$) dispersant partícules de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ en un sol de gelificació ràpida TMOS/MetOH i assecant els gels per evacuació supercrítica del solvent. Fent la síntesi dels gels sota camp magnètic s'han obtingut aerogels anisòtrops òpticament i magnètica.
2. Les matrius de sílice poden ser utilitzades per dispersar nanopartícules magnètiques, fent que disminueixin les interaccions dipolars entre elles. D'aquesta manera és possible conèixer l'efecte d'aquestes interaccions en el comportament magnètic del sistema, fet que ajuda a avaluar el paper que juguen altres contribucions com ara la de la capa d'òxid superficial que envolta les nanopartícules de Fe.
3. S'ha vist que el grau de cristal·linitat de les capes d'òxid de Fe que envolten les nanopartícules de Fe pot determinar el comportament magnètic del sistema fent que dominin les interaccions dipolars (en el cas de mala cristal·linitat) o les interaccions d'intercanvi (en el cas d'una bona cristal·linitat) i es tinguin valors d' H_c i M_r/M_s elevats o més petits, respectivament.
4. Els aerogels de SiO_2 amb nanopartícules superparamagnètiques de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tenen un bon comportament com a rotadors de Faraday i poden ser interessants per a determinades aplicacions magnetoòptiques.
5. L' $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es forma a alta temperatura amb mides de partícula nanomètriques i presenta característiques estructurals i d'estabilitat intermèdies entre les de la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ i l' $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Es creu que això es degut a les baixes energies de superfície dels polimorfis γ i ϵ en comparació amb les de la fase estable α .
6. A partir de Nitrat de Fe i TEOS, EtOH i H_2O en proporcions molars 1:6:6 s'obtenen xerogels que, recuits fins a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, donen lloc a compòsits $\text{SiO}_2/\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ purs amb concentracions màximes d'un 30% en pes d' $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. El paper de la matriu de sílice és essencial per evitar que les partícules d' $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ i es transformin en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.
7. Aquests compòsits són estables almenys fins a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, que és quan comença a tenir lloc la cristal·lització de la sílice.

8. És possible eliminar la matriu de SiO₂ i quedar-se amb una mostra pura d' ϵ -Fe₂O₃ fent tractaments dels xerogels en solucions molt concentrades (~12 M) de NaOH a uns 80 °C. És possible premsar i sinteritzar les nanopartícules tot aconseguint un material compacte i processable per a determinades aplicacions.

9. A temperatura ambient l' ϵ -Fe₂O₃ és un material ferrimagnètic colineal en què els moments magnètics dels Fe³⁺ estan acoblats antiferromagnèticament i la seva temperatura de Curie és d'uns 510 K. Els moments dels Fe³⁺ en posicions octaèdriques distorsionades es cancel·len mútuament i el magnetisme d'aquesta fase prové de la diferència de moments magnètics dels àtoms en posicions octaèdriques regulars i els que estan en un entorn tetraèdric que són antiparal·lels.

10. Entre 150 i 80 K l' ϵ -Fe₂O₃ pateix una transformació de fase magnètica i estructural que provoca una disminució gradual de l'anisotropia magnètica. Aquesta transició té lloc almenys en tres etapes, que encara no s'han estudiat amb detall. Entre 150 i 110 K hi ha indicis d'una transició estructural de segon ordre que té lloc simultàniament amb un canvi d'estructura magnètica cap a un ordre incommensurable. Aquesta estructura magnètica evoluciona a mesura que disminueix la temperatura però a partir de 80 K ja no s'observen més canvis i s'ha determinat que es tracta d'una estructura incommensurable de tipus ona quadrada.

11. A temperatura ambient, l' ϵ -Fe₂O₃ té una anisotropia magnètica elevada ($K \sim 5 \cdot 10^6$ erg/cm³) i una imantació força baixa ($M_s \sim 20$ emu/g) que fan que el sistema presenti una coercivitat molt elevada. En canvi, la fase de baixa temperatura té una anisotropia magnètica significativament més petita i presenta un comportament metamagnètic.

12. S'ha vist que petits dopatges de l'estructura de l' ϵ -Fe₂O₃ amb Al fan desaparèixer la transició. Això indica que una bona estequiometria és un factor essencial perquè tingui lloc la transició de fase incommensurable però, en canvi, no sembla que la mida de partícula petita sigui un factor determinant perquè aquesta tingui lloc.

13. Coincidint amb aquesta transició cap a 100 K, s'ha detectat que l' ϵ -Fe₂O₃ presenta un acoblament magnetoelèctric que s'ha posat de manifest mesurant la dependència de la constant dielèctrica amb el camp magnètic.

III.2 Perspectives de futur

Aquest treball ha plantejat un gran nombre de preguntes encara per respondre i ha suggerit possibles temes de recerca que es poden dur a terme en el futur.

Crec que seria interessant aprofundir en les possibilitats que ofereix la síntesi directa d'aerogels de SiO_2 compòsits amb partícules magnètiques pel mètode d'impregnació amb solucions de compostos de coordinació. En particular, es podria investigar la impregnació en condicions supercrítiques i, d'altra banda, estudiar la possibilitat d'introduir surfactants a les solucions d'impregnació, la qual cosa podria servir per aïllar completament de la matriu les partícules que es formessin. Així, si el surfactant es pogués eliminar durant l'assecatge supercític, potser s'aconseguiria un sistema de partícules magnètiques no lligades mecànicament a la matriu: tindriem el *Free Rotor* del qual hem parlat a la presentació d'aquesta tesi.

L'altre camp en el qual hi ha molta feina per fer és en l'estudi de l' $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Les possibilitats que considero més interessants són les següents:

- a) Un tema d'interès fonamental és fer un estudi de les propietats superficials dels polimorfs γ , ϵ i α (per XPS per exemple) i de les seves propietats mecàniques (per nanoindentació o amb tècniques més sofisticades com ara un MET amb possibilitat d'analitzar les tensions *in situ*) per tal d'obtenir les seves energies superficials i explicar l'estabilitat relativa d'aquestes fases. Un estudi de les propietats termodinàmiques de l' $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a alta temperatura també seria un complement interessant d'aquesta recerca.
- b) Continuar estudiant les propietats magnètiques de l' $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Més concretament: mirar d'entendre la transició cap a la fase de baixa temperatura i com es comporta l'estructura magnètica a alta i baixa temperatura sota camp magnètic; estudiar amb detall el seu magnetisme

per sobre de temperatura ambient i la seva anisotropia magnètica. Per a això últim es podrien fer mesures amb mostres texturades com les que recentment s'han obtingut a partir de recuits a alta temperatura d'aliatges texturats de FePd (K. Klemens, W. Mader *Z. Anorg. Allg. Chem.* **631** (2005) 2383-2389). Finalment, també seria interessant determinar el coeficient d'expansió tèrmica en funció de la temperatura i fer estudis de magnetostricció, que podria tenir una contribució important a l'anisotropia magnètica.

- c) Continuar estudiant les propietats magnetoelèctriques de l' ϵ -Fe₂O₃. En particular caldria fer estudis detallats de l'anomalia en la permittivitat dielèctrica a 260 K que hem mostrat al final del capítol II.3.3. També valdria la pena estudiar si és possible fer mesures de polarització i obtenir directament $P(H)$ i anàlogament provar de mesurar $M(E)$, per exemple situant un condensador que tingui una pastilla d' ϵ -Fe₂O₃ com a dielèctric a l'interior d'una bobina i mesurant el corrent induït en ella quan s'aplica un voltatge al condensador.

- d) Finalment seria **interessantíssim** poder aconseguir aquest material en forma de capa prima perquè obriria enormes possibilitats d'integrar-lo en sistemes de multicapes on podria donar molt de joc gràcies a les seves característiques tan peculiars: H_c elevada, M moderada, piezoelèctric, piezomagnètic, magnetoelèctric, i qui sap si ferroelàstic o ferroelèctric. Aquesta possibilitat s'ha de considerar amb cert optimisme perquè per exemple s'ha vist que per CVD es poden fer créixer capes primes de κ -Al₂O₃ (fase isomorfa a l' ϵ -Fe₂O₃) sobre Si(111) a altes temperatures. Ja hem iniciat una primera fase exploratòria d'aquesta via d'estudi utilitzant l'ablació làser.

III | Conclusions

III.1 Conclusions

III.2 Future Prospects of Research

III.1 Conclusions

The general conclusion of this work is that by means of sol-gel chemistry based in the use of Si alkoxides and techniques of supercritical fluid extraction one can obtain nanocomposites of amorphous SiO₂ with magnetic materials that combine a range of different characteristics in properties such as the density, porosity, transparency and magnetism.

In order to prepare this diversity of composites, the following synthetic approaches can be combined:

- (i) to disperse in the sol, before the gelation of the silica matrix, magnetic particles previously synthesised.
- (ii) to supercritically dry SiO₂ impregnated with alcoholic solutions of precursors of the magnetic phase metals.
- (iii) to obtain SiO₂ gels adding to the sol the magnetic phase precursors and thermally treat the gels.

