

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

Capitol 1.-

Les Ferrites Hexagonals

1.1.- Introducció

Les ferrites hexagonals formen una gran família d'òxids, amb l'estructura bàsicament constituïda per apilaments compactes d'anions oxigen, alguns d'ells substituïts per cations de dimensions comparables, com Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , La^{3+} , etc. (1).

Aquests apilaments, de capes O4 o bé MeO_3 , poden ser de tipus hexagonal compacte (ABABAB...) o de tipus cúbic compacte (ABCABC...).

En els llocs existents entre aquesta carcassa estructural es poden trobar els cations Fe^{3+} .

En principi poden obtenir-se famílies d'òxids isomorfs a les ferrites hexagonals substituint Fe^{3+} per altres cations, com ara Ga^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , In^{3+} , Sc^{3+} , etc, o fins i tot parells com $Ti^{4+}-Co^{2+}$, resultant-ne un gran nombre de productes amb les propietats més diverses. Naturalment, amb alguns cations

Taula 1: Cations de dimensions comparables amb el O^{2-} (2)

Io	Radi iònic (Å)
O^{2-}	1.42
Ba^{2+}	1.42
Pb^{2+}	1.29
Sr^{2+}	1.25
La^{3+}	1.18
Ca^{2+} (a)	1.12
Pr^{3+} (a)	1.14
Nd^{3+} (a)	1.12
Sm^{3+} (a)	1.09
Eu^{3+} (a)	1.07
K^{1+} (a)	1.51
Na^{1+} (a)	1.16

Els cations (a) només entren a formar part de les estructures de les ferrites hexagonals parcialment; tot i això, és possible que entrin completament a l'estructura quan em lloc de Fe hi tenim altres cations de dimensions diferents, i així existeix, per exemple, isomorf a $BaFe_{12}O_{19}$, el $CaAl_{12}O_{19}$ (3).

es possible substituir tot el Fe, mentres que amb altres, no.

Com a característica estructural, mentre que el valor del paràmetre a de la xarxa cristal·lina hexagonal resta essencialment determinat per les dimensions dels anions, amb una feble influència dels cations, resultant-ne un valor d'uns 5.9 Å per totes les estructures, el valor del paràmetre c depen essencialment del nombre de capes de l'estructura.

Com sigui que la distància entre dues capes d'oxigens es de 2.3 Å, a partir de la mesura dels paràmetres de xarxa de qualsevol compost, pot deduir-se fàcilment el nombre de capes contingudes a la cel·la unitat.

L'ocupació per part dels cations metàl·lics dels intersticis existents entre les anions i els cations de dimensions comparables amb les dels anions es troba sotmesa a una serie de regles empíriques, deduïdes de l'observació d'estructures conegudes, que son de gran ajuda en l'estudi i resolució de no-

ves estructures:

1-Entre dues capes d'oxígens (O4), es poden ocupar tres llocs octaèdrics, o bé un lloc octaèdric i dos tetraèdrics. En general s'alternen les dues possibilitats, com a l'estructura espinel·la.

2-Entre dues capes que poseixin un ió $Me(2+)$ i tres oxígens (MeO_3), només hi ha una cavitat octaèdrica que pugui restar ocupada; és la situació, per exemple, del titanat de bari hexagonal.

3-Entre una capa MeO_3 i una d'oxígens, O4, una cavitat octaèdrica i una de tetraèdrica poden ésser ocupades alhora.

1.2.- Blocs estructurals

Les estructures de les ferrites hexagonals, aparentment molt complexes, poden ésser descrites de forma senzilla a partir de considerar-les formades per apilaments segons l'eix hexagonal c d'uns blocs estructurals bàsics. Aquests són els blocs R, S, T, Q i HBT.

Els blocs R, S i T varen ésser considerats per primera vegada per Braun, dels laboratoris Philips (4). Recentment, Cadee et al. (5) han observat el bloc Q, en combinació amb el S. Finalment, també fa poc que s'ha observat a les ferrites hexagonals la presència del bloc HBT, en combinació amb altres blocs.

Describim a continuació els blocs que són més importants pel nostre treball.

1.2.1.- El bloc S

El bloc S no es més que un element de l'estructura espèl·la pres en la direcció (111) de la xarxa cúbica convencional. Conté dues capes d'oxigen, que amb les primeres capes dels blocs que hi limiten forma un apilament cúbic compacte.

Aquest element estructural pot ésser descrit en el sistema hexagonal amb una xarxa que tingui en el pla de base 4 anions oxigen. En aquesta xarxa, entre cada parell de capes d'anions hi ha alternativament dos tetràedres mes un octàedre i tres octàedres, d'acord amb la regla 1 anterior.

Els límits del bloc estan en els plànols mediadors entre dues capes d'oxígens separades per tres octàedres ocupats.

La fórmula química del bloc és $(\text{Fe}_6 \text{O}_8)^{2+}$, i la composició simbòlica es pot representar com:

3/2

octaèdres (frontera)

Capa 04

2 tetraèdres

1 octaèdre

Capa 04

3/2

octaèdres (frontera)

1.2.2.- El bloc R

El bloc R està format per un apilament hexagonal compacte de tres capes; la capa central, de composició MeO_3 es un pla mirall.

Les posicions catióniques ocupables, segons les regles 1 i 3 anteriors, són un octàedre i un tetràedre a cada costat del pla mirall, i dues vegades tres octàedres en els límits del bloc.

Els octàedres i tetràedres del costat del pla mirall comparteixen cares (octàedre amb octàedre i tetràedre amb tetràedre). Com a resultat d'això, els octàedres estan deformats per la repulsió electrostàtica entre les cations que contenen, i els dos tetràedres passen a constituir un sol lloc bipiramidal pseudotetraèdric, per simples raons electrostàtiques.

La fórmula química del bloc es, per tant,

$(\text{Me Fe}_6 \text{O}_{11})^{2-}$, i la composició simbòlica:

3/2 octaèdres (frontera)

Capa 04

1 tetraèdre 1 octaèdre

Capa Me03 (pla mirall)

1 tetraèdre 1 octaèdre

Capa 04

3/2 octaèdres (frontera)

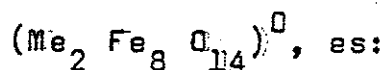
1.2.3.- El bloc T

El bloc T conté 4 capes amb apilament hexagonal; les dues internes son de MeO₃, i les externes de O₄.

Entre les capes MeO₃ només hi ha una cavitat octaèdrica ocupada (regla 2); entre MeO₃ i O₄ hi ha un octàedre i un tetràedre (regla 3), i en el límit del bloc hi ha tres octàedres compartits amb el bloc següent. Això fa un total de 8 ions Fe per bloc T.

Com a característiques més importants, hi ha aquí una cadena segons l'eix c de tres octàedres units per les cares, i ara, els dos tetràedres estan ocupats, i es troben directament per sobre o per sota d'un políedre amb catió Me, a diferència del que teniem en el bloc R.

