

# CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA E HIPERFINA DE LA TRANSFORMACIÓN TÉRMICA $\text{CuO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ A $\text{Fe}_3\text{O}_4$

## MAGNETIC AND HYPERFINE CHARACTERIZATION OF THE THERMAL TRANSFORMATION $\text{CuO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ TO $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Juan D. Betancur<sup>1</sup>, Johans Restrepo<sup>2</sup>, Jhon J. Fernández<sup>3</sup>,  
Oswaldo Pérez<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Ciencias Naturales, Escuela Colombiana de Ingeniería Julio Garavito, AK.45 No.205-59 (Autopista Norte), Bogotá, Colombia.

<sup>2</sup> Grupo de Magnetismo y Simulación, Instituto de Física, Universidad de Antioquia, A. A. 1226, Medellín, Colombia.

<sup>3</sup> Instituto de Química, Grupo de Recursos Energéticos, Universidad de Antioquia, A. A. 1226, Medellín, Colombia.

(Recibido: 07/2017. Aceptado: 11/2017)

### Resumen

Se presenta un estudio magnético acerca de la transformación térmica de hematita dopada con  $\text{CuO}$  ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CuO}$ ). El tratamiento térmico se realizó a una temperatura de  $375 \pm 1$  °C, en una atmósfera controlada compuesta por 20% de hidrógeno y 80% de nitrógeno. Las muestras fueron caracterizadas por espectroscopía Mössbauer a temperatura ambiente, magnetización en función de la temperatura y ciclos de histéresis a 10K. Los resultados sugieren que los campos hiperfinos y los anchos de línea A y B permanecen esencialmente constantes con el aumento de la concentración de  $\text{CuO}$ , mientras que a la vez surge una componente paramagnética, lo cual es indicativo de la aparición de un precipitado o nueva fase de  $\text{Fe} - \text{Cu}$ , i.e. no hay una incorporación efectiva del cobre en la estructura de la magnetita. La magnetización de saturación cae aproximadamente de 87 emu/g a 78 emu/g, consistente con la presencia de dicha fase paramagnética.

Se presenta también un aumento de la coercitividad desde  $\sim 576$  Oe hasta  $\sim 621$  Oe con el aumento del %*CuO* desde 2% hasta 20%. Tal aumento se atribuye también a dicha fase paramagnética actuando como centro de anclaje de las paredes de dominio, sumado al efecto de anclaje de las posibles vacancias inducidas por el tratamiento térmico. Finalmente, se observa una inversión de la magnetización en la temperatura de Verwey. Los datos sugieren que mediante el método de síntesis empleado se obtienen partículas de magnetita  $Fe_3O_4$  coexistiendo con precipitados de *Fe-Cu*, lo cual modifica las propiedades magnéticas y genera un efecto interesante en la magnetización a la temperatura de Verwey.

**Palabras clave:** Magnetita, Hematita, Espectroscopia Mössbauer, Temperatura de Verwey.

### Abstract

A magnetic study about the thermal transformation of hematite doped with *CuO* ( $Fe_2O_3 + CuO$ ) is presented. The heat treatment was carried out at a temperature of  $375 \pm 1$  °C, in a controlled atmosphere composed by 20% hydrogen and 80% nitrogen. Samples were characterized by Mössbauer spectroscopy at room temperature, magnetization as a function of temperature and hysteresis loops at 10K. Our results suggest that both the hyperfine fields and linewidths of the A and B sites remain essentially constant with increasing the *CuO* concentration, while at the same time a paramagnetic component arises, which is indicative of the appearance of a precipitate or a new phase of *Fe-Cu*, i.e. there is not an effective incorporation of the copper into the structure of the magnetite. The saturation magnetization falls from approximately 87 emu/g to 78 emu/g, consistent with such a paramagnetic phase. Also, an increase in the coercivity from  $\sim 576$  Oe up to  $\sim 621$  Oe by increasing the percentage of *CuO* from 2% up to 20% is observed. Such increase is also attributed to the paramagnetic phase acting as pinning center for domain walls, besides also de pinning effect due to vacancies induced by the thermal treatment. Finally, an

inversion of the magnetization in the Verwey temperature is observed. The data suggest that by means of the synthesis method employed, it is possible to obtain  $Fe_3O_4$  magnetite particles coexisting with precipitates of  $Fe-Cu$ , giving rise to a modification in the magnetic properties and generating an interesting effect in the magnetization at the Verwey temperature.