Method (i) presents the advantages that in principle allows to obtain composites of any magnetic phase and it is also possible to induce magnetic anisotropies if the gel synthesis is performed in magnetic field. However, it is difficult to obtain samples in which the magnetic phase does not form agglomerates and is homogeneously distributed.

It has been shown that with method (ii) it is possible to obtain composite aerogels of high optical quality because it allows to wash the gels before the supercritical drying in order to remove residual water. The use of anhydrous coordination complexes has been shown to be very effective to readily obtain inorganic nanoparticles during the supercritical drying of the gels. The main drawback of this method is that the nanoparticle concentration is limited by the precursor solubility in alcoholic medium.

Even though it is less reproducible and difficult to control, method (iii) has been shown to be useful to obtain metastable phases that can be stabilised thanks to the nanoparticle confinement provided by the silica matrix.

Besides this general conclusion the exploration of methods (i), (ii) and (iii) has lead us to the following more specific conclusions:

1- It is possible to obtain ultralight ($\rho \sim 0.14-0.22$ g/cm³), transparent and hard magnetic ($H_c \sim 13$ kOe) composites by dispersing particles of a Nd₂Fe₁₄B-based alloy in a fast-gelation TMOS/MetOH sol and supercritically evacuating the solvent from the gel. Performing the synthesis in a magnetic field has yielded materials optically and magnetically anisotropic.

2- Silica matrices can be used to disperse magnetic nanoparticles, thereby reducing their mutual magnetic dipolar interactions. This can be used to study the effects of this kind of interactions on the magnetic behaviour of the system, and is useful to understand the role played by other contributions such as the thin oxide layer that covers Fe nanoparticles.

3- It has been shown that the degree of crystallinity of the oxide layers covering the surface of Fe nanoparticles can be crucial for the magnetic behaviour of the system, which can be dominated by magnetic dipolar interactions (in the case of poor crystallinity) or exchange interactions (in the case of good crystallinity), and present higher or lower H_c and M_r/M_s , respectively.

4- SiO₂ aerogels containing superparamagnetic γ -Fe₂O₃ nanoparticles display an interesting behaviour as Faraday rotators and could be interesting for certain magneto-optic applications.

5- ϵ -Fe₂O₃ is formed at high temperatures (above 700 °C), in nanometric particle sizes and presents structural stability characteristics that are intermediate between those of γ -Fe₂O₃ and α -Fe₂O₃. This seems to be related to the low surface energies of the γ and ϵ polymorphs in comparison to the stable α phase.

6- Using Fe nitrate and TEOS, EtOH and H₂O in the 1:6:6 molar ratios one can obtain xerogels that once annealed up to 1100 °C result in pure SiO₂/ ϵ -Fe₂O₃ composites with ϵ -Fe₂O₃ concentrations up to 30 weight %. The role of the silica matrix is essential to avoid the growth of ϵ -Fe₂O₃ particles and its transformation to α -Fe₂O₃.

7- These composites are stable at least up to 1200 °C, the temperature where the silica crystallisation begins.

8- It is possible to get rid of the SiO₂ matrix and obtain pure ϵ -Fe₂O₃ by etching the composites in concentrated (~12 M) NaOH aqueous solutions at 80 °C. It is also possible to press and sinter those ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles getting a compact material that could be processed for certain applications.

9- At room temperature ϵ -Fe₂O₃ is a collinear ferrimagnetic material in which Fe³⁺ magnetic moments are antiferromagnetically coupled and the Curie temperature is about 510 K. The Fe³⁺ magnetic moments in distorted octahedral positions mutually cancel and the net magnetisation of this phase comes from the different magnetic moment of the atoms in tetrahedral and regular octahedral positions, which are mutually antiparallel.

10- Between 150 and 80 K, ϵ -Fe₂O₃ undergoes a magnetic and structural phase transformation that brings about a gradual decrease of the magnetic anisotropy. This transition takes place in at least three stages, that have not been studied in detail yet. Between 150 and 110 K there are some signals of a second order structural transition occurring simultaneously with a magnetic transition to an incommensurate order. This magnetic structure changes when the temperature is further decreased, but below 80 K no more changes are observed and the magnetic structure has been shown to be incommensurate of square-wave type.

11- At room temperature, ϵ -Fe₂O₃ presents a high magnetic anisotropy ($K \sim 5 \cdot 10^4$ erg/cm³) and a rather low magnetisation ($M_s \sim 20$ emu/g) that make its coercivity to be very high. In contrast, the low temperature phase has a much more reduced anisotropy and presents a metamagnetic behaviour at low fields.

12- It has been shown that the transition disappears by slightly doping the ϵ -Fe₂O₃ structure with Al. This indicates that a good stoichiometry is an essential factor for the transition to the incommensurate magnetic structure to take place and rules out the possibility that this is mainly related to the small sizes of the particles.

13- Coinciding with this magnetic transition at 100 K, a magnetoelectric coupling has been detected in ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles by measuring a magnetic field dependence of the dielectric constant.

III.2 Future Prospects of Research

This work has raised many questions that remain as yet unanswered, and has suggested some research that could be carried out in the future.

In my opinion it would be interesting to go more deeply into the possibilities offered by the direct synthesis of SiO₂ composites with magnetic nanoparticles using the method of impregnation with solutions of coordination compounds. More specifically it would be interesting to study the impregnation of the gels in supercritical conditions as well as trying to introduce surfactants in the impregnation solutions in an attempt to completely isolate the particles from the matrix. In this case, if the surfactants could be removed during the supercritical drying, one might be able to obtain a system of magnetic particles mechanically independent from the matrix that could easily rotate following the field and constitute the *Free Rotor* that we have commented in the foreword of this Thesis.

The other field in which a lot of work could be done is ϵ -Fe₂O₃. In this regard, the possibilities that I consider more interesting are the following:

- a) A topic of fundamental interest is the study of the surface properties of the γ , ϵ and α polymorphs (by XPS for instance) and their mechanical properties (using nanoindentation or more sophisticated techniques, such as TEM with a special stage to study the effect of tensions *in-situ*), in order to determine their surface energies and explain the relative stability of these phases. An interesting complement to this research would be the study of the thermodynamic properties of ϵ -Fe₂O₃ at high temperature.
- b) To pursue the study of the magnetic properties of ϵ -Fe₂O₃. More specifically: to try to understand the transition to the low temperature phase and to study the behaviour of the magnetic structures of both the

high and low temperature phases under magnetic fields (by in-field powder neutron diffraction for instance); to study in detail the magnetism above room temperature and the magnetic anisotropy of this polymorph. The latter could be done by performing magnetic measurements on textured samples of ϵ -Fe₂O₃ such those recently obtained by high temperature annealings of textures FePd alloys reported (K. Klemens, W. Mader *Z. Anorg. Allg. Chem.* **631** (2005) 2383-2389). Finally, it would be also of interest to determine the temperature dependence of the thermal expansion coefficient and undertake magnetostriction measurements since this could represent a non negligible contribution to the magnetic anisotropy.

- c) To pursue the study of magnetoelectric properties of ϵ -Fe₂O₃. In particular, it is necessary to carry out detailed studies of the dielectric permittivity anomaly detected around 260 K that has been commented at the end of chapter II.3.3. It would also be interesting to try to measure the polarisation on this material and directly obtain $P(H)$ and analogously, try to measure $M(E)$, for instance by placing a capacitor with ϵ -Fe₂O₃ as the dielectric inside a coil and measuring the induced current when a voltage is applied to the capacitor.
- d) Finally it would be **very interesting** to be able to prepare ϵ -Fe₂O₃ in thin film form, since this would open a number of different possibilities to integrate this material in multilayer systems where it could be very appealing, due to the its peculiar combination of properties: large H_c , moderate M , piezoelectric, piezomagnetic, magnetoelectric, and perhaps even ferroelastic or ferroelectric. One should be optimistic regarding this possibility, since it has been reported that thin films of κ -Al₂O₃ (a phase isomorphous to ϵ -Fe₂O₃) can be grown on Si(111) by CVD at high temperature. Preliminary studies using Pulsed laser Deposition are currently carried out.

IV | Annexos

IV.1 Tècniques experimentals

IV.2 Descripció de les fases estudiades

IV.1 | Tècniques experimentals

IV.1.1 Síntesi d' aerogels

IV.1.2 Espectroscòpia Mössbauer

IV.1.3 Mesures de rotació de Faraday

IV.1.4 Mesures de les propietats dielèctriques

IV.1.1 Síntesi d'aerogels

Els aerogels són materials sòlids amb estructura amorfa i gran porositat (~95% del seu volum és aire). Per raó de la seva estructura presenten un conjunt de propietats que no reuneix cap altre tipus de material:

- Són extraordinàriament lleugers (0.004 g/cm³ - 0.6 g/cm³).
- Tenen una elevada àrea superficial (l'equivalent a un camp de futbol per 1 g d'aerogel)
- Són aïllants tèrmics, acústics i elèctrics (una finestra d'aerogel de 2.5 cm aïlla com 10 vidres dobles).
- Tenen constants dielèctriques i índexs de refracció molt baixos.