Esquemàticament, el bloc, de fórmula :



3/2 octaèdres (frontera)

Capa 04

1 octaèdre 1 tetraèdre

Capa Me03

1 octaèdre

Capa Me03

1 octaèdre 1 tetraèdre

Capa 04

3/2 octaèdres (frontera)

1.3.- Tipus estructurals de les ferrites hexagonals

Els principals tipus estructurals o associacions de blocs que arriben a constituir una fase identificable, coneguts actualment en l'estudi dels diagrames de fase $\text{MeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Me}'\text{O}$; $\text{MeO} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$; $\text{MeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{M}_2\text{O}_2$ ($\text{Me}' = \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$; $\text{M}_2 = \text{Ti}^{4+}, \text{Sn}^{4+}$) es troben recollits a la taula 2, pel cas $\text{Me} = \text{Ba}^{2+}$, junt amb el símbol utilitzat normalment per cada estructura, els blocs que la componen, el grup espacial al que pertanyen, i el nombre de capes per cel.la unitat (x indica una rotació de 180° entorn de l'eix c; quan la composició es troba senyalada amb un 3, amb simetria romboèdrica (R3m), la cel.la unitat conté tres grups girats de 120° entre si.

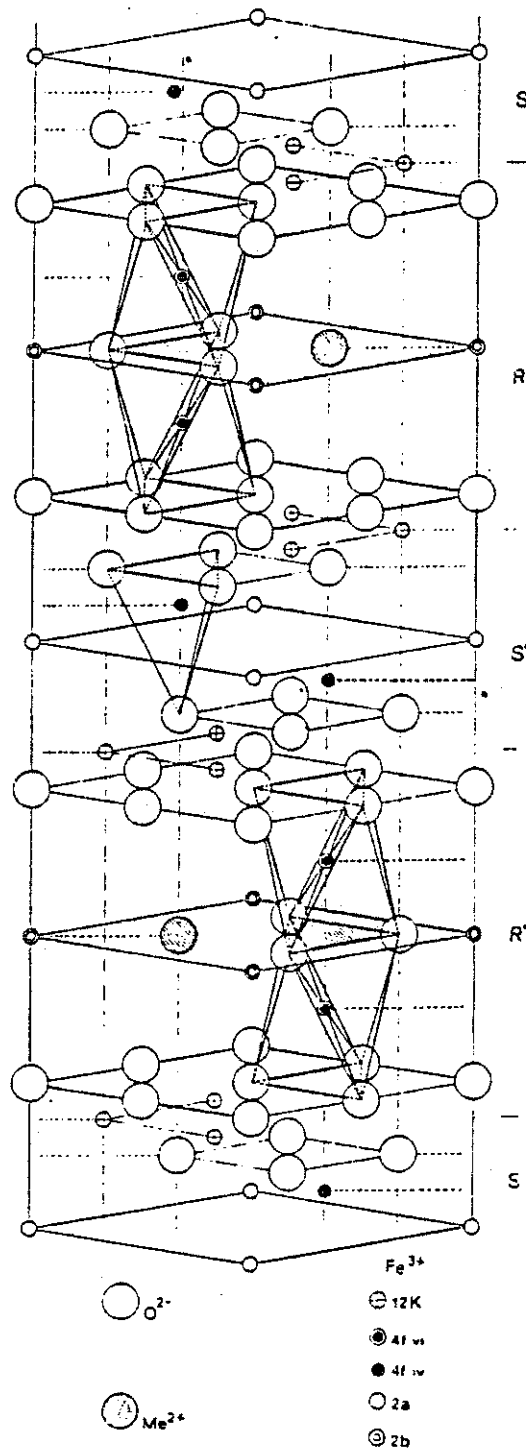
Les estructures més importants, M, W, Y i Z, es troben representades a les figures següents, i en els fulls següents es troben les posicions catiò-

TAULA 2

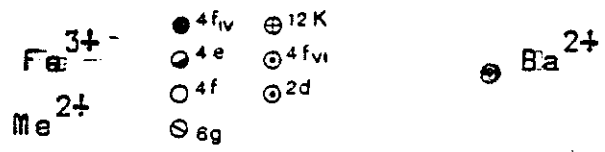
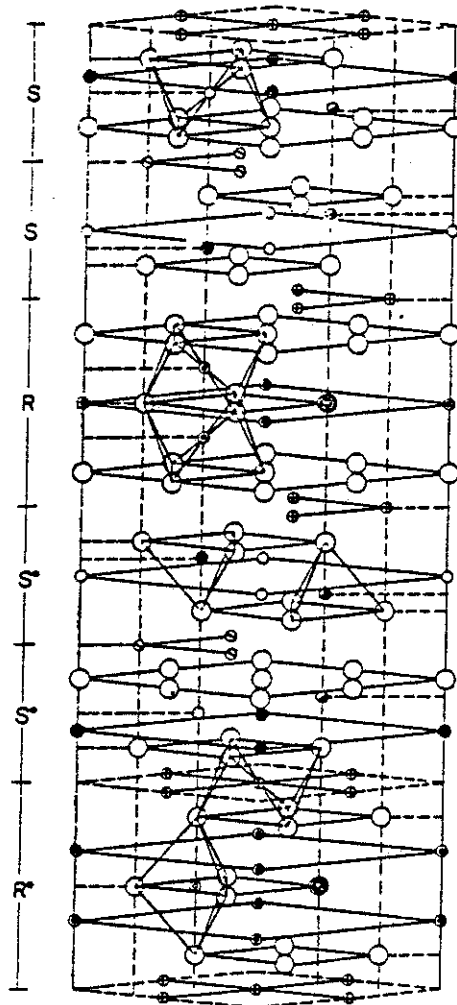
COMPOSICIÓ	SÍMBOL	BLOCS ESTRUCTURALS	GRUP ESP.	CAPESES/X.U.	REF.
BaFe ₄ M ₀ O ₂₁₁	R	R ^x R	P6 ₃ /mmc	6	(11)(12)
BaFe ₁₂ O ₁₉	M	RSR ^x S ^x	P6 ₃ /mmc	10	(13)(14)(15)(16)
BaMe ₂ Fe ₁₆ O ₁₇	W	RS ₂ R ^x S ₂ ^x	P6 ₃ /mmc	14	(13)
BaMe ₂ Fe ₂₈ O ₄₆	X	(RSR ^x S ₂ ^x) ₃	R3m	12x3	(13)
Ba ₂ Me ₂ Fe ₁₂ O ₂₂	Y	(TS) ₃	R3m	6x3	(13)
Ba ₃ Me ₂ Fe ₂₄ O ₄₁	Z	RSTSR ^x S ₂ ^x T ^x S ^x	P6 ₃ /mmc	22	(13)
Ba ₄ Me ₂ Fe ₃₆ O ₆₀	U	(RSR ^x S ₂ ^x T ^x S ^x) ₃	R3m	16x3	(17)
BaSn _{0.9} Fe _{5.47} O ₁₁	K	RS	P6 ₃ /mmc	-	(5)
Ba ₂ Sn ₂ MeFe ₁₀ O ₂₂					
Ba ₅ Ti ₃ Zn ₂ Fe ₁₀ O ₃₁	(-)	S ₂ (HBT) ₅ ^x S ₂ ^x (HBT) ₅ ^x	P6 ₃ /mmc	18	(6)
BaSn _{1.70} Fe _{2.75} O _{8.52}	(±)	-	P6 ₃ /mmc	14	(5)

niques disponibles a cada estructura.

