

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

Capítol 2.-

Interaccions magnètiques a BaFe₁₂⁰₁₉

(Estructura M)

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities. It emphasizes the need for transparency and accountability in financial reporting.

2. The second part of the document outlines the various methods and techniques used to collect and analyze data. It includes a detailed description of the experimental procedures and the tools used for data collection.

3. The final part of the document presents the results of the study and discusses the implications of the findings. It highlights the key findings and provides a comprehensive analysis of the data, including statistical tests and interpretations.

2.1.- Introducció

Per a explicar l'existència dels ordenaments magnètics cal introduir un acoblament interatòmic, que permeti la possibilitat d'una ordenació espontània dels moments magnètics atòmics per sota de certa temperatura.

De ordinari, la interacció dipolar clàssica entre moments magnètics és insuficient, per variis ordres de magnitud, per a explicar les temperatures d'ordenament i la dependència en temperatura de la magnetització.

Un simple terme d'acoblament fenomenològic, el camp molecular, inventat per P. Weiss (1), ha probat ser molt útil per a descriure i explicar moltes propietats de les substancies ferromagnètiques en general, com l'existència d'una magnetització espontània M_s per sota de una temperatura crítica, la temperatura de Curie (en els cossos antiferromag-

nètics, que tenen magnetització espontània 0 però amb ordre magnètic, s'anomena temperatura de Néel, autor de l'interpretació de l'antiferromagnetisme i el ferrimagnetisme (2)), i la forma de la susceptibilitat paramagnètica a alta temperatura.

El camp molecular, introduït de primer de forma fenomenològica, té el seu origen físic com a interacció en l'efecte electrostàtic entre núvols electrònics que es fan entre si per l'efecte mecàno-Quàntic de l'intercanvi (3). Aquest efecte està relacionat amb la configuració electrònica i característiques estructurals com distàncies i angles entre ions.

El coneixement de les interaccions d'intercanvi, per tant, barreja informació estructural i de propietats magnètiques i electròniques. L'interès evident d'aquest coneixement, ademés d'un coneixement fonamental, es la comprensió i predicció de propietats magnètiques, com ara magnetització, disposicions dels moments magnètics, etc.

Presentem en aquest capítol un resum de la teoria del camp molecular, i unes consideracions sobre les interaccions d'intercanvi, previ al càlcul, per afinament de les corbes de magnetització reduïda, de les interaccions entre Fe a l'estructura M ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$).

Amb els valors d'aquestes interaccions de superintercanvi realitzem després previsions sobre el comportament magnètic d'algunes ferrites hexagonals. En aquest mateix capítol senyalem l'importància del balanç de les interaccions sobre cada subxarxa, en especial la situació quasi límit en que es troba la subxarxa 12k, i les conseqüències que això porta.

Finalment, hem fet també un càlcul de les interaccions dipolars magnètiques que contribueixen a l'anisotropia magnètica. Per $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, hem refet el càlcul d'autors anteriors, que tenien errors en les coordenades cristal·logràfiques (33,34).

Hem trobat que la contribució dipolar a l'aniso-

tropia magnètica és axial, afavorint l'orientació dels spins segons l'eix c, i d'un valor relativament proper a l'experimental, contràriament al que s'havia calculat anteriorment.

2.2.- Camp molecular de Weiss.-

La hipòtesi del camp molecular consisteix en suposar que l'acoblament interatòmic pot expressar-se com un camp magnètic efectiu, el camp H_{mol} , que actua sobre cada moment magnètic atòmic, i que és proporcional al moment magnètic de l'entorn:

$$H_{mol} = \lambda \cdot M$$

A partir de les temperatures de transició dels compostos ordenats magnèticament, comparant l'energia tèrmica amb la magnètica d'interacció dels moments magnètics amb el camp molecular, es pot esbrinar l'ordre de magnitud dels camps moleculars: Per a molts productes, resulten ser cap a 10^7 Oe. o més, o sigui, més de mil vegades els valors efectius produïts per les interaccions dipolars, i uns quants ordres de magnitud més grans que els deguts a l'anisotropia magnetocristal·lina.

El model del camp molecular no té present, just per sobre de la temperatura de transició, efectes d'ordre a curta distància, ordre que històricament, ha estat verificat amb experiments de difracció de neutrons (5). Així doncs , un càlcul precís en aquest marge de temperatures, necessita l'introducció dels efectes d'aquest ordre a curta distància o correlació entre els spins.

A baixa temperatura, també hi han motius de possibles discrepàncies; en efecte, son possibles petites desviacions dels moments atòmics respecte de la direcció ideal si aquestes desviacions es realitzen progressivament, d'àtom a àtom, mantenint-se la condició de que cada spin sigui paral·lel al moment magnètic del seu entorn.

Així es constitueixen les ones de spin , (6), donant lloc a que la magnetització a baixa temperatura disminueixi més rapidament del previst per la teoria del camp molecular.