A més, en el cas dels aerogels d'SiO₂ com els que s'ha estudiat en aquesta tesi:

- Són aïllants elèctrics.
- Són químicament inerts.
- Són transparents a la radiació visible.

Aquesta particular combinació de propietats fa que els aerogels d'SiO₂ s'utilitzin en nombroses aplicacions i siguin bons candidats per a moltes d'altres en el futur, com per exemple l'aïllament tèrmic, la catàlisi o com a sensors òptics, per citar-ne només algunes.¹

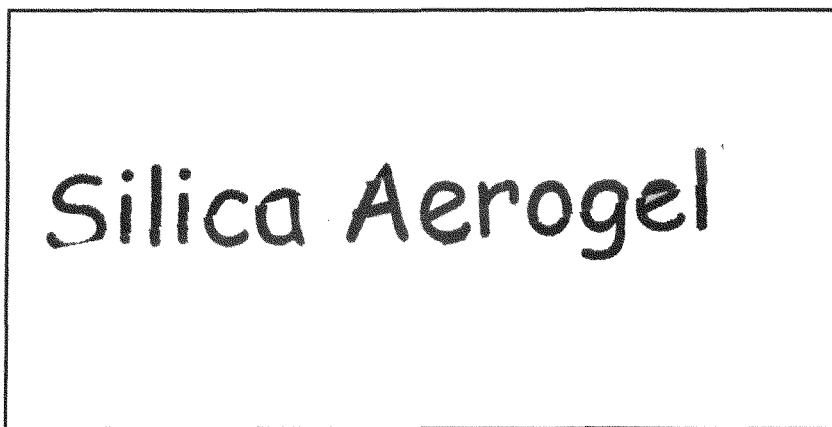


Figura IV.1.1. Fotografia d'un aerogel d'SiO₂.

Un gel es forma a partir d'una suspensió de partícules en un líquid (sol) que es comencen a agregar entre si tot formant una xarxa capil·lar (procés sol-gel). Quan aquesta estructura s'ha estès per tot el volum del recipient que conté el líquid podem dir que tenim un gel.

Tal com el seu nom indica, un aerogel és un gel en el qual s'ha substituït el líquid contingut en els seus porus per aire tot mantenint la seva estructura inicial. Això últim només s'aconsegueix amb tractaments a pressions i temperatures superiors a les del punt crític del líquid atrapat dins del gel: en aquestes condicions es pot evacuar el fluid supercrític sense que es doni una coexistència de líquid i gas que destruiria l'estructura sòlida del gel i donaria lloc a un xerogel. En aquest cas el trencament de l'estructura és degut a la tensió superficial de la interfície líquid-gas γ_{lg} , que fa que les pressions en el líquid p_l i en el gas p_g siguin diferents (vegeu la figura IV.1.2). Segons la Llei de Laplace aquesta diferència és inversament proporcional al radi dels porus:

$$p_l - p_v = \Delta p = \frac{2\gamma_{lv}}{r}$$

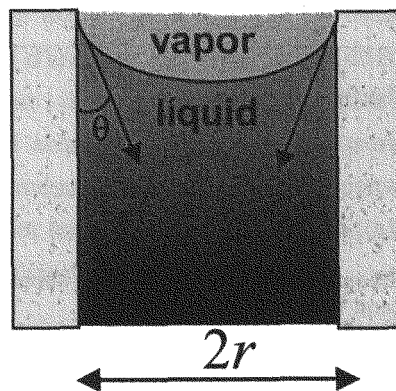


Figura IV.1.2. Esquema de l'efecte de les forces capil·lars a l'interior dels porus d'un aerogel.

Així, per a porus de 10 nm de radi i una tensió superficial com la del MetOH ($\gamma_{lg} \sim 0.0022$ N/m) es generen tensions d'1 MPa sobre l'estructura sòlida, prou elevades per trencar-la.

En general, el procés d'assecat supercrític d'un gel per obtenir un aerogel té lloc en quatre etapes (figura IV.1.3). Es comença fent augmentar la pressió fins a situar el sistema per damunt de la pressió crítica del solvent que es vol evacuar (1) i després, tot mantenint aquesta p constant, s'incrementa T fins a sobrepassar la seva temperatura crítica (2). A continuació es fa disminuir la pressió fins a pressió atmosfèrica mantenint aquesta temperatura constant (3) i, finalment (4), es deixa refredar el sistema. En el pas (3) el fluid supercrític passa a gas de manera contínua de tal manera que l'estructura del gel no es veu afectada i s'obté un aerogel.

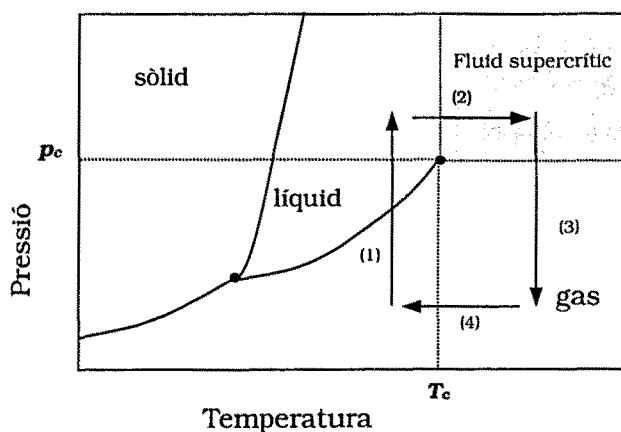


Figura IV.1.3. Esquema del procés d'assecat supercrític d'un gel per obtenir un aerogel.

IV.1.2 Espectroscòpia Mössbauer

L'espectroscòpia Mössbauer es basa en l'emissió i absorció nuclear ressonant sense retrocés de fotons d'energies d'entre uns 10 i 100 keV. És una tècnica extraordinàriament útil per a l'estudi d'aspectes relacionats amb l'estructura electrònica dels sòlids com ara l'enllaç químic o el magnetisme perquè permet detectar variacions en els nivells d'energia nuclears provocats per l'acoblament electromagnètic entre la càrrega del nucli i les càrregues electròniques que l'envolten.

En un experiment Mössbauer s'obté un espectre d'energies dels nuclis d'un determinat isòtop AZ en un material sòlid. S'envien a la mostra (l'absorbent) raigs γ modulats en energia i s'enregistra la intensitat de radiació γ transmesa en funció de la seva energia. Per tal que hi hagi absorció, cal que aquests raigs γ tinguin energies molt properes a una transició nuclear de l'isòtop AZ de la mostra, $E_{absor.}$. Per aquest motiu la font de raigs γ és un material radioactiu que en desintegrar-se dona lloc a aquest isòtop en estat excitat ${}^AZ^*$ que, quan es desexcita, emet fotons d'energia $E_{font} \approx E_{absor.}$. Les diferències en l'entorn cristal·lí dels nuclis AZ de la font i de la mostra fan que aquestes energies no coincideixin exactament i si es vol aconseguir que hi hagi absorció ressonant, cal modular l'energia dels fotons emesos per la font. Això s'aconsegueix muntant la font en un suport mòbil que pot fer que es desplaci a velocitat v respecte la mostra de tal manera que gràcies a l'efecte Doppler tindrem:

$$E'_{font} = E_{font} \left(1 \pm \frac{v}{c} \right)$$

Així, per a determinats valors de v es complirà $E'_{font} = E_{absor.}$ i la mostra absorbirà els fotons que li arribin de la font, que seran majoritàriament reemesos en totes direccions i amb la mateixa energia i, per tant, absorbits novament tot donant lloc a un efecte ressonant que farà que un detector situat en la direcció dels fotons incidents detecti menys radiació que quan no hi ha absorció. Si la velocitat de la font es fa variar de manera periòdica i per a les diferents velocitats (i.e. per a les diferents energies dels fotons emesos) els comptes del detector s'enregistren separatament s'obté l'espectre d'energies del

nuclis A_Z de la mostra. Això s'aconsegueix col·locant la font sobre un transductor electromagnètic (semblant a un altaveu) que la fa vibrar controladament gràcies a un generador de funcions que està sincronitzat amb analitzador multicanal que rep els senyals del detector (vegeu la figura IV.1.4).

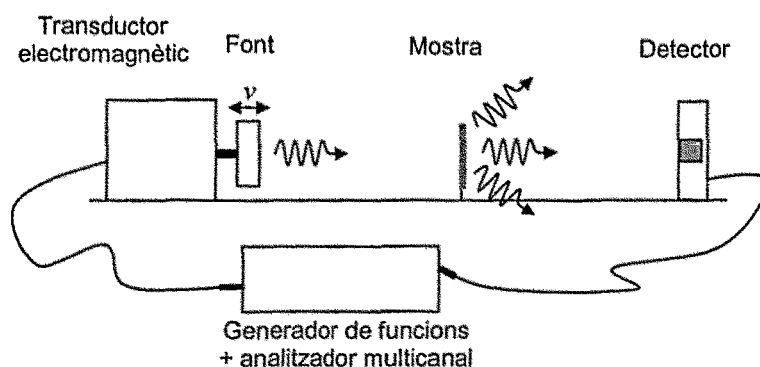


Figura IV.1.4. Esquema dels diferents components d'un espectròmetre Mössbauer.