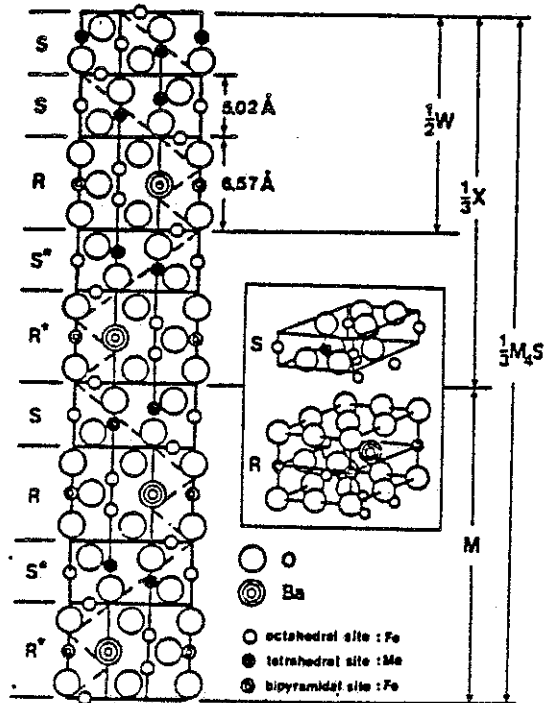
Cal citar que, quan s'ha observat amb microscòpia electrònica d'alta resolució les estructures en les línies de fase M - S i M - Y, s'ha constatat la presència de gran nombre d'estructures en forma d'intercreixements $R - S_n$ en el primer cas (8,9) i $M_{mi} - Y_n$ en el segon (10), encara que fins ara no s'han aïllat més ferrites hexagonals en forma de fase única.



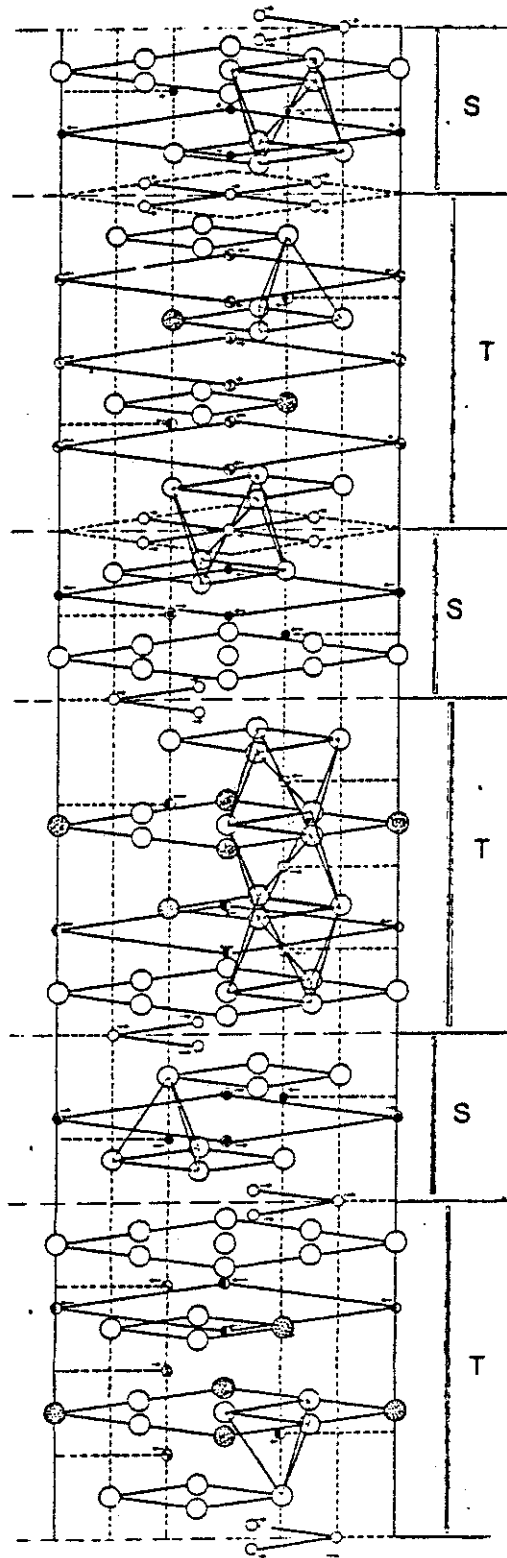
Contingut de la cel.la unitat de l'estructura M
(distàncies no a escala)



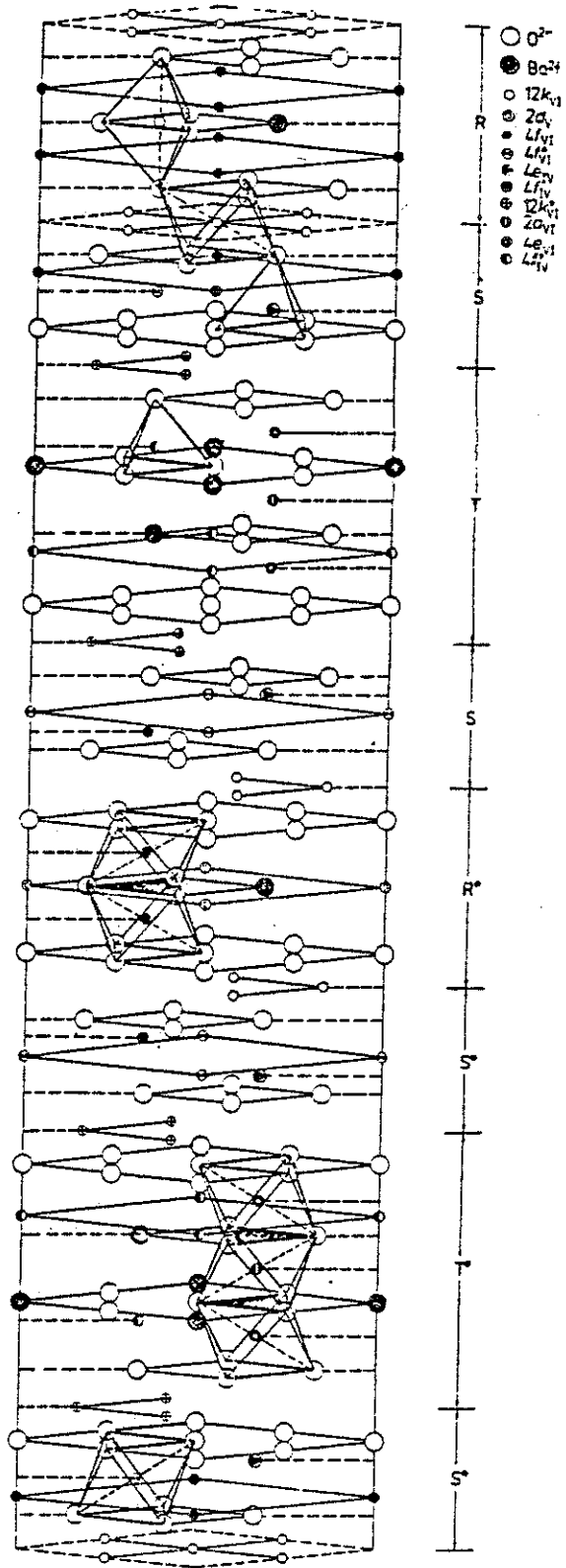
Contingut de la cel.la unitat de l'estructura W