**Keywords:** Magnetite, Hematite, Mössbauer Spectroscopy, Verwey Temperature.

## Introducción

La magnetita,  $Fe_3O_4$ , es uno de los óxidos con mayor contenido de hierro en la naturaleza, además es uno de los productos más importantes de la corrosión del hierro y del acero. Desde el punto de vista magnético, es un óxido de hierro ferrimagnético con estructura de espinela inversa. El espectro Mössbauer a temperatura ambiente se caracteriza por tener dos sitios cristalinos, uno tetraédrico (sitio A) ocupado por  $Fe^{3+}$  y otro octaédrico (sitio B) ocupado por  $Fe^{3+}$  y  $Fe^{2+}$  en igual proporción, para una valencia efectiva de  $Fe^{2.5+}$  [1]. La magnetita experimenta una transición de fase metal-aislante por debajo de la denominada temperatura de Verwey ( $T_V$ ) a aproximadamente 120 K, caracterizada por un decrecimiento en la conductividad (en dos órdenes de magnitud), en la capacidad calorífica y en la magnetización. Adicionalmente, la estructura cristalina pasa de cúbica a monoclinica, aumentando la anisotropía cristalina del material. La transición de Verwey es explicada como el ordenamiento en los sitios octaédricos de los cationes  $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  por debajo de dicha temperatura; sin embargo, actualmente se continúan realizando estudios en la materia para explicar en detalle el mecanismo [2-5]. Más concretamente, dependiendo de la estequiometría, se ha reportado que la temperatura de transición ocurre en el rango 119 – 124 K, y que tanto vacancias como impurezas tienen el efecto de disminuir la temperatura de la transición [6].

La magnetita tiene gran relevancia tecnológica, dado su uso en diferentes industrias. Por ejemplo, se utiliza en dispositivos para

almacenamiento magnético de información; como protector de la parte interna de los tubos usados en calderas (debido a su estabilidad a altas temperaturas); se usa como micronutriente en algunos fertilizantes, como agregado en hormigón de alta densidad; también en el corte por chorro de agua como agente abrasivo; en biomedicina como agente de contraste para obtener imágenes por resonancia magnética; debido a su alta temperatura de Curie (850 K) y a una polarización de espín casi completa a temperatura ambiente, tiene gran potencial para aplicaciones en dispositivos magnetoelectrónicos, espintrónicos y válvulas de espín basados en películas delgadas de magnetita, entre otras aplicaciones [7–11]. Por tal motivo, su estudio y sobre todo los métodos de fabricación que optimicen su uso es cada día más relevante.

Uno de los métodos más comunes para obtener magnetita consiste en la realización de una síntesis química, usando como precursores cloruros o sulfatos, donde normalmente son muchas las variables por controlar. Existen también tratamientos térmicos en atmósferas controladas que permiten obtener magnetita altamente estequiométrica, así como molienda mecánica, entre otros [1].

El mejoramiento de las propiedades magnéticas (magnetización de saturación), eléctricas, ópticas y estructurales (tamaño, forma de las nanopartículas) de la magnetita, así como el control de su crecimiento y estabilidad térmica, ha sido de extenso estudio. Una de las alternativas ha sido dopar la magnetita con elementos como *Co*, *Mn*, *Gd*, *Ni* y *Zn*, entre otros [12–15]. También se ha investigado el efecto en tales propiedades de dopar con *Cu* y con *CuO*, a través de diferentes métodos de fabricación, por ejemplo por síntesis hidrotermal [16]. Se ha encontrado que los iones  $Cu^{2+}$  se localizan principalmente en el sitio octaédrico B de la estructura tipo espinela [17, 18] y que la magnetización de saturación decrece con el incremento en el contenido de *Cu* [19]. Se han realizado estudios en nanofluidos de  $Fe_3O_4/CuO$ , para determinar la influencia de un campo magnético en la conductividad térmica del compuesto obtenido para posibles aplicaciones biomédicas [20].

En este trabajo se obtuvo magnetita dopada con *Cu* usando como precursor hematita comercial mezclada con *CuO* mediante

molienda mecánica, utilizando diferentes porcentajes en peso nominal de óxido de cobre. Luego, se realizó un tratamiento térmico en atmósfera controlada, para finalmente realizar una caracterización de las propiedades magnéticas e hiperfinas de la magnetita obtenida.