A efectes pràctics, l'espectroscòpia Mössbauer només és possible amb molt pocs isòtops, entre els quals un dels més utilitzats és el ${}^{57}\text{Fe}$. L'espectròmetre de l'ICMAB treballa amb aquest isòtop i permet estudiar mostres que continguin Fe, com és el cas totes les fases magnètiques que s'han estudiat en aquesta tesi. En aquest cas la font radioactiva que s'utilitza és de ${}^{57}\text{Co}$, que per captura electrònica dona lloc a nuclis excitats de ${}^{57}\text{Fe}$ amb espín $I = 5/2$. Majoritàriament els nuclis es desexciten cap a un estat amb $I = 3/2$ (emetent un fotó de 122.06 keV) que finalment passa a l'estat fonamental $I = 1/2$ tot emetent un fotó de 14.4 keV. El fet que l'energia d'aquest fotó sigui petita fa que la seva emissió es doni sense retrocés i possibilita l'efecte Mössbauer amb aquest isòtop, que d'altra banda només representa el 2.19% del Fe natural.

Per tant, amb l'espectre Mössbauer de ${}^{57}\text{Fe}$ es detecten a quines energies, respecte E_0 , es donen transicions nuclears $I = 3/2 \rightarrow I = 1/2$ en els àtoms de ${}^{57}\text{Fe}$ de la mostra que s'està analitzant. En general, les interaccions electromagnètiques entre el nucli i els electrons que l'envolten provoquen desplaçaments i/o desdoblaments dels nivells d'energia nuclears (és el que s'anomena estructura hiperfina) que són característics de cada material i depenen de les seves propietats químiques, estructurals i magnètiques. L'estructura hiperfina queda reflectida en l'espectre Mössbauer i es caracteritza a través de tres paràmetres bàsics que comentarem a continuació i que es poden

associar a diferents interaccions electromagnètiques entre els nuclis i els electrons atòmics.

El desplaçament isomèric (*isomer shift*)

La interacció electrostàtica entre els electrons i el nucli modifica els nivells energètics nuclears. Aquesta modificació ΔE depèn dels radis nuclears en l'estat fonamental i excitat ($R_{exc.}$ i $R_{fon.}$, respectivament) i de la densitat electrònica al nucli $\rho(0)$ segons l'expressió:

$$\Delta E = k(R_{exc.}^2 - R_{fon.}^2)\rho(0)$$

El que es detecta experimentalment, δ , és la diferència d'aquestes modificacions energètiques entre la font i l'absorbent:

$$\delta = \Delta E_{absor.} - \Delta E_{font}$$

Amb la finalitat d'expressar aquest paràmetre de forma objectiva, és a dir, sense que depengui de la naturalesa de la font, el desplaçament isomèric es dona en relació amb el desplaçament $\delta_{\alpha-Fe}$ que s'obté per a un patró d' $\alpha-Fe$ a temperatura ambient.

$$\delta_{Fe} = \delta - \delta_{\alpha-Fe}$$

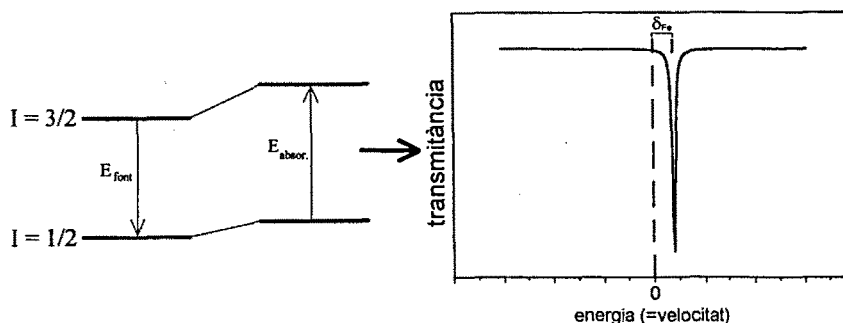


Figura IV.1.5. La interacció electrostàtica entre el nucli i els electrons atòmics produeix un desplaçament en els nivells energètics nuclears que en l'espectre Mössbauer queda reflectit en el desplaçament isomèric, δ_{Fe} . Extret de la ref. 2 amb permís de l'autor.

El desdoblament quadripolar (quadrupole splitting)

El desdoblament quadripolar és degut a la interacció entre el moment quadripolar del nucli i el gradient de camp elèctric (GCE) que s'hi produeix. En el cas de l'isòtop ^{57}Fe , quan existeix un GCE en el nucli s'origina un desdoblament del nivell d'energia de l'estat excitat. La separació entre aquests dos subnivells, Δ , és el que s'anomena desdoblament quadripolar (vegeu la figura IV.1.6). Δ és proporcional al GCE en el nucli que al seu torn depèn dels electrons de valència i d'una contribució del camp cristal·lí.

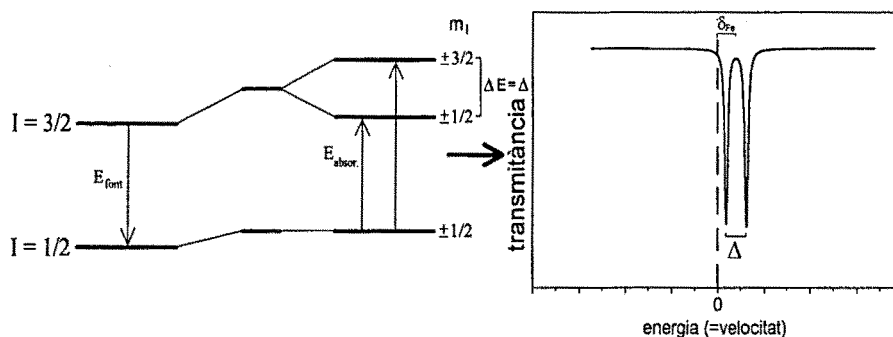


Figura IV.1.6. Si l'entorn electrònic del nucli és asimètric la interacció entre el gradient de camp elèctric que creen en el nucli i el moment quadripolar nuclear de l'estat excitat provoquen un desdoblament d'aquest nivell que, si és prou important, es tradueix en l'aparició de dues línies d'absorció en l'espectre Mössbauer (doblet). La separació entre aquestes línies, Δ , s'anomena desdoblament quadripolar. Extret de la ref. 2 amb permís de l'autor.

El camp hiperfí

Si els electrons creen un camp magnètic en el nucli aquest interacciona amb els moments magnètics de l'espí nuclear dels estats fonamental i excitat del ^{57}Fe i fa que es trenqui la degeneració en energia dels seus estats i que cada subnivell es desdobli en dos (vegeu la figura IV.1.7). Les regles de selecció fan que només siguin possibles les transicions entre nivells tals que $\Delta m_1 = 0, \pm 1$, és a dir, sis en total i, per tant, a l'espectre Mössbauer apareix un sextet. A més, la separació en energies dels nivells de les línies més externes és proporcional al camp magnètic a què està sotmès el nucli, que anomenem camp hiperfí H_{hip} .

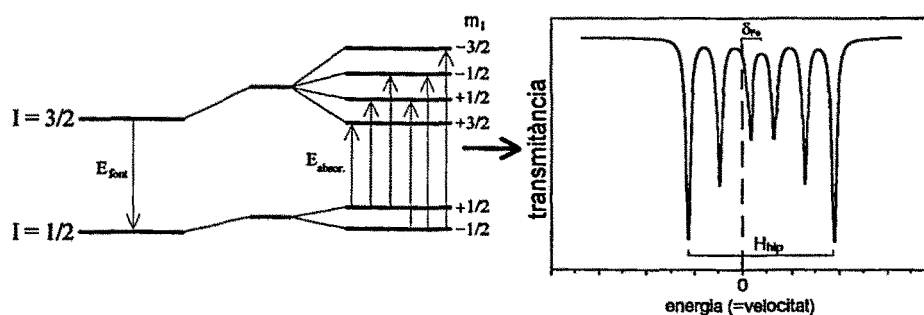


Figura IV.1.7. La interacció entre els moments magnètics nuclears i el camp creat pels electrons en el nucli fa que els nivells energètics nuclears es desdoblin i que en l'espectre Mössbauer apareguin sis línies d'absorció (sextet). Extret de la ref. 2 amb permís de l'autor.

Els paràmetres δ_{Fe} , Δ i H_{hip} , tenen uns valors característics per a cada un dels entorns cristal·logràfics de Fe de les diferents fases presents en un determinat material. Per tant, un espectre Mössbauer és la superposició de les contribucions dels diferents entorns i l'àrea relativa de cada contribució és proporcional a la quantitat d'àtoms de ^{57}Fe que hi ha en aquell tipus d'entorn. Així, l'espectroscòpia Mössbauer és una tècnica que dona informació "local" que resulta molt útil per estudiar el desordre estructural o la quantitat relativa de les diferents fases presents en una mostra. D'altra banda, la sensibilitat de l'estructura hiperfina al camp magnètic fa que aquesta sigui una tècnica important per a la caracterització dels materials magnètics que contenen Fe ja que la informació que ens dona es complementa amb la que s'obté a partir d'altres tècniques com ara la magnetometria o la difracció de neutrons. Finalment, com que la vida mitjana dels estats excitats de l'isòtop ^{57}Fe és d'uns 100 ns, aquesta tècnica té un temps característic de mesura d'uns 10^{-7} s, que permet utilitzar-la per estudiar fenòmens dinàmics com ara el superparamagnetisme, les transferències de càrrega o les transicions d'espí.