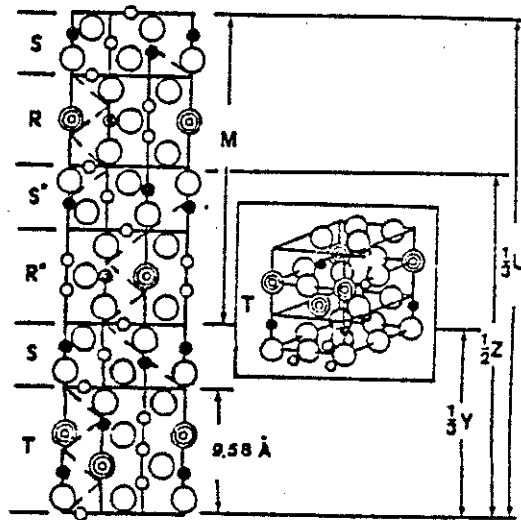
Relació estructural entre alguns elements que pertanyen a la línia de fase M - S.



Continuat de la cel. la unitat de l'estructura Y



Continsut de la cel.la unitat de l'estructura Z



Relació estructural entre alguns elements de la línia de fase M - Y.

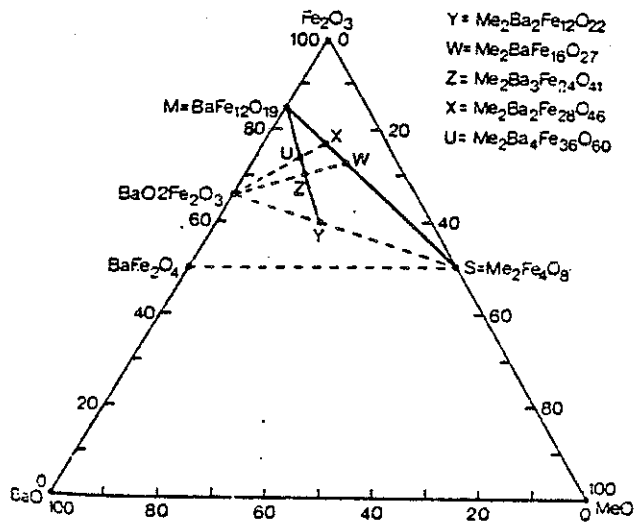
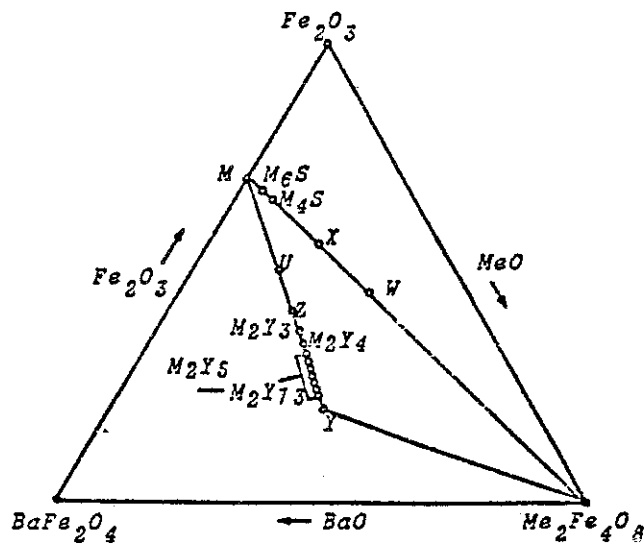


Diagrama de fases BaO - Fe O - MeO
2 3



Detall del diagrama de fases BaO - Fe O - MeO
2 3

Posicions cristal·logràfiques dels cations metàlics.

La notació utilitzada es la de les Taules Internacionals de Cristal·lografia pel grup espacial $P6_3/mmc$, i la descripció

de l'estructura es la de Wyckoff (15)

Estructura M

Posició cristal·logràfica	Coordinació	Bloc	Ions/f.u.
12 k	Octaèdrica	R-S	6
4 f (4f) iv 1	Tetraèdrica	S	2
4 f (4f) vi 2	Octaèdrica	R	2
2 a	Octaèdrica	S	1
2 b	Bipiramidal	R	1

La posició 2 b es considerada per alguns autors com 4 e amb ocupació 1/2, resultant pseudotetraèdrica (145).

Estructura W

Posició Cristal·logràfica	Coordinació	Bloc	Ions/f.u.
12 k	Octaèdrica	R-S	6
4 e	Tetraèdrica	S	2
4 f iv	Tetraèdrica	S	2
4 f vi	Octaèdrica	R	2
6 s	Octaèdrica	S-S	2
2 d	Bipiramidal	R	1

Estructura Y

Posició Cristal·logràfica	Coordinació	Bloc	Ions/f.u.
6 c iv	Tetraèdrica	S	2
3 a vi	Octaèdrica	S	1
18 h vi	Octaèdrica	S-T	6
6 c vi	Octaèdrica	T	2
6 c iv	Tetraèdrica	T	2
3 b	Octaèdrica	T	1

Estructura Z

Posició Cristal·logràfica	Coordinació	Bloc	Ions/f.u.
12 k	Octaèdrica	R-S	6
2 d	Bipiramidal	R	1
4 f vi	Octaèdrica	R	2
4 f vi	Octaèdrica	S	2
4 e iv	Tetraèdrica	S	2
4 f iv	Tetraèdrica	S	2
12 k	Octaèdrica	T-S	6
2 a	Octaèdrica	T	1
4 e vi	Octaèdrica	T	2
4 f iv	Tetraèdrica	T	2

1.4.- Propietats magnètiques i estructura

Presentem aquí un petit resum dels resultats generals d'estudis de propietats magnètiques i la seva interpretació estructural.

Sobre aquest tema existeixen unes quantes revisions parcials, que, tot i que cap d'ells arriba a una cobertura completa de la diversitat de fenòmens i resultats existents, són altament valiosos i interessants de consultar (16, 17, 18).

1.4.1.- Moment magnètic

El primer assaig d'establir un model d'estructura magnètica pels òxids de les fases M, W, Y i Z, que expliqués els valors mesurats de la magnetització de les mostres, va ésser realitzat per E. W. Gorter (19), en base a la teoria de l'interacció de superintercanvi, proposada per Kramers (20) i desenvolupada per Anderson (21).

En el model de Gorter es considera una estructura colinial dels spins de les diferents subxarxes a baixa temperatura. Amb aquest model es pot calcular la magnetització a saturació, i els valors que s'obtenen són, gairebé sempre, molt propers als experimentals.

