

TESI

presentada a

LA UNIVERSITAT DE BARCELONA

per obtenir el grau de:

Doctor en Ciències Físiques

per:

Antoni Isalgué i Buxeda

ESTUDI D'ALGUNES FERRITES HEXAGONALS UNIAXIALS

Javier Tejada Palacios, Catedràtic de
la Facultat de Física de la Universitat
de Barcelona, Certifica:
Que el treball "Estudi d'algunes ferrites
hexagonals uniaxials", que presenta en
Antoni Isalgué i Buxeda per aspirar al
grau de Doctor, ha estat realitzat sota
la meua direcció.

Barcelona, Abril de 1984

Javier de Palacios

Correccions

pag. 57. Afegir al final:

(53) X. Obradors, D. Samaras, A. Collomb, M. Pernet, JC Joubert
J. Solid State Chem. (en premsa) (1984)

Pàg. 287. Segon paràgraf, penúltima línia, ha de dir:
6g i 4f-6g, i a una modificació menys important de

Agraïments

Al Dr. J. Tejada, director d'aquesta Tesi, he d'agrair-li no sols la seva direcció i la forma en que ha sabut orientar-me en tot moment, sinó a més a més l'encoratjament que m'ha donat per realitzar el treball, així com nombroses discussions i suggerències.

Al Dr. X. Obradors, de la Universitat de Barcelona, he d'agrair-li també nombroses suggerències i discussions, a més a més d'una excel.lent disposició en tot moment, i una inapreciable ajuda.

Als Drs. J.C. Joubert i M. Marezio, de l'INP, i director del Laboratoire de Cristallographie del CNRS de Grenoble, respectivament, he d'agrair-lis l'acolliment i el bon tracte de que he estat objecte en les meves estades a Grenoble, així com l'encoratjament que m'han donat en tot moment.

També al Dr. A. Collomb, del CNRS de Grenoble, he d'expressar-li el meu agraïment per la seva ajuda i les discussions mantingudes sobre el tractament dels diagrames de difracció de neutrons.

Al Dr. J. Pannetier, de l'Institut Laue-Langevin de Grenoble, he d'agrair-li l'enregistrament dels diagrames de difracció de neutrons en el difractòmetre D8.1.

Al Dr. P. Wolfers, del CNRS de Grenoble, he d'agrair-li els comentaris i discussions sobre l'ús del seu programa per l'afinament d'estructures sobre els diagrames de difracció.

Al Dr. G. Aubert, del SNCI del CNRS de Grenoble, he d'agrair-li la possibilitat de realitzar mesures magnètiques en camps molt forts, que ens ha donat en el seu laboratori.

Al Dr. M. Maeder, del Laboratori de Magnetisme del

CNRS de Grenoble, he d'expressar-li el meu reconeixement per la realització d'algunes mesures magnètiques a alta temperatura. També al Dr. M. Pernet, del Laboratori de Cristal·lografia del CNRS de Grenoble, he d'agrair-li la seva col·laboració i l'encoratjament que m'ha donat.

A en M. Perroux, tècnic del CNRS, li agraeixo la manipulació de la cambra "Belt" , en les síntesi sota molt alta pressió.

A en A. Pereda, becari al Physik-Departement E-15 de la T. U. de Munich, he d'agrair-li la realització, en el laboratori del Dr. Kalvius, dels espectres Mössbauer a més baixa temperatura.

A en A. Labarta, de la Universitat de Barcelona, li expreso el meu reconeixement pels ajuts i consells en alguns problemes numèrics, així com per profitoses discussions.

Al Dr. J. Rodriguez, actualment a la U. Politècnica de Catalunya, i al Dr. J. Fontcuberta, de la Universitat de Barcelona, he d'agrair-lis discussions molt profitoses, així com el constant suport i l'ajuda que sempre m'han donat.

He d'expressar el meu agraïment als centres de càlcul de l'Escola d'Arquitectura de Barcelona (UPC), de la UPC i de la Universitat de Barcelona, on he pogut realitzar els tractaments numèrics de les dades.

També he de mencionar el reconeixement pels ajuts que he rebut, del ICE (UPC) i de la CIRIT (Generalitat de Catalunya), per les meves estades a Grenoble.

Finalment, he d'expressar el meu agraïment a en A. Argoud (CNRS-Grenoble), A. Fernández (U. Barcelona), R. Rodriguez (U. Barcelona), E. Molins (CSIC); que han col·laborat en alguns aspectes d'aquest treball, i a tots els membres en general del Laboratoire de Cristallographie (CNRS-Grenoble), el departament de Física de l'Escola d'Arquitectura (U. Politècnica Catalunya), i

el departament de Física atòmica i nuclear de la Universitat de Barcelona, per l'encoratjament i la bona disposició que m'han manifestat en tot moment.