IV.1.3 Mesures de rotació de Faraday

Les mesures de rotació de Faraday es realitzen amb un sistema com el que s'esquematitza a la figura IV.1.8 i que consisteix en un emissor de llum làser, dos polaritzadors lineals entre els quals se situa la mostra i un detector que enregistra la intensitat de llum transmesa.³

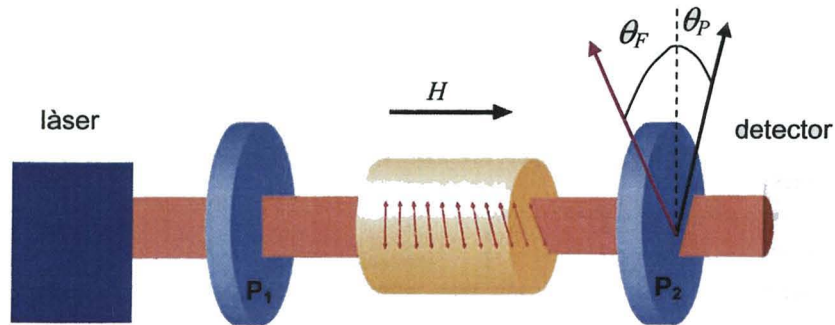


Figura IV.1.8. Esquema del muntatge experimental per mesurar la rotació de Faraday.

El primer polaritzador, P_1 , serveix per fer que el feix de llum incident estigui linealment polaritzat i el segon, P_2 , serveix per analitzar la rotació de la polarització en el material, θ_F , provocada per l'efecte Faraday. Com veurem a continuació, la determinació de θ_F a per a diferents valors del camp H aplicat es fa de manera indirecta a partir de mesurar la variació de la intensitat de llum transmesa amb i sense camp aplicat.

Aquesta mesura es basa en la llei de Malus que ens dóna la intensitat de llum transmesa I a través d'un polaritzador, l'eix de transmissió del qual forma un angle θ amb la polarització del feix incident, d'intensitat I_0 :

$$I = I_0 \cos^2 \theta \quad (1)$$

De fet, aquesta expressió només és vàlida si la llum incident està completament polaritzada. Quan això no es compleix, és a dir, si encara hi ha llum transmesa quan $\theta=90^\circ$, la llei de Malus es pot expressar com

$$I = I_{\perp} + (I_{\parallel} - I_{\perp}) \cos^2 \theta \quad (2)$$

on I_{\perp} i I_{\parallel} són les intensitats transmeses a $\theta = 90^\circ$ i $\theta = 0^\circ$, respectivament.

D'altra banda, en un muntatge com el de la figura IV.2.8, en què hi ha un material que presenta l'efecte Faraday, l'angle entre l'eix de transmissió de l'analitzador i la direcció de polarització del feix que hi incideix és $\theta = \theta_F + \theta_p$, on θ_p és l'angle que formen els eixos de transmissió del polaritzador P_1 i de l'analitzador P_2 . En aquest cas la llei de Malus s'expressarà

$$I = I_{\perp} + (I_{\parallel} - I_{\perp}) \cos^2(\theta_F + \theta_p) \quad (3)$$

i tindrem que

$$\theta_F = \arccos\left(\sqrt{\frac{I - I_{\perp}}{I_{\parallel} - I_{\perp}}}\right) - \theta_p \quad (4)$$

Per tant, per obtenir $\theta_F(H)$ cal fer el següent:

- i) A camp magnètic zero cal mesurar I_{\perp} (amb $\theta_p = 90^\circ$) i I_{\parallel} (amb $\theta_p = 0^\circ$).
- ii) Amb $\theta_p = 45^\circ$ s'ha de mesurar la intensitat transmesa I_{45} que hauria de coincidir amb $\frac{I_{\perp} + I_{\parallel}}{2}$.
- iii) Amb $\theta_p = 45^\circ$ i sota camp aplicat cal mesurar la intensitat transmesa I .

Les mesures sota camp es fan a $\theta_p = 45^\circ$ perquè és la configuració en què hi ha la major sensibilitat, tal com es pot veure derivant respecte de θ l'equació (2):

$$\frac{dI}{d\theta} = 2(I_{\parallel} - I_{\perp}) \cos\theta \sin\theta$$

que presenta un màxim a $\theta = 45^\circ$.

IV.1.4 Mesures de les propietats dielèctriques

La caracterització de les propietats dielèctriques de l' $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ s'ha fet a partir de mesures de la impedància d'un condensador en què el dielèctric és una pastilla d'aquest material de gruix d i àrea A (vegeu la figura IV.1.9). L'objectiu d'aquest tipus de mesures és determinar la permitivitat dielèctrica del material que hi ha entre les plaques del condensador que, en general, s'expressa amb un nombre complex $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$

A continuació veurem com es poden obtenir ϵ' i ϵ'' a partir de les mesures d'impedància.

En primera aproximació es pot considerar que el circuit equivalent del condensador que hem muntat és una resistència, R , en paral·lel amb una capacitat, C i una font de tensió alterna de freqüència ω .

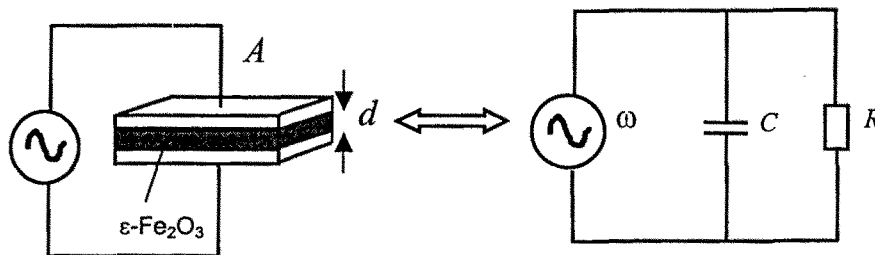


Figura IV.1.9. Esquema del muntatge experimental per fer la caracterització dielèctrica de l' $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ i el seu circuit equivalent.

La impedància equivalent Z d'aquest circuit és

$$Z = \frac{Z_R Z_C}{Z_R + Z_C},$$

on Z_R i Z_C són les impedàncies de la resistència i la capacitat:

$$Z_R = R; \quad Z_C = \frac{-j}{C\omega}.$$

$$\text{Per tant, } Z = \frac{Z_R Z_C^*}{Z_R + Z_C} = \frac{-Rj/C\omega}{R - j/C\omega} = \frac{\frac{R}{C^2\omega^2} - \frac{jR^2}{C\omega}}{R^2 + \frac{1}{C^2\omega^2}} = \frac{R - jR^2C\omega}{R^2C^2\omega^2 + 1}.$$

Aquesta impedància equivalent complexa es pot representar en un diagrama d'Argand en funció de la seva part real Z' i imaginària Z'' les quals a partir de l'expressió anterior són:

$$Z' = \frac{R}{1 + R^2C^2\omega^2} ; \quad Z'' = \frac{R^2C\omega}{1 + R^2C^2\omega^2}$$

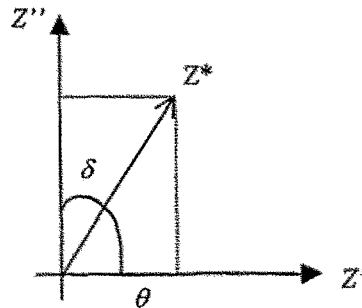


Figura IV.1.10. Diagrama d'Argand de la impedància complexa.

La figura IV.1.10 mostra que $\operatorname{tg}\theta = \frac{Z''}{Z'}$ i $\operatorname{tg}\delta = \frac{Z'}{Z''} \equiv D$, que és l'anomenat factor de dissipació, relacionat amb les pèrdues d'energia del procés de polarització del dielèctric.

A partir de Z' i Z'' es pot obtenir la capacitat C del condensador que en el tipus de configuració que hem considerat, està relacionada amb la part real de la permitivitat dielèctrica ϵ' del material que hi ha entre les plaques segons:

$$\epsilon' = \frac{Cd}{A}$$

A continuació, la part imaginària de la permitivitat, ϵ'' , s'obté multiplicant ϵ' pel factor de dissipació

$$\epsilon'' = \epsilon' \frac{Z'}{Z''} = \epsilon' \operatorname{tg}\delta = \epsilon' D$$

IV.3 | Descripció de les fases estudiades

En aquest treball s'han estudiat diferents fases magnètiques d'entre les quals destaquen els òxids que contenen Fe. En aquest apèndix es descriuen les seves estructures cristal·lines i magnètiques i es comenten els aspectes singulars de cada un d'ells. A la taula I es donen diferents propietats magnètiques i estructurals d'aquests compostos:⁴ l'estat d'oxidació dels cations, el tipus d'estructura cristal·lina amb la cel·la i el grup espacial de simetria entre parèntesis, el(s) tipus d'ordenament(s) magnètic(s), la temperatura per sota de la qual es dóna aquest ordenament magnètic⁵ (T_c), la presència d'algun tipus de transició de fase magnètica i/o estructural amb la temperatura a la qual té lloc entre parèntesis, la magnetització de saturació a temperatura ambient, $M_s(TA)$ i la constant d'anisotropia magnètica efectiva, K_{eff} .