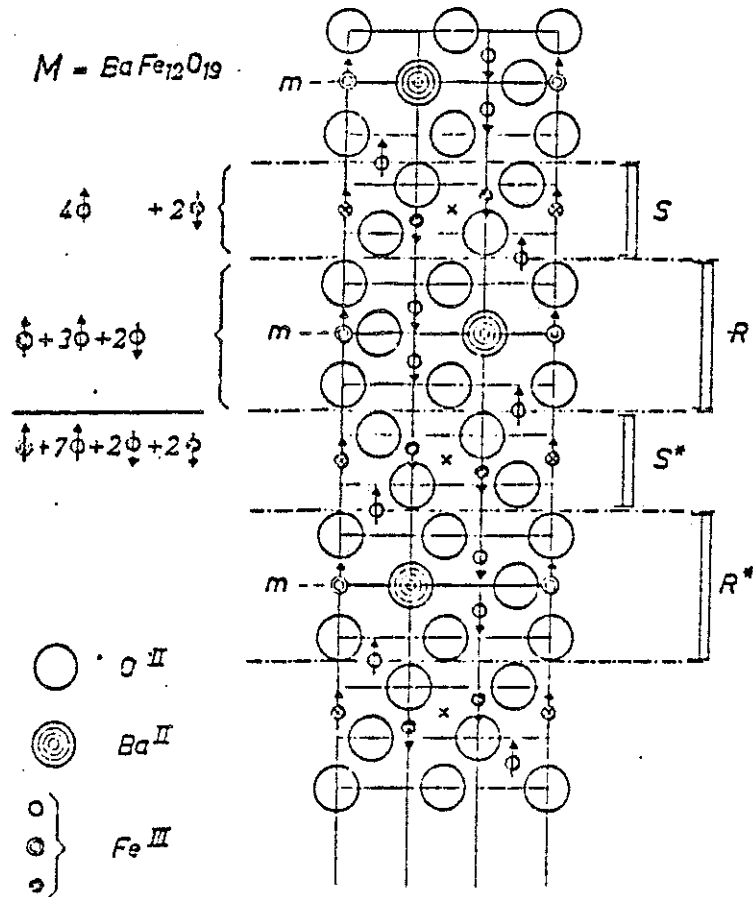
A les figures de les pàgines següents es presenten les configuracions dels spins segons Gorter, en secció segons el pla (110), on els eixos \bar{b} són rectes verticals, i els plànols de simetria perpendiculars a l'eix c porten la lletra m. Detallem més

l'estructura M donada la seva importància històrica i comercial i que en aquesta memòria apareixerà freqüentment.

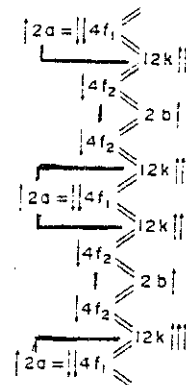
El model de Gorter de configuració colinial dels spins ha estat adoptat de forma gairebé indiscutible, després de l'èxit en la predicció de les magnetitzacions a saturació, encara que hi ha hagut pocs intents de verificar-lo de forma rigurosa.

Referint-nos a l'estructura M, la més estudiada degut a l'interés tecnològic i el que suposa l'utilització en gran escala per a imans permanents i dispositius de microones, s'ha intentat verificar l'estructura magnètica amb la ressonància magnètica nuclear (51) i, recentment, amb resultat satisfactori, l'afinament riguros de diagrames de difracció neutrònica (52).

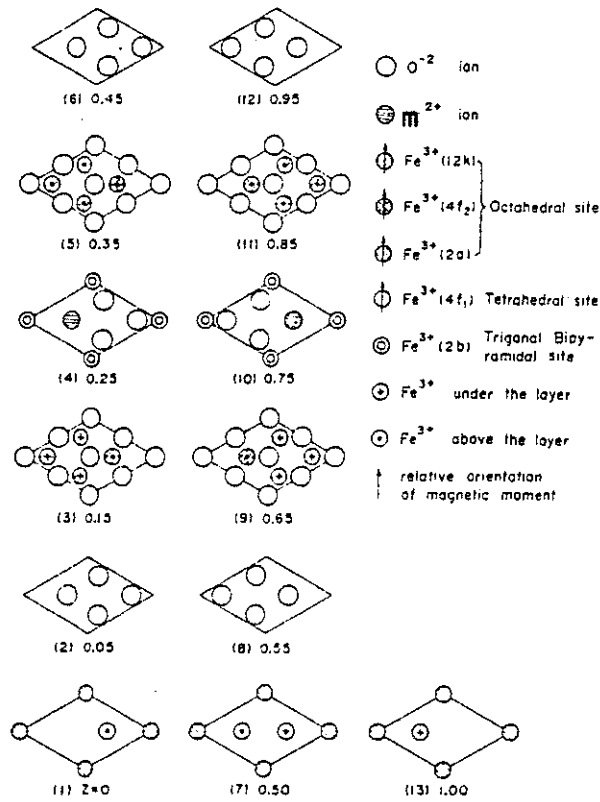
En línies generals, i com a resum, podriem dir que les ferrites hexagonals que sols contenen blocs R i S, presenten els spins orientats paral·lelament a



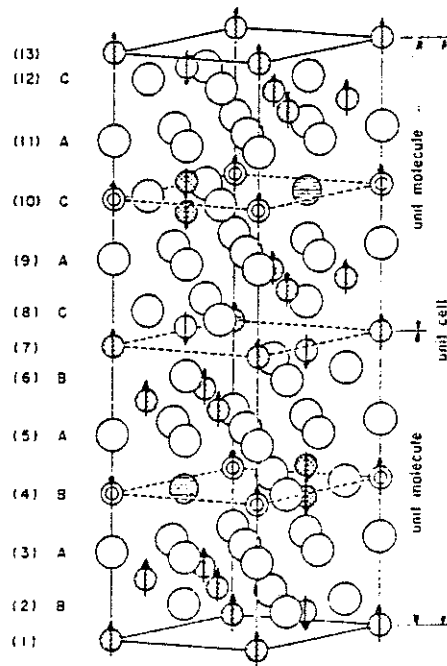
Disposició relativa dels spins a l'estructura M segons el model de Gorter. Secció per 110.



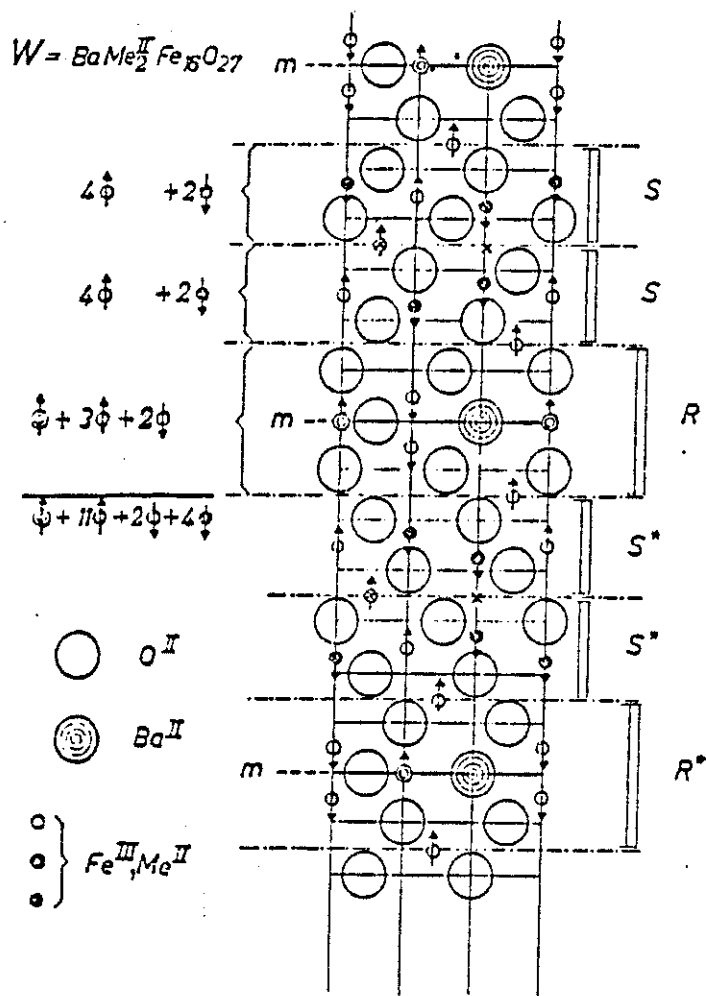
Esquema de les interaccions d'intercanvi a l'estructura M.