## Experimental

Para preparar las muestras, se usaron como precursores hematita comercial y óxido de cobre (Merck) con pureza grado analítico. Estos se mezclaron en un molino de una bola (frecuencia de 60 Hz) durante un minuto, para asegurar la homogeneidad de la mezcla. Se usaron los siguientes porcentajes en peso nominal para controlar la cantidad de  $CuO$ : 2 %, 4 %, 6 %, 8 %, 10 %, y 20 %. Posteriormente, la mezcla se distribuyó uniformemente en el interior de un tubo de cuarzo y el conjunto se colocó en el interior de un horno (Heatech), se sometió la mezcla a un flujo constante ( $100\text{ cm}^3/\text{min}$ ) de  $N_2$ , proceso que se realizó a manera de purga, durante 40 minutos. Luego se calentó el horno hasta alcanzar una temperatura de  $375 \pm 1^\circ C$ . En este instante, se implementó una atmósfera de 20 % de hidrógeno y 80 % de nitrógeno, mediante controladores de flujo másico, la cual se mantuvo constante durante 15 minutos [1]. Luego de este tiempo, se retiró la atmósfera, el horno se dejó enfriar a temperatura ambiente, se recopiló y preparó la muestra.

Para realizar la caracterización hiperfina, se usó espectroscopía Mössbauer de  $^{57}Fe$  a temperatura ambiente, mediante un espectrómetro convencional de transmisión, utilizando una fuente de  $^{57}Co/Rh$ . Para el ajuste de los espectros se usó el programa Normos - Distri. Los datos de magnetización fueron tomados en un magnetómetro SQUID comercial hasta 10 K. Los ciclos de histéresis a 10 K se recolectaron variando el campo hasta  $H = \pm 70\text{ kOe}$ .

## Resultados y Discusión

En la Figura 1 se muestran los espectros Mössbauer, para las diferentes concentraciones nominales de  $CuO$  empleadas. Se observa claramente la presencia de una componente magnética y una componente paramagnética adicional. El ajuste de la

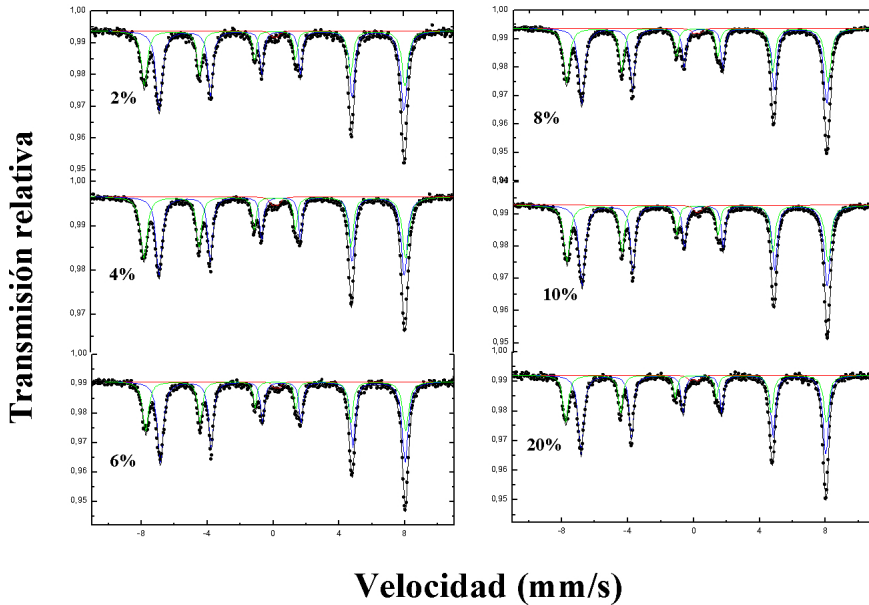


FIGURA 1. Espectros Mössbauer a temperatura ambiente. Se observa el ajuste correspondiente tanto a los sitios cristalinos A y B de la magnetita como la presencia de una fase paramagnética.