Fase	Cations	Estructura	Ordre magnètic	T_c (K)	Altres transicions	$M_s(TA)$ (emu/g)	K_{eff} (J/m ³)
FeO	Fe ²⁺	NaCl amb vacants cúbica ($Fm\bar{3}m$)	AF	200			
NiFe ₂ O ₄	Ni ²⁺ /Fe ³⁺	Espinel·la inversa cúbica ($Fd\bar{3}m$)	FI	850		52	5.4·10 ³
Fe ₃ O ₄	Fe ²⁺ /Fe ³⁺	Espinel·la inversa cúbica ($Fd\bar{3}m$)	FI	850	T. Verwey (120 K)	90-100	10 ⁵
γ -Fe ₂ O ₃	Fe ³⁺	Espinel·la inversa amb vacants cúbica ($Fd\bar{3}m$)	FI	> 670	Vacants ordenades?*	60-80	10 ⁵
α -Fe ₂ O ₃	Fe ³⁺	Corindó Hexagonal ($R\bar{3}c$)	c-AF/AF	956	T. Morin (260 K)	0.4	3·10 ⁴
ϵ -Fe ₂ O ₃	Fe ³⁺	Ròmbica ($Pna2_1$)	FI/EI	510	150-80 K	20-25	5·10 ⁵
β -Fe ₂ O ₃	Fe ³⁺	Bixbyita Hexagonal ($Ia\bar{3}$)	AF	119			
Fe		Cúbica ($Im\bar{3}m$)	FM	1044		222	4.8·10 ⁴
Nd ₂ Fe ₁₄ B		Tetragonal (PA_2/mnm)	FM	600		171	4.8·10 ⁶

Taula I. Característiques magnètiques i estructurals de les fases estudiades en aquest treball. Les abreviacions per als diferents tipus d'ordenament magnètic són AF: antiferromagnètic; c-AF: antiferromagnètic *canted*; EI: estructura incommensurada; FI: ferrimagnètic; FM: ferromagnètic* : sobre aquesta qüestió encara no hi ha un consens general.

Malgrat que a continuació no se'n comentarà res més, a la taula també s'han inclòs les dades referents a les fases magnètiques metàl·liques estudiades a la tesi, l' α -Fe i el $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ i a l'únic polimorf d'òxid de Fe (III) que no s'ha estudiat, el β - Fe_2O_3 .

A la taula II es donen els paràmetres hiperfins de les contribucions als espectres Mössbauer dels diferents entorns cristal·logràfics (Fe_i) dels òxids de Fe:⁶

Fase	T (K)	Fe_i	δ_{Fe_i} (mm/s)	Δ_{Fe_i} (mm/s)	H_{hip} (T)	A_{rel} (%)
FeO	295	Fe_1	0.95	0.44		100
Fe_3O_4	295	Fe_1	0.26	-0.02	49	66
		Fe_2	0.67	0	46	33
γ - Fe_2O_3	295	Fe_1	0.27	0	48.8	37.5
		Fe_2	0.41	0	49.9	62.5
α - Fe_2O_3	295	Fe_1	0.37	-0.2	51.7	100
	4.2	Fe_1	0.49	0.41	54.2	100
ε - Fe_2O_3	200	Fe_{D01}	0.47	-0.172	48.3	25
		Fe_{D02}	0.39	-0.34	48.3	25
		Fe_{T}	0.25	-0.175	29.9	25
		Fe_{RO}	0.42	0.006	44.8	25
	92	Fe_{D01}	0.49	0.18	49.4	25
		Fe_{D02}	0.45	-0.27	49.4	25
		Fe_{T}	0.32	0.02	40.8	25
		Fe_{RO}	0.49	0.0	45.6	25
β - Fe_2O_3	80	Fe_1	0.4	0.7	35.5	75
		Fe_2	0.37	0.7	41.0	25

Taula II. Paràmetres hiperfins dels diferents òxids de Fe: el desplaçament isomèric relatiu al Fe δ_{Fe_i} , el desdoblament quadrupolar Δ , el camp hiperfí H_{hip} , i la contribució relativa a l'espectre A_{rel} .

A continuació comenten una mica més en detall diferents aspectes de l'estructura dels òxids de Fe a excepció de l' ε - Fe_2O_3 que ja s'ha tractat a bastament en l'apartat II.3.

1-La wustita (FeO)

A pressió atmosfèrica aquesta òxid de Fe (II) només és estable per sobre de 570 °C però fent un refredament ràpid des d'alta temperatura és possible establir-lo a temperatura ambient.⁷ Tot i que se sol expressar amb la fórmula nominal FeO, és més apropiat referir-se a aquesta fase com a $Fe_{1-x}O$, a causa de les vacants catióniques que presenta (amb $0.83 < 1-x < 0.95$) fet que també implica que $2x$ dels cations canviïn el seu estat d'oxidació a Fe^{3+} . La seva estructura cristal·lina és cúbica centrada a les cares de tipus NaCl on els cations Fe^{2+} ocupen forats octaèdrics i hi ha 4 unitats de fórmula per cel·la unitat tot i que però com hem dit també presenta vacants de Fe^{2+} i cations Fe^{3+} els quals de vegades ocupen forats tetraèdrics (vegeu la figura IV.2.1).

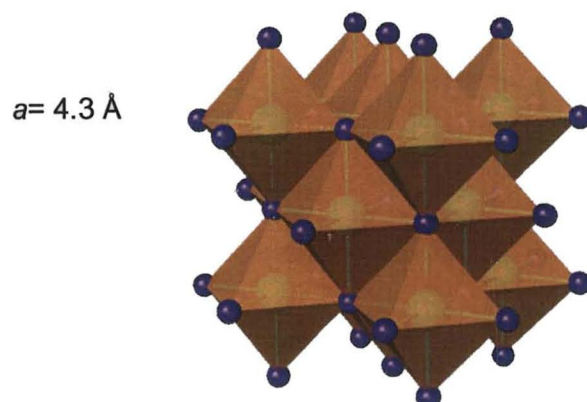


Figura IV.2.1. Estructura cristal·lina de la wustita. Els cations Fe^{2+} ocupen forats octaèdrics que presenta l'empaquetament cúbic compacte d'anions O^{2-} (en lila).

A temperatura ambient la wustita és paramagnètica i per sota d'uns 200 K presenta un ordenament antiferromagnètic dels moments magnètics dels Fe^{2+} , tot i que la temperatura de Néel depèn de la concentració de defectes.

Tal com mostra la figura IV.2.2. els moments magnètics en els plans (111) s'ordenen ferromagnèticament però tenen direccions oposades a les dels plans veïns, fet que fa que el volum de la cel·la magnètica sigui el doble del de la cel·la cristal·lina.

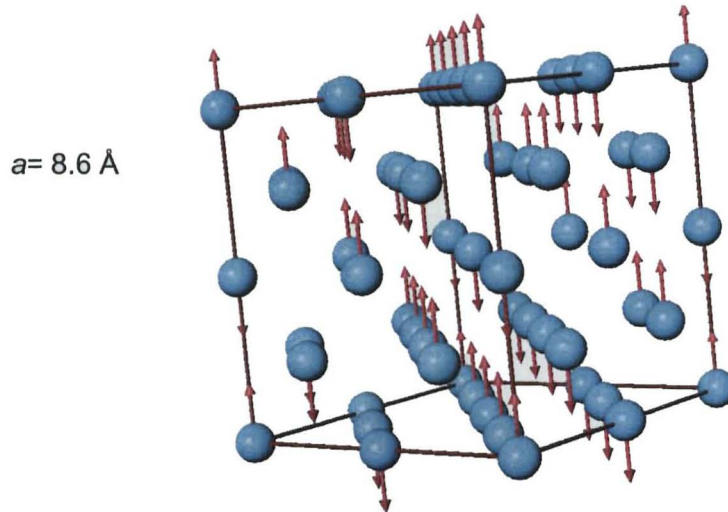
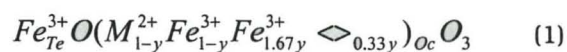


Figura IV.2.2. Estructura magnètica de la wustita.