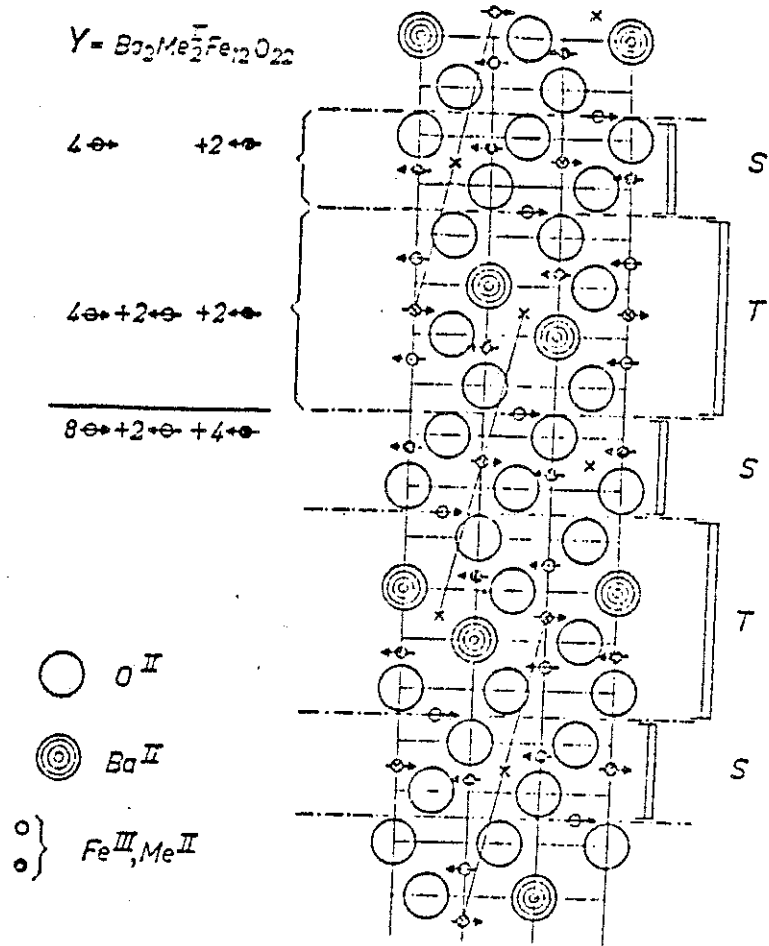
Desmembrament per capes de l'estructura M, amb l'orientació relativa dels spins. La numeració per capes correspon amb la de la representació en perspectiva de la següent figura.



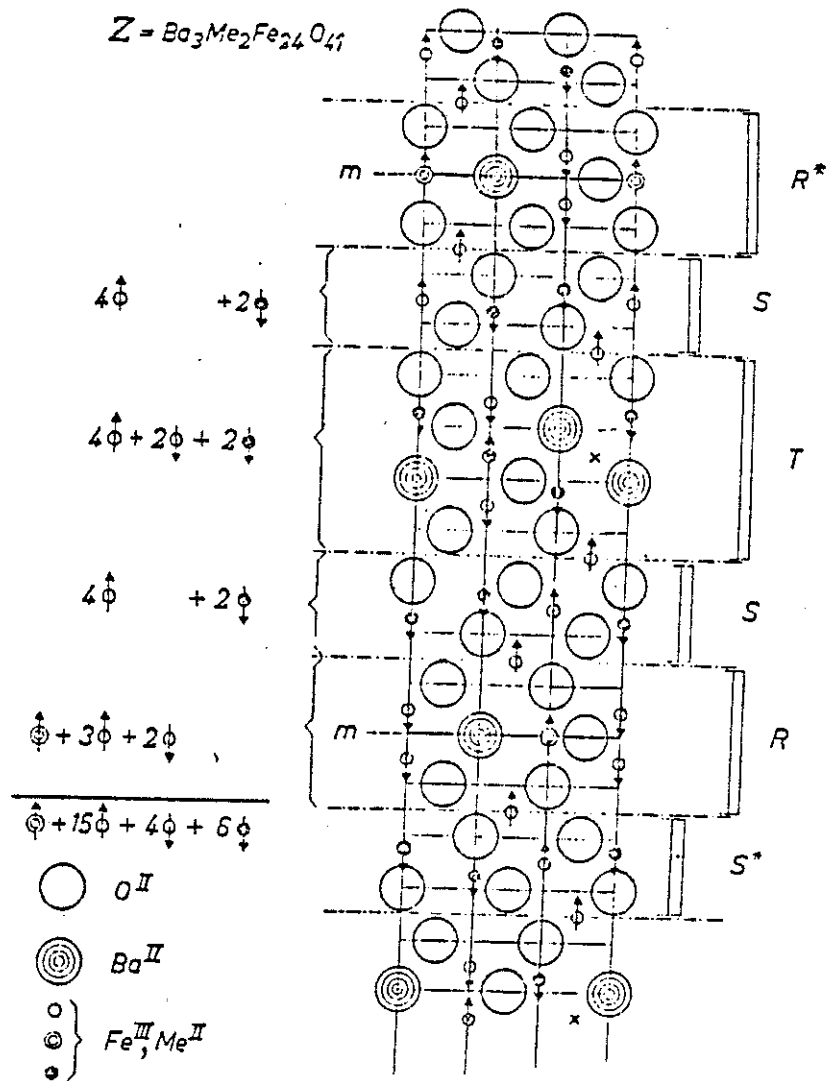
Perspectiva de l'estructura M amb l'orientació
relativa dels spins segons el model de Gorter.
La numeració per capes correspon amb la de la
figura anterior.



Disposició relativa dels spins a l'estructura W, segons el model de Gorter. Secció per 110.



Disposició relativa dels spins a l'estructura Y (planar), segons el model de Gorter.



Disposició relativa dels spins a l'estructura Z, segons el model de Gorter.

l'eix c (uniaxials), mentres que en les que contenen el bloc T hi ha tendència a orientar-se els spins perpendiculars a l'eix c (planars). Això ha estat atribuït, historicament, a la presència en el bloc R de un lloc bipiramidal, el que seria responsable de l'elevada anisotropia de les ferrites hexagonals uniaxials, com mencionarem *quam tractem* l'anisotropia.

Tot i que el model de Gorter sembla correcte com primera aproximació a l'estructura magnètica d'aquests òxids, les estructures magnètiques no col·lineals són freqüents entre les ferrites hexagonals, en especial quan es fan certes substitucions que alteren selectivament les interaccions magnètiques existents (ens referim a les interaccions de superintercanvi que donen lloc a l'ordenament magnètic).