Index

	P.
Introducció	1
Cap. 1.- Les ferrites hexagonals	9
Cap. 2.- Interaccions magnètiques a $\text{BaFe}_{12}^{\text{O}}_{19}$ (Estructura M)	58
Cap. 3.- Estudi de l'oxid $\text{LaZnFe}_{11}^{\text{O}}_{19}$	148
Cap. 4.- Estudi de la ferrita $\text{BaMn}_2\text{Fe}_4^{\text{O}}_{11}$	248
Cap. 5.- Caracterització i propietats magnètiques de la serie $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x^{\text{O}}_{19}$	300
Cap. 6.- Conclusions	435
Anex 1.- Detecció del punt singular (SPD)	443
Anex 2.- La llei d'aproximació a la saturació	474
Anex 3.- Interaccions hiperfines i espectroscòpia Mössbauer	527
Apendix- Conversió d'unitats cgs electromagnètiques (emu) al S. I.	560

1.- Les ferrites hexagonals

	p.	
1.1	Introducció	10
1.2	Els blocs estructurals	14
1.2.1	El bloc S	15
1.2.2	El bloc R	17
1.2.3	El bloc T	19
1.3	Tipus estructurals de les ferrites hexagonals	21
1.4	Propietats magnètiques i estructura	33
1.4.1	Moment magnètic	34
1.4.2	Anisotropia magnètica	46
1.5	Referències	51

2.- Interaccions magnètiques a BaFe₁₂O₁₉

(estructura M)

	P.
2.1 .- Introducció	59
2.2 .- Camp molecular de Weiss	63
2.2.1.- Ferromagnets	65
2.2.2.- Antiferro i ferrimagnets	68
2.3 .- Interacció d'intercanvi	72
2.3.1.- El superintercanvi	77
2.4 .- Avaluació de les interaccions d' intercanvi a BaFe ₁₂ O ₁₉ (fase M)	89
2.4.1.- Càlcul de les J _{ij}	92
2.4.2.- Resultats	101
2.4.3.- Discussió dels valors de les J _{ij}	111
2.4.4.- Càlcul de M _s (T)	115

	p.
2.4.5.- Càlcul de la temperatura de transició	118
2.4.6.- Susceptibilitat paramagnètica	119
2.5 .- Contribució dipolar a l'anisotropia magnètica	125
2.5.1.- Càlcul de l'interacció dipolar magnè- tica a $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (estructura M)	127
2.5.2.- Resultats	132
2.5.3.- Discussió	134
2.6 .- Conclusions	138
2.7 .- Referències	140

3.- Estudi de l'oxid $\text{LaZnFe}_{11}\text{O}_{19}$

	P.
3.1. Introducció	149
3.2. Espectroscòpia Mössbauer	154
3.2.1 Experimental	155
3.2.2 Mètode d'afinament dels espectres	158
3.2.3 Resultats	160
A - Fase paramagnètica	160
B - Baixa temperatura	164
C - Temperatures intermitges	169
3.2.4 Discussió	177
A - Distribució catiònica	177
B - Interaccions magnètiques	182
3.3 Mesures magnètiques	191
3.3.1 Resum dels resultats	199
3.3.2 Discussió	200
A - Magnetització a saturació	200

	p.
B - Anisotropia magnetocristalina	202
3.4 Canting dels spins a $\text{LaZnFe}_{11}^{\text{O}}_{19}$	204
A - Introducció	204
B - Aplicació a $\text{LaZnFe}_{11}^{\text{O}}_{19}$	208
C - Resultats	223
D - Discussió	230
3.5 Conclusions	239
3.6 Referències	243

4.- Estudi de la ferrita $\text{BaMn}_2\text{Fe}_4\text{O}_{11}$

	P.
4.1 .- Introducció	249
4.2 .- Síntesi de $\text{BaMn}_2\text{Fe}_4\text{O}_{11}$	251
4.3 .- Espectroscòpia Mössbauer	259
A - Fase paramagnètica	259
B - Fase ordenada magnèticament	267
4.4 .- Mesures magnètiques	276
4.4.1.- Ordre magnètic	287
4.4.2.- Anisotropia magnètica	290
4.5 .- Conclusions	293
4.6 .- Referències	295

5.- Caracterització i propietats magnètiques

de la sèrie $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$

	ρ
5.1 .- Introducció	301
5.2 .- Síntesi i raigs X	305
5.3 .- Distribució catiònica	311
5.3.1 .- Difracció de neutrons en fase paramagnètica	313
5.3.2 .- Espectroscòpia Mössbauer en fase paramagnètica	338
5.3.3 .- Espectroscòpia Mössbauer en fase ordenada magnèticament	349
5.4 .- Mesures magnètiques	374
5.5 .- Difracció de neutrons a baixa temperatura	393

p.

Apendix: La difracció de neutrons 409

5.6 .- Discussió dels resultats 411

5.7 .- Conclusions 426

5.8 .- Referències 429

Anex 1 .- Detecció del punt singular

		p.
A1.1	.- Introducció	444
A1.2	.- Singularitat a les corbes de magnetització	446
A1.3	.- Detecció de la singularitat	453
A1.4	.- Aplicació	463
A1.5	.- Referències	472

A2.- La llei d'aproximació a la saturació

	P.
A2.1	.- Introducció 475
A2.2	.- Contribucions a les corbes de magnetització 476
A2.2.1	.- Contribució de l'anisotropia 478
	Appendix: Expressions de l'energia d'anisotropia 486
A2.2.2	.- Susceptibilitat 491
A2.2.3	.- Contribució de les ones de spin 493
A2.2.4	.- Contribució de les inhomogeneïtats 495
A2.3	.- Mètode d'afinament 501
A2.4	.- Aplicacions 504
A2.5	.- Conclusions 520
A2.6	.- Referències 523

A3.- Interaccions hiperfines i espectroscòpia

Mössbauer

	p.
A3.1 .- Introducció	528
A3.2 .- Transicions possibles	529
A3.3 .- Intensitats relatives	539
A3.3.1 .- Cas d'una pols	543
A3.3.2 .- Distribucions de paràmetres hiperfins	549
A3.4 .- Referències	557