2-Les espinel·les ferrimagnètiques (NiFe_2O_4 , Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

La ferrita de níquel (NiFe_2O_4), la magnetita (Fe_3O_4) i la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) presenten imantacions importants i constants d'anisotropia moderades que fan que siguin materials magnètics de gran importància tecnològica com a imants i suports per a la gravació magnètica. Les seves estructures estan molt relacionades entre sí perquè totes tres pertanyen a la família de les ferrites cúbiques de tipus $\text{MO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, on M és un catió metàl·lic divalent. Els materials d'aquesta família cristal·litzen en l'estructura prototípica de l'espinel·la ($\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) que consisteix en un empaquetament d'àtoms d'oxigen cúbic centrat en les cares en què els cations divalents ocupen forats tetraèdrics i els cations trivalents es troben en els forats octaèdrics. Tanmateix, les espinel·les magnètiques que s'han estudiat en aquesta tesi són del tipus que s'anomena *invers* perquè a diferència de l'espinel·la *normal* el catió divalent ocupa forats octaèdrics (Oc) juntament amb la meitat dels Fe^{3+} , mentre la meitat restant dels Fe^{3+} es troba en forats tetraèdrics (Te). En cada cel·la unitat hi ha 8 unitats de

fórmula. En el cas de la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, els únics cations presents són de Fe^{3+} i l'augment de càrrega positiva es compensa amb l'aparició de vacants. La distribució dels cations en aquestes fases es pot expressar de manera general com



on $\langle \rangle$ representa les vacants, $y=0$ per al NiFe_2O_4 i el Fe_3O_4 i $y=1$ per a la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

$a(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 8.394 \text{ \AA}$
 $a(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 8.346 \text{ \AA}$
 $a(\text{NiFe}_2\text{O}_4) = 8.357 \text{ \AA}$

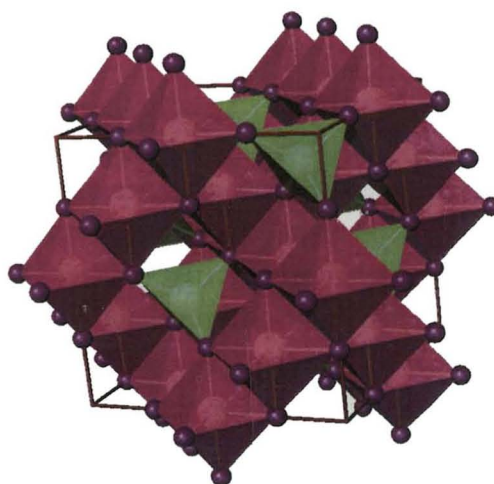


Figura IV.2.3. Estructura cristal·lina de l'espinel·la inversa. Els forats tetraèdrics estan ocupats per cations Fe^{3+} i els octaèdrics indistintament per cations Fe^{3+} i Ni^{2+} (en el NiFe_2O_4), Fe^{2+} (en el Fe_3O_4) o vacants (en el $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Les espinel·les són estructures ferrimagnètiques. En una cel·la unitat de NiFe_2O_4 o Fe_3O_4 , els moments magnètics dels 8 cations Fe^{3+} i els 8 cations M^{2+} que ocupen els llocs octaèdrics són paral·lels entre sí i antiparal·lels amb els moments magnètics dels 8 cations Fe^{3+} en posicions tetraèdriques que també estan acoblats ferromagnèticament entre ells. Així, tal com es representa a la figura IV.2.4 els moments magnètics dels cations Fe^{3+} es compensen i el moment magnètic resultant és degut als cations M^{2+} .

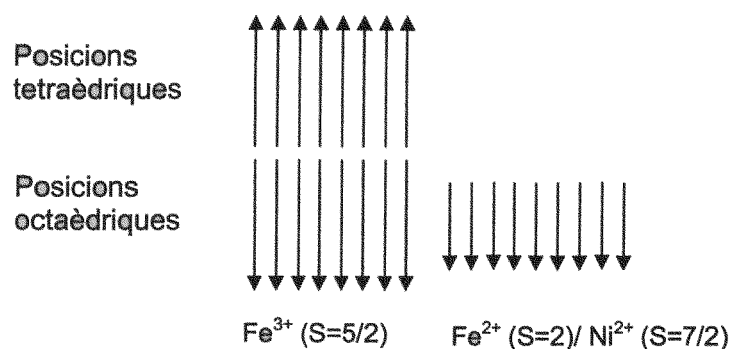


Figura IV.2.4. Ordenament magnètic en una cel·la unitat de l'espinel·la inversa. Els moments magnètics dels 8 cations Fe^{3+} es compensen i el moment resultant és degut als 8 cations M^{2+} .

Per tant, les magnetitzacions de saturació de les diferents espinel·les es poden obtenir considerant la figura IV.2.4 i sabent que el moment magnètic d'un catió 3d val $2S\mu_B$ on S és el seu espí. Per exemple, per a la magnetita com que el moment resultant és degut als 8 Fe^{2+} amb $S=2$, tenim un moment resultant de $8 \cdot (2 \cdot 2\mu_B) = 32\mu_B$ per cel·la unitat que equival⁸ a una magnetització de saturació d'uns 98.6 emu/g que està d'acord amb les dades de la taula I.

En el cas de la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, en què no hi ha cations divalents, el moment resultant és degut al major nombre de cations Fe^{3+} que hi ha en els llocs octaèdrics. A partir de (1) es resulta que aquest excés de cations és de $(1.67 \cdot 8) - 8 = 5.36$ per cel·la unitat, fet que dóna lloc a un moment magnètic resultant de $5.36 \cdot (5\mu_B) = 26.8\mu_B$ per cel·la unitat (i.e. una $M_s = 87.8$ emu/g).

Particularitats estructurals de les espinel·les amb un sol element

Tal com es pot veure a la taula I, les espinel·les que només contenen Fe i O, presenten algun tipus de transició per sota de temperatura ambient que a continuació comentarem breument.

i) La transició de Verwey de la magnetita

En la magnetita, els llocs octaèdrics són ocupats indistintament per Fe^{2+} o Fe^{3+} i per aquesta raó se'ls pot assignar una càrrega nominal de +2.5. Quan es refreda per sota de a 122 K la magnetita presenta l'anomenada transició de Verwey, una transició de primer ordre caracteritzada per una disminució de conductivitat de vora dos ordres de magnitud que va acompanyada d'un canvi de simetria en l'estructura i un ordenament dels cations Fe^{2+} i Fe^{3+} provocat per la disminució de l'energia tèrmica disponible per a l'intercanvi de càrrega entre les diferents posicions catióniques que seria la causa de la disminució de conductivitat. Aquesta fase de baixa temperatura es pot descriure amb una cel·la ròmbica⁹ com la que es mostra a la figura IV.2.5

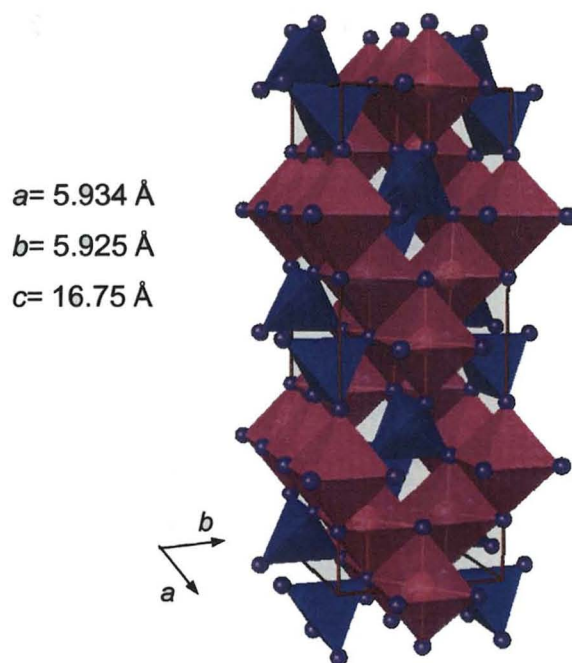


Figura IV.2.5. Estructura cristal·lina de la magnetita per sota de la transició de Verwey en què els cations Fe^{2+} ocupen les posicions tetraèdriques i els Fe^{3+} les octaèdriques.

Tanmateix, cal esmentar que avui dia la transició de Verwey continua essent l'objecte de molts estudis i controvèrsies i recentment s'ha posat en dubte aquest model basat en l'ordenament catiónic a baixa temperatura.¹⁰

ii) L'ordenament de vacants de la maghemita

En la maghemita, a alta temperatura les vacants ocupen qualsevol dels llocs octaèdrics sense presentar cap mena d'ordenament. Tanmateix, es va posar de manifest que a baixa temperatura les vacants s'ordenen i donen lloc a una superestructura que provoca una distorsió en la cel·la que passa a ser tetragonal (grup espacial $P4_32_12$) amb $c \sim 3a$ a 4 K, tot i que es pot aproximar amb una cel·la amb una distorsió tetragonal més petita $a=8.3396 \text{ \AA}$, $c=8.3321 \text{ \AA}$ (vegeu la figura IV.2.6).¹¹ D'altra banda, tot sembla indicar que l'ordenament de les vacants té importants efectes sobre les propietats magnètiques de les nanopartícules d'aquesta fase.¹² Tanmateix, l'ordenament de vacants en la maghemita és una qüestió oberta sobre la qual encara es continua investigant.

$$a = b = 8.3396 \text{ \AA}$$
$$c = 8.3321 \text{ \AA}$$

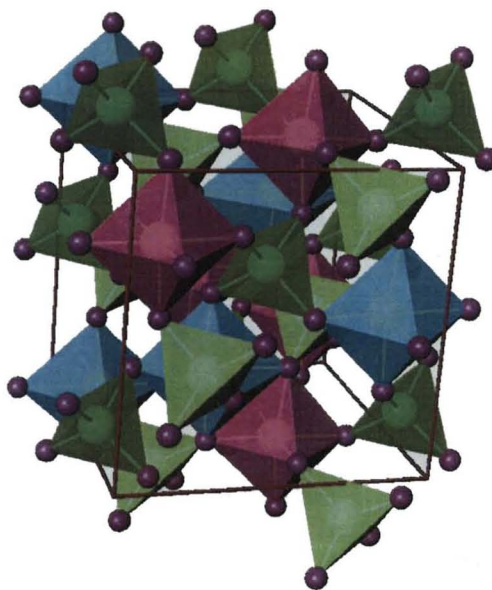


Figura IV.2.6. Estructura cristal·lina de la maghemita a baixes temperatures en que l'ordenament de les vacants (octaèdres de color cian) dóna lloc a una superestructura que es descriu amb una cel·la tetragonal.