componente magnética se realizó con dos sextetos, cada uno correspondiente a cada sitio cristalino de la magnetita por encima de la temperatura de Verwey, es decir correspondientes a iones de Fe en sitios tetrahédricos y octahédricos. Por otro lado, si bien la componente paramagnética es claramente evidente y su área espectral medible, fue necesario fijar el ancho de línea del doblete a  $0.38 \text{ mm/s}$  debido a la poca profundidad del mismo y para evitar divergencias en el ajuste que comprometieran el área espectral de los picos internos de los sextetos. Con dicha elección no se pierde generalidad; tampoco se afectan las conclusiones del presente trabajo además de mantener la bondad del ajuste obtenido. Valores similares de ancho han sido reportados para precipitados  $\gamma - Fe$  en matrices de  $Cu$  [21].

En la Tabla 1 se resumen los parámetros hiperfinos obtenidos a partir del ajuste de los espectros Mössbauer a temperatura ambiente. Se puede observar que el área de la componente

%CuO	$A_A$	$A_B$	$A_P$	$B_{hf(A)}$ ( $\pm 0.2T$ )	$B_{hf(B)}$ ( $\pm 0.2T$ )	$\Gamma_A$ (mm/s)	$\Gamma_B$ (mm/s)	$\Gamma_P$ (mm/s)	$A_B/A_A$
2	38.90	59.60	1.51	49.1	46.1	0.27	0.28	0.38	1.53
4	44.65	53.17	2.17	49.3	46.1	0.29	0.27	0.38	1.19
6	36.91	61.40	1.60	49.0	46.1	0.26	0.28	0.38	1.66
8	41.45	56.99	1.55	49.2	46.1	0.28	0.27	0.38	1.37
10	41.00	57.37	1.62	49.2	46.1	0.28	0.28	0.38	1.40
20	36.35	61.68	1.96	49.0	46.1	0.26	0.28	0.38	1.70

%CuO: % wt de  $CuO$

$A_A$ ,  $A_B$ : área de las componentes magnéticas.

$A_P$  área de la componente paramagnética.

$B_{hf}$ : campo hiperfino  $B_{hf}$ .

$\Gamma$ : ancho de línea.

$A_B/A_A$ : área relativa de los sitios cristalinos de la magnetita.

TABLA 1. *Parámetros hiperfinos obtenidos a partir del ajuste de los espectros Mössbauer a temperatura ambiente.*

paramagnética ( $A_P$ ) no aumenta en forma sistemática al incrementar el % $CuO$ , lo cual si bien sugiere que tiene lugar la formación de una nueva fase debida a la presencia de átomos de Fe con átomos de Cu en su entorno, no es posible afirmar que ocurra una incorporación efectiva del  $Cu$  en sitios particulares de la estructura de la magnetita. Dicha afirmación se ve soportada tanto por los anchos de línea, como por los campos hiperfinos de los sitios A y B, los cuales permanecen esencialmente constantes dentro del error asociado.

Los datos permiten plantear que tiene lugar la formación de un precipitado o nueva fase, de carácter paramagnético, con presencia de átomos de  $Cu$  en el entorno de algunos átomos de  $Fe$ , y que tal fracción es proporcional al área espectral encontrada, la cual representa entre el 1.51% y el 2.17% del total. Vale la pena anotar que dicha fase no aumenta con el % $CuO$ , y que por el contrario presenta un máximo en 4% $CuO$  y luego cae a valores que permanecen prácticamente constantes para 6%, 8% y 10% y parece repuntar de nuevo a 20%  $CuO$ , donde podría estar teniendo lugar una sobresaturación en la solubilidad.

Esta fase paramagnética es consistente con el carácter magnéticamente diluidor del cobre, y el hecho de no evidenciar un

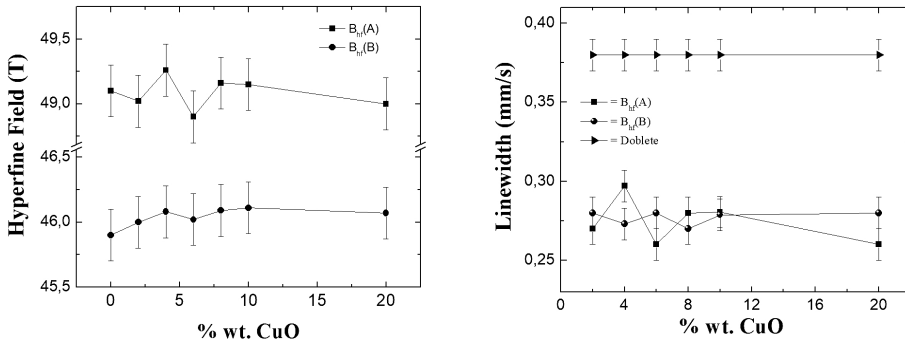


FIGURA 2. Gráficas del campo hiperfino y anchos de línea de los sextetos A y B.