Per exemple, al substituir Fe^{3+} de $Ba Fe_{12} O_{19}$ amb In^{3+} , els productes $Ba Fe_{12-x} In_x O_{19}$ presenten una estructura magnètica cantejada a blocs (22, 23); al substituir Fe^{3+} amb Sc^{3+} a $Ba Fe_{12} O_{19}$ i a $Ni_2 - W$,

L'estructura magnètica resultant, trobada amb difracció de neutrons, es una configuració d'espiral cònica a blocs (24, 25, 26).

També s'han trobat configuracions no colinials de spins amb difracció de neutrons a $\text{Ba Fe}_{12} \text{O}_{19}$ irradiat fortament amb neutrons de forma que es desplacen alguns Fe^{3+} (27).

Ademés, en alguns casos en que part del Ba es substitueix amb un altre catió com el Sr, afectant als paràmetres de l'estructura i a la distribució catiónica, es produeixen també estructures magnètiques no colinials; per exemple, a l'estructura Y, els òxids $\text{Ba}_{2-x} \text{Sr}_x \text{Ti}_2 \text{Fe}_{12} \text{O}_{22}$, la configuració dels spins es de tipus helicoidal a blocs, amb el període de l'hèlix commensurable amb la xarxa (28). La serie $\text{Ba}_{3-x} \text{Sr}_x \text{Ti}_2 \text{Fe}_{24} \text{O}_{41}$, d'estructura Z, presenta també una estructura magnètica no colinial a blocs (29).

Aquests casos tenen com a característica comú l'establiment d'un ordre magnètic a blocs; es a dir,

la configuració es colinial segons el model de Gorter en quan a l'orientació relativa dels spins dins d'un bloc, però, en l'àmbit d'algunes capes d'anions la colinialitat no es manté i s'obtenen blocs ferrimagnètics que formen entre si configuracions no colinials.

Aquests fenòmens semblen ésser produïts (30) per la disminució del nombre d'interaccions entre spins, el que fa baixar, en conjunt, l'interacció magnètica de superintercanvi. Segons el nostre punt de vista, les estructures obtingudes indiquen la força d'algunes de les interaccions, suficients per a mantenir els blocs colinials, i indiquen o bé la feblesa d'altres interaccions, o bé l'existència d'interaccions competitives considerables, al trencar-se la colinialitat en certs punts.

L'anàlisi teòric de l'estabilitat d'aquestes estructures magnètiques i les reorientacions que es presenten es complex, doncs a més a més del nombre relativament elevat de subxarxes que hi participen, en el Hamiltonià hi ha que inclou un terme d'inte-

racció d'intercanvi antisimètric (Hamiltonià de Dzialoshinskii-Moriya - $\bar{D} \cdot (\bar{S}_1 \times \bar{S}_2)$, (31), que sembla existir entre algunes subxarxes de les estructures de les ferrites hexagonals), a més a més de l'interacció d'intercanvi simètrica i termes per a tenir present l'energia d'anisotropia magnetocristalina.

Voldriem senyalar finalment que, per alguns productes com Zn_2-W , Zn_2-Y i fase M amb Cr^{3+} substituïnt al Fe^{3+} , ha estat proposat un model d'inversió local dels spins (32, 33, 34, 35) per a justificar una magnetització massa petita d'acord amb l'esperada amb el model colinial de Gorter; Per a nosaltres no està clara la causa d'aquest grau d'inversió local dels spins, en lloc d'una evolució passant per una situació de canting.

1.4.2.- Anisotropia magnètica

Entre les propietats magnètiques de les ferrites hexagonals, una de les més interessants es l'elevada anisotropia magnètica.

Per a un producte qualsevol, l'anisotropia magnètica, apart els efectes de forma, es causada per:

- Interacció dipolar dels moments magnètics
- Anisotropia d'un(s) ió(ns)
- Anisotropia de l'interacció d'intercanvi dels spins.

Per a les estructures M (uniaxial) i Y (planar), la contribució del terme dipolar ha estat calculat a (36) i a (43). Per a l'estructura M, tot i que els dos autors discrepen en el resultat (i sobre això tornarem en el capítol 2 d'aquesta memòria), sembla clar que cal considerar un altre mecanisme com a responsable d'una part important de l'anisotropia.

Ara bé, per a l'estructura Y planar els valors calculats, coincidents ambdós autors, són molt propers als mesurats, el que sembla indicar que l'anisotropia magnèto-cristalina d'alguns productes planars té com origen fundamental l'interacció dipolar clàssica entre moments magnètics.

Segons (43), per l'estructura W es compleix el mateix que per la M: una part important de l'anisotropia ha de tenir un origen diferent de l'interacció dipolar.

Donat que la més important diferència estructural entre les ferrites hexagonals uniaxials i les planars es la presència a les primeres i no a les segones de la posició catiònica amb coordinació bipiramidal, des dels primers estudis s'ha responsabilitzat als cations Fe^{3+} d'aquesta subxarxa de la gran anisotropia uniaxial de les fases M, (36), W i X. La singularitat d'aquesta posició fa raonable l'importància de l'anisotropia d'aquest ió.

Amb la finalitat de provar l'importància de la contribució a l'anisotropia dels cations Fe de la subxarxa bipiramidal, Fuchikami (37) va realitzar un anàlisi teòric del hamiltonia de spin d'aquests Fe. El seu estudi suggereix que, tot i que la contribució a l'anisotropia magnètica per part del Fe de la subxarxa bipiramidal es important, la contribució dels cations d'altres subxarxes podria ésser també considerable.

Un anàlisi posterior de la dependència en temperatura de la constant d'anisotropia K, segons la teoria de Callen i Callen (38), mostra que la contribució a la dependència en temperatura de l'anisotropia magnètica a $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ve tant de la subxarxa bipiramidal com de la subxarxa octaèdrica $12k$ (39).

Tot i amb això, el problema de l'origen de l'anisotropia magnètica no pot considerar-se resolt per ara.

Hi ha un nombre considerable d'estudis on es determina i analitza la contribució a l'anisotropia magnètica d'alguns cations en posicions particulars.

Així, un catió que té una influència molt considerable en les propietats magnètiques de les ferrites hexagonals es el Co^{2+} . Aquest catió ocupa normalment posicions octaèdriques, i presenta un bloqueig incomplet del moment magnètic orbital, el que provoca una contribució important al terme d'ordre quatre del desenvolupament de l'energia d'anisotropia en sinus (K_2). Es aquest efecte el que dona, en alguns productes, un augment considerable de l'anisotropia magnètica (40).

Al $\text{Co}_2\text{-Z}$ s'observen tres fases magnètiques diferents en funció de la temperatura: Cònica, planar i uniaxial (41), segons sembla a causa de diferents variacions amb la temperatura de la contribució del Co^{2+} i la resta.

L'anàlisi teòric del paper que juga el catió

Co^{2+} en les propietats magnètiques de les ferrites hexagonals ha estat realitzat a (40), segons la teoria de Slovčzenski (42) i per Asti i Rinaldi (39), segons la teoria de Callen i Callen (38).