3-L'hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

L'hematita és el polimorf estable d'òxid de Fe (III). És isoestructural amb el Corindó ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). La seva cel·la unitat és hexagonal ($a=5.034 \text{ \AA}$, $c=13.752 \text{ \AA}$) i conté 6 unitats de fórmula, tot i que també es pot indexar en el sistema romboèdric ($a=5.427 \text{ \AA}$, $\alpha=55.3^\circ$). L'estructura hexagonal consisteix en un apilament hexagonal compacte d'anions O^{2-} en la direcció $[001]$ amb els cations Fe^{3+} ocupant només 2/3 parts dels forats octaèdrics de tal manera que per cada 2 forats ocupats n'hi ha un amb una vacant, fet que fa possible que els octaèdres ocupats formin una xarxa d'hexàgons en els plans (001) tot compartint arestes amb els seus veïns (vegeu la figura IV.2.7).

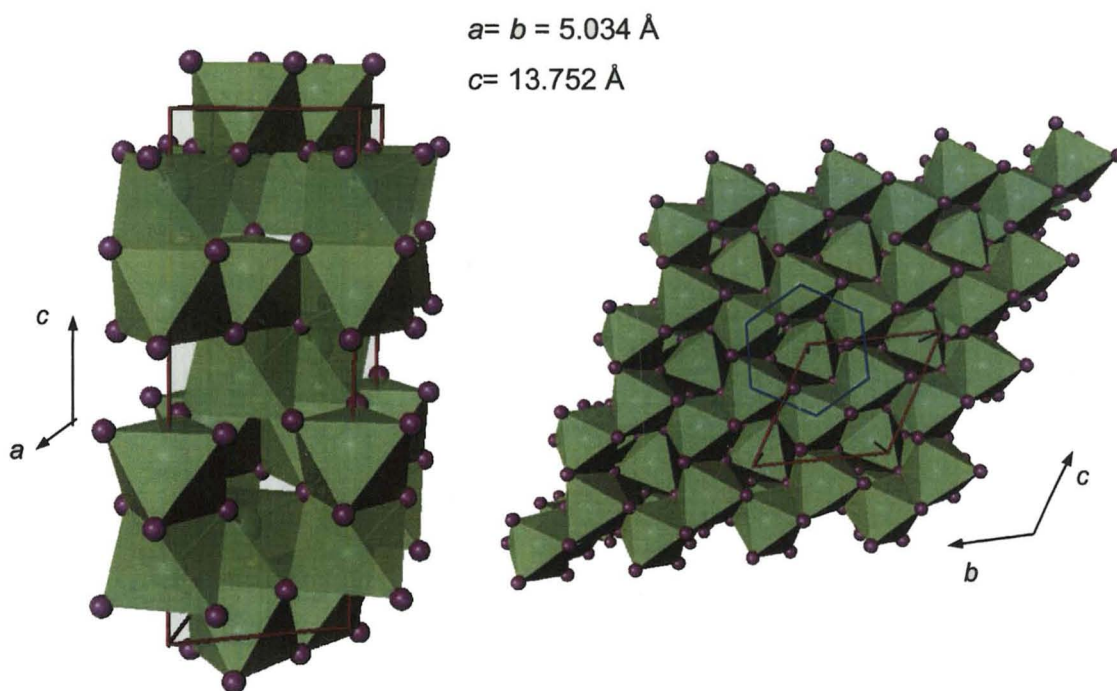


Figura IV.2.7. Estructura cristal·lina de l'hematita.

Pel que fa a la seva estructura magnètica, entre 955 K i 260 K els moments magnètics dels cations Fe^{3+} estan continguts en els plans (001) amb els espíns d'una mateixa capa d'octàedres acoblats ferromagnèticament, però de sentit oposat als de les capes d'octàedres veïnes (figura IV.2.8). Tanmateix, aquest alineament no és perfecte hi els moments magnètics presenten una inclinació (*canting*) relativa d'uns 5° que fa que existeixi un moment magnètic net i el material sigui feblement ferromagnètic. A uns 260 K té lloc la transició de Morin que consisteix en una reorientació dels espíns que fan un gir de gairebé 90° i passen a estar dirigits al llarg de l'eix del gradient de camp elèctric i l'estructura passa a ser completament antiferromagnètica.

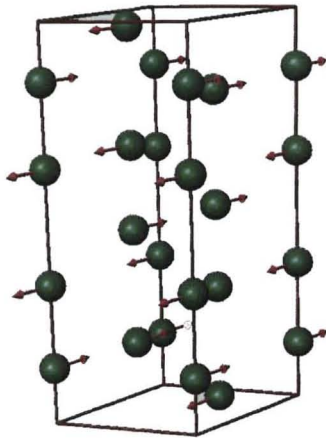
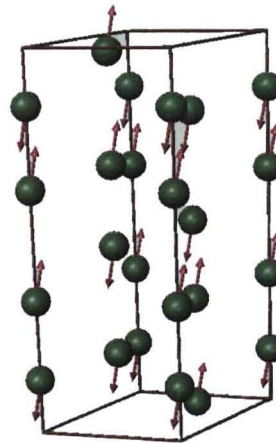
(a) $260 \text{ K} < T < 956 \text{ K}$ (b) $T < 260 \text{ K}$ 

Figura IV.2.8. Estructures magnètiques de l'hematita per sobre (a) i per sota (b) de la transició de Morin.

Bibliografia i notes dels Annexos

- ¹ E. J. Lerner. "Less is more with aerogels" *The industrial physicist* **10** (2004) 26-29. (<http://www.aip.org/tip/INPHFA/vol-10/iss-5/p26.html>); Yu. K. Akimov. "Fields of Application of Aerogels (Review)" *Instrum. Exper. Techniques* **46** (2003) 287; A. C. Pierre, G. M. Pajonk "Chemistry of aerogels and their applications" *Chem. Rev.* **102** (2002) 4243-65; M. Moner. *Silica Aerogels: Synthesis and Characterization*, Tesi Doctoral, Institut de Ciència de Materials de Barcelona i Universitat de Barcelona, 2002, (inèdit).
- ² Ll. Casas a *Aerogels nanocomposats, un nou material. Micromössbauer, una nova eina de caracterització*. Tesi doctotal. Institut de Ciència de Materials de Barcelona i Universitat Autònoma de Barcelona, 2003. Accessible a http://www.tdx.cesca.es/TESIS_UAB/AVAILABLE/TDX-1222103-151147//
- ³ Per tenir més detalls vegeu: G. Rosa a *Estudio magnético de compuestos de nanopartículas de γ -ferrita dispersas en sílice mediante el efecto Faraday y su aplicación a sensores de campo magnético*. Tesi doctoral. Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial i Universidad Complutense de Madrid, 2004 (inèdit) pp. 87-94.
- ⁴ Dades extretes de: R. M. Cornell, U. Schertmann, *The Iron oxides*, VCH, Weinheim 1996; R. Zboril, M. Mashlan, D. Petridis. "Iron (III) Oxides from Thermal Processes-Synthesis and Magnetic Properties, Mössbauer Spectroscopy Characterization and Applications". *Chem. Mater.* **14** (2002) 969-82; E. P. Wohlfarth, K. H. J. Buschow, *Ferromagnetic materials. A handbook on the properties of magnetically ordered substances*. Volumes 1, 2, 3, 4. 3^a reimpressió North-Holland, 1999.
- ⁵ T_C és la temperatura de Curie per als ordenaments ferrimagnètics i ferromagnètics i la temperatura de Néel en el cas dels ordenaments antiferromagnètics.
- ⁶ Dades extretes de: R. M. Cornell, U. Schertmann, *The Iron oxides*, VCH, Weinheim 1996; R. Zboril, M. Mashlan, D. Petridis. "Iron (III) Oxides from Thermal Processes-Synthesis and Magnetic Properties, Mössbauer Spectroscopy Characterization and Applications". *Chem. Mater.* **14** (2002) 969-82.