aumento del área espectral con el %CuO es consistente con el grado de inmiscibilidad característico del *Fe* y el *Cu* alrededor del 4%, de acuerdo con su correspondiente diagrama de fases en equilibrio. No obstante, por encima de dicho valor pueden tener lugar fases metaestables como las que se presume podrían estar presentándose por encima del 4% *CuO*, donde se alcanza el máximo de área espectral.

En la Figura 2, y teniendo en cuenta el error en las medidas, se puede apreciar que los campos hiperfinos de los sitios A y B permanecen esencialmente constantes con el contenido de *CuO*: 49.1 T para el sitio A y 46.0 T para el sitio B. Se observa además que el ancho de línea para el sitio B es mayor que el del sitio A y, dentro del error experimental, ambos permanecen esencialmente constantes.

En cuanto al comportamiento magnético, en la Figura 3 se muestra un par de ciclos de histéresis, específicamente los tomados a las muestras con 6% y 20% de *CuO* a 10 K. En la Figura 4 se muestra la variación tanto de las magnetizaciones de saturación y remanencia como del campo coercitivo en función de la concentración de *CuO*. Los datos sugieren que mientras la remanencia disminuye levemente con el contenido de *Cu*, la magnetización de saturación cae de  $\sim 87$  emu/g a  $\sim 78$  emu/g, lo cual es consistente con el surgimiento de la componente paramagnética *Fe* – *Cu*, evidenciando el carácter magnéticamente



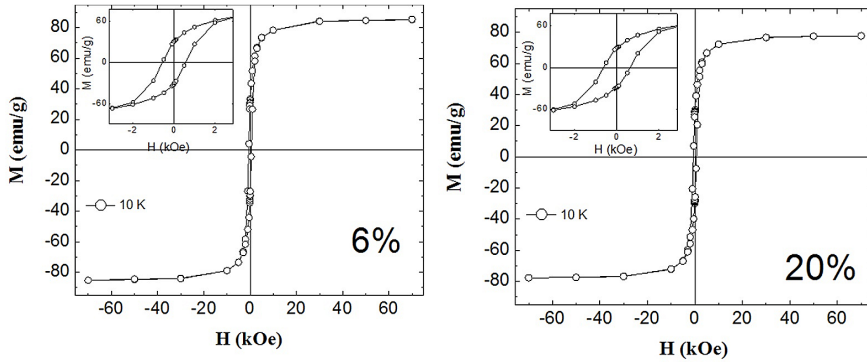


FIGURA 3. Ciclos de histéresis tomados a las muestras con 6 y 20 %wt  $CuO$ , a  $T = 10 K$ .

diluidor del  $Cu$ . Es de resaltar que el valor de 87 emu/g es superior al que se ha encontrado en la literatura para nanopartículas de magnetita, el cual está entre 30 – 50 emu/g [22, 23].

También se observa un aumento aproximadamente lineal de la coercitividad desde  $\sim 576$  Oe hasta  $\sim 621$  Oe con el aumento del % $CuO$  desde 2 % hasta 20 %. Tal aumento se atribuye también al precipitado paramagnético de la fase  $Fe - Cu$  actuando como centro de anclaje de las paredes de dominio de la magnetita, aparte también del efecto de anclaje de las posibles vacancias inducidas por el tratamiento térmico. El ajuste lineal de los datos con coeficiente de correlación de  $R^2 = 0.87$ , da lugar a la siguiente relación para el campo coercitivo:

$$H_c(\text{Oe}) = 576.09 + 2.27\%CuO \quad (1)$$

El error en el intercepto es de  $\pm 5.01$  Oe y en la pendiente de  $\pm 0.43\text{Oe}/\%Cu$ .