2.2.1.- Ferromagnets

Aplicant la hipòtesi del camp molecular a un ferromagnet, amb tots els moments magnètics atòmics iguals , interaccionant via el camp molecular, H_{mol} , de valor $\lambda \cdot g \cdot \beta \cdot J \cdot m(T)$, a una temperatura T , s'obté que el moment magnètic es pot escriure com (1,4):

$$\begin{aligned}M(H_{ext}, T) &= g \cdot \beta \cdot J \cdot m(T) \\ &= g \cdot \beta \cdot J \cdot B_J(y), \\ y &= g \cdot \beta \cdot J \cdot (H_{ext} + H_{mol}) / (K_B \cdot T)\end{aligned}$$

on: g = constant giromagnètica

β = magnetó de Bohr

J = moment angular de l'àtom

$m(T)$ = magnetització normalitzada a 1 (reduïda)

λ = constant del camp molecular

K_B = constant de Boltzmann

$B_J(y)$ = funció de Brillouin

$$= \frac{2J+1}{2J} \operatorname{cth}\left(\frac{2J+1}{2J} y\right) - \frac{1}{2J} \operatorname{cth}\left(\frac{1}{2J} y\right)$$

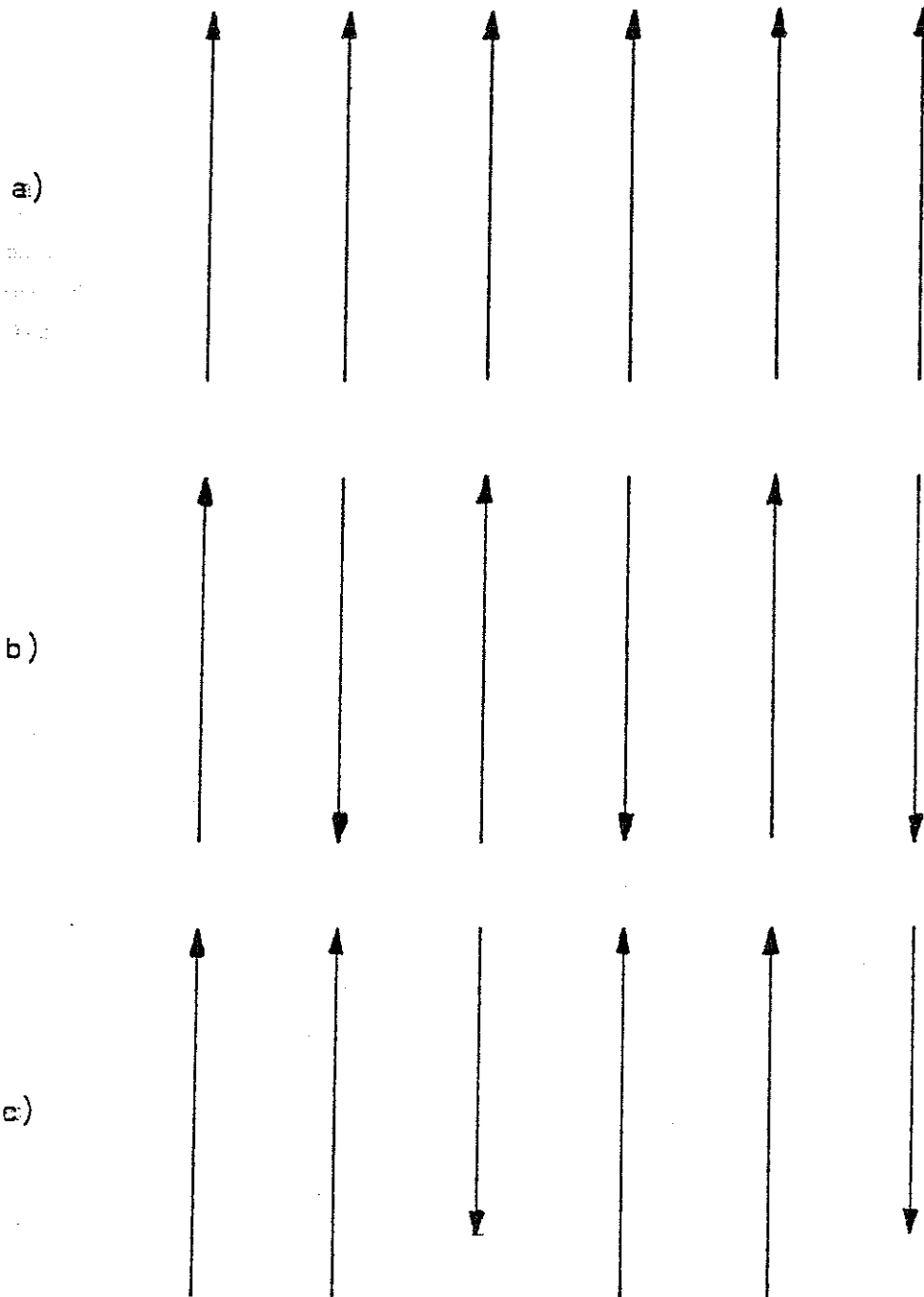


Fig. 1 .- Disposició dels moments magnètics
a) en un ferromagnet; b) en un antiferromagnet
i c) en un ferrimagnet

Quan el camp aplicat, H_{ext} , val 0, hi pot haver una solució diferent de $M = 0$ per sota de certa temperatura, la temperatura de Curie, T_c . Numèricament es pot obtenir, per a cada temperatura sota