Un comportament aparentment invers al del catió Co^{2+} es el que mostra el catió Cu^{2+} a les ferrites hexagonals $\text{Zn}_2\text{-Y}$ i $\text{Cd}_2\text{-Y}$ (44, 45, 46), on hi ha una reorientació dels spins a baixa temperatura. Aquests productes són uniaxials a baixa temperatura, i planars a alta temperatura, i segons sembla, mostren una estructura magnètica colinial en tots els dominis de temperatures.

S'ha senyalat també l'influència dels cations Fe^{2+} , que podem donar una considerable contribució positiva a la constant d'anisotropia magnetocristal·lina, i del catió terra rara Ru^{3+} (47, 48, 49).

Per altre costat, diverses substitucions, com per exemple la introducció de Mn en lloc de Fe a $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, no semblen alterar significativament l'anisotropia magnetocristal·lina (50).

1.5.- Referències

- (1) J. Smit, J.P. Wijn, "Ferrites", Philips Techn. Library, Eindhoven (1960)
- (2) R. D. Shannon, C. T. Prewitt, Acta Cryst. B25 925 (1969)
- (3) K. Kato, Naturwissenschaften (Germany), 54, 20, 536 (1967)
- (4) P. B. Braun, Philips Res. Rep. 12, 491 (1967)
- (5) M. C. Cadée, D. J. W. Ijdo, J. Solid State Chem. 36, 314 (1981)
- (6) J. A. Kohn, D. W. Eckart, Mat. Res. Bull., 6, 743 (1981)
- (7) R. W. G. Wyckoff, "Crystal Structures", vol. 2, p. 414, J. Wiley (1967)
- (8) E. Lucchini, G. Slocker, J. Mag. Mag. Mat. 8, 232 (1978)

- (9) E. Lucchini, G. Slockar, J. Mag. Mag. Mat. 8,
237 (1978)
- (10) Y. Hirotsu, H. Sato, Y. C. Tang, S. Nagakura,
Proc. Int. Conf. Ferrites, 345 (1980)
- F. J. A. Dem Broeder, J. Solid State Chem. 37,
262 (1981)
- (11) V. F. Haberey, M. Velicescu, Acta Cryst. B30,
1507 (1974)
- (12) X. Obradors, A. Collomb, J. Pannetier, A. Isalgué,
J. Tejada, J.C. Joubert, Mat. Res. Bull. 18,
1543 (1983)
- (13) V. Adelsköld, Ark. Kemi. Min. Geol. 12A,
n. 29 (1938)
- (14) W. D. Townes, J. H. Fang, A. S. Perrotta,
Z. für Krist. 125, 437 (1967)

- (15) R. W. G. Wyckoff "Crystal Structures" vol. 3
p. 497 (J. Wiley, 1965)
- (16) G. Albanese J. de Physique 38, C1 - 85
(1977)
- (17) G. Asti IEEE Trans on Magn. 17, 2630 (1981)
- (18) H. Kojima - Ferromagnetic Materials, vol. 3,
cap. 5 Ed. E. P. Wohlfarth (North - Holland
1982)
- (19) E. W. Gorter Proc. IEEE 104 B , 255 (1957)
- (20) H. A. Kramers Physica 1, 182 (1934)
- (21) P. W. Anderson Phys Rev. 76, 350, 705 (1950)
- (22) M. I. Namtashvili, O. P. Aleshko-Ozhevskii,
I. I. Yamzin Sov. Phys.-Solid State 13, 2137
(1972)

- (23) G. Albanese, A. Deriu, E. Lucchini, G. Slökar
Appl. Phys. A26, 45, (1981)
- (24) O.P. Aleshko-Ozhevskii, I. I. Yamzin, Sov.
Phys. JETP 29, 655 (1969)
- (25) R. A. Sizov, K. N. Zaitzev Sov. Phys. JETP
39, 175 (1974)
- (26) Y. G. Chukalkii, V. V. Petrov, B. N. Goshchitskii
Phys. Stat. Sol. (a), 67, 421 (1981)
- (27) V. A. Sizov, R. A. Sizov, I. I. Yamzin Sov.
Phys. JETP 26, 736 (1968)
- (28) M. I. Nantashvili, O. P. Aleshko-Ozhevskii,
I. I. Yamzin Sov. Phys. JETP 35, 370 (1972)
- (29) L. I. Kovoleva, L. P. Mitina Sov. Phys.-Solid
State 13, 526 (1971)

- (30) L. I. Kovoleva, L. P. Mitina Phys. Stat. Sol.
(a), 5, K55 (1971)
- (31) T. Moriya Phys. Rev. 120, 91 (1960)
- (32) E. F. Bertaut, A. Deschamps, R. Pauthenet, S.
Pickart J. Physique 20, 404 (1959)
- (33) G. Albanese, G. Asti, M. Carbucicchio,
Appl. Phys. 11, 81 (1976)
- (34) R. Slowak, C. Voigt, K. A. Hempel, A. Kyprianis
Appl. Phys. 14, 325 (1977)
- (35) A. Deriu, F. Licci, S. Rinaldi, T. Besagni,
J. Mag. Mag. Mat. 22, 257 (1981)
- (36) H. B. G. Casimir, J. Smit, V. Enz, J. F. Fast,
H. P. S. Wijn, E. W. Gorter, A. J. W. Duyvesteyn
J. D. Fast, J. J. De Jongh J. De Physique et
le Radium, 20, 360 (1959)

- (37) N. Fuchikami, J. Phys. Soc. Japan, 20, 760
(1965)
- (38) H. B. Callen, E. Callen J. Phys. Chem. Solids
27, 1271 (1966)
- (39) G. Asti, S. Rinaldi AIP Conf. Proc. 34, 214
(1977)
- (40) F. K. Lotgering, V. Enz, J. Smit Philips Tech.
Reps. 16, 441 (1961)
- (41) G. Albanese, A. Deriu, S. Rinaldi, J. Physics-
C- Solid State 9, 1312 (1976)
- (42) J. C. Slawczewski Phys. Rev. 110, 1341 (1958)
- (43) F. K. Lotgering et al. J. Phys. Chem. Solids
41, 481 (1980)
- (44) G. Albanese, A. Deriu, F. Licci, S. Rinaldi
IEEE Trans on Magn. 14, 710 (1978)

- (45) A. Deriu, F. Licci, S. Rinaldi, T. Besagni
J. Mag. Mag. Mat. 15-18, 1445 (1980)
- (46) A. Deriu, F. Licci, S. Rinaldi, T. Besagni
J. Mag. Mag. Mat. 22, 257 (1981)
- (47) J. Liu, M. Lu, T. Jing, Z. Wang, H. Zhai
Proc. Int. Conf. Ferrites, 350 (1980)
- (48) H. R. Zhai, J.Z. Liu, M. Lu J. Appl. Phys.
52, 2323 (1981)
- (49) F.K. Lötgering J. Phys. Chem. Solids,
35, 1633 (1974)
- (50) X. Obradors, A. Isalgué, M. Pernet, A. Collomb,
J. Tejada, JC. Joubert per apareixer
- (51) R. L. Streever Phys. Rev. 186, 2, 285 (1969)
K. Hareyama, K. Kohn, K. Uematsu
J. Phys. Soc. Japan 29, 791 (1970)
- (52) A. Collomb, comunicació privada