Por otra parte, se obtuvieron curvas de magnetización en función de la temperatura, las cuales se muestran en la Figura 5, para determinar posibles cambios en la temperatura de Verwey  $T_v$  de la magnetita (120K) como resultado de la presencia de la fase paramagnética  $Fe - Cu$ . Se observa que para las muestras con 6% y 10%  $CuO$  hay una inversión en la magnetización a la temperatura de Verwey,  $T_V$ . Para verificar estos resultados, la

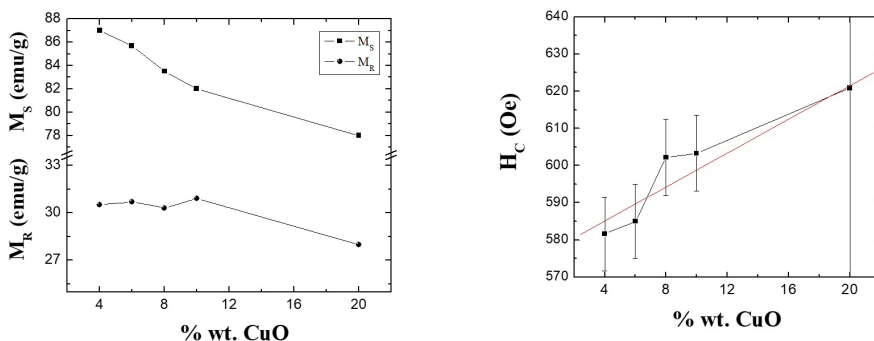


FIGURA 4. Magnetización de saturación, magnetización remanente (izquierda) y campo coercitivo (derecha) en función de la concentración de  $CuO$ . La línea continua es el ajuste realizado mediante regresión lineal.

medida fue repetida para la muestra dopada con 6% de  $CuO$ , y el resultado fue que la inversión de la magnetización se registró nuevamente. Hasta donde sabemos, este efecto no ha sido reportado en la literatura.

Usando el criterio de punto de inflexión, se pudo establecer que la temperatura de Verwey inicia en 118 K para 4%  $CuO$ , pasa por un máximo de 124 K para 10%  $CuO$  y luego decrece a 120 K para un 20%  $CuO$ . Estos valores están dentro de lo reportado, pero no se puede asegurar una tendencia clara de disminución o aumento de dicha temperatura de transición a medida que se aumenta el %  $CuO$ , indicando cierto grado de insensibilidad [6].

## Conclusiones

Mediante la ruta de síntesis empleada, se ha registrado el surgimiento de una componente paramagnética conteniendo  $Fe$  y  $Cu$  en forma de precipitado, coexistiendo con la magnetita. Se plantea que la baja inmiscibilidad del  $Fe$  y el  $Cu$  no permite que el área espectral asociada aumente en forma proporcional con el %  $CuO$ . Así mismo, es importante indicar que no es posible afirmar que tiene lugar una incorporación efectiva del  $Cu$  en la estructura íntima de la magnetita; aspecto corroborado por los valores esencialmente constantes de los campos hiperfinos y anchos de línea de los sitios A y B.

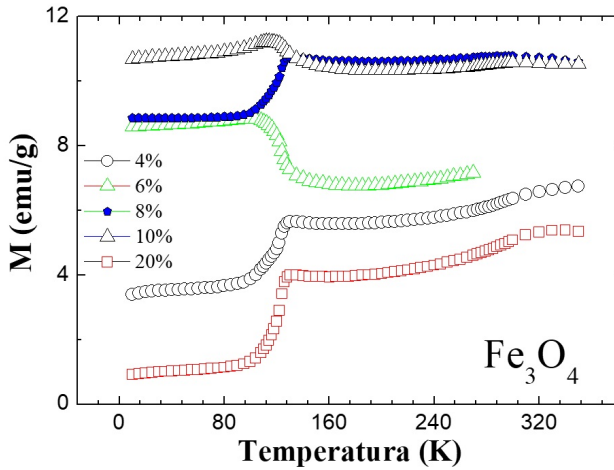


FIGURA 5. Curvas de magnetización en función de la temperatura.

En cuanto a las propiedades magnéticas, se concluye que la magnetización de saturación disminuye con el incremento de la concentración de  $CuO$ , lo cual es consistente con el surgimiento de la componente paramagnética y el carácter magnéticamente diluidor del  $Cu$ .

Se observó también el aumento de la coercitividad con dicha concentración, lo cual se atribuye al efecto de anclaje de las paredes de dominio generado por la presencia del precipitado paramagnético  $Fe-Cu$  y adicionalmente a la presencia de vacancias inducidas por el tratamiento térmico.

Finalmente, no fue posible evidenciar una modificación importante del valor de la temperatura de Verwey, salvo una inversión de la magnetización asociada a dicha transición en la curva de magnetización en función de la temperatura. Aspecto este último todavía por aclarar.

### Agradecimientos

Los autores agradecen la valiosa colaboración del profesor Gerardo Fabian Goya, por sus aportes en la realización de las medidas magnéticas y la discusión de los presentes resultados. Uno de los

autores (J.R.) agradece al programa de dedicación exclusiva de la Universidad de Antioquia y al proyecto CODI-UdeA 2016-10085.

## Referencias

- [1] J. D. Betancur, O. A. J. Restrepo, J. Mazo-Zuluaga, A. L. Morales, C. A. Barrero, J. J. Fernández, O. Pérez, and A. Bohórquez, *Rev. Colomb. Fis.* **40**, 396 (2008).
- [2] J. de la Figuera, Z. Novotny, M. Setvin, T. Liu, Z. Mao, G. Chen, A. T. N'Diaye, M. Schmid, U. Diebold, A. K. Schmid, and G. S. Parkinson, *Phys. Rev. B* **88**, 161410 (2013).
- [3] M. Sorescu, A. Grabias, R. Brand, J. Voss, D. Tarabasanu-Mihaila, and L. Diamandescu, *J. Magn. Magn. Mater.* **246**, 399 (2002).
- [4] M. Bohra and S. Sahoo, *J. Alloy. Compd.* **699**, 1118 (2017).
- [5] J. de la Figuera and C. Tusche, *Appl. Surf. Sci.* , 66 (2017).
- [6] A. Kosterov, *Earth Planet. Sc. Lett.* **186**, 245 (2001).
- [7] C. Su, *J. Hazard. Mater.* **322**, 48 (2017).
- [8] N. Saxena and M. Singh, *J. Magn. Magn. Mater.* **429**, 166 (2017).
- [9] A. Velásquez, C. Marín, and J. Urquijo, *J. Magn. Magn. Mater.* **432**, 190 (2017).
- [10] L. Qu and S. Tie, *Micropor. Mesopor. Mat.* **117**, 402 (2009).
- [11] A. Ito and M. Kamihira, in *Nanoparticles in Translational Science and Medicine*, Progress in Molecular Biology and Translational Science, Vol. 104, edited by A. Villaverde (Academic Press, 2011) pp. 355 – 395.
- [12] H. Zhang, V. Malik, S. Mallapragada, and M. Akinc, *J. Magn. Magn. Mater.* **423**, 386 (2017).
- [13] X. Liang, Y. Zhong, S. Zhu, H. He, P. Yuan, J. Zhu, and Z. Jiang, *Solid. State Sci.* **15**, 115 (2013).
- [14] D. Varshney and A. Yogi, *Mater. Chem. Phys.* **128**, 489 (2011).
- [15] Z. R. Marand, M. H. R. Farimani, and N. Shahtahmasebi, *Nanomedicine J.* **1**, 238 (2013).

- [16] A. L. Morales, A. A. Velásquez, J. P. Urquijo, and E. Baggio, *Hyperfine Interact.* **203**, 75 (2011).
- [17] D. Varshney and A. Yogi, *Mater. Chem. Phys.* **123**, 434 (2010).
- [18] A. Velásquez and J. Urquijo, *Spectral Anal. Rev.* **1**, 11 (2013).
- [19] M. Amir, A. Baykal, S. Güner, H. Güngüne, and H. Sözeri, *Ceram. Int.* **42**, 5650 (2016).
- [20] S. Ebrahimi and S. F. Saghravani, *J. Magn. Magn. Mater.* **441**, 366 (2017).
- [21] J. Restrepo, J. Greneche, and J. González, *Physica B* **354**, 174 (2004).
- [22] B. Cullity and C. Graham, *Introduction to Magnetic Materials* (Wiley, 2011).
- [23] E. L. Jr., A. L. Brandl, A. D. Arelaro, and G. F. Goya, *J. Appl. Phys.* **99**, 083908 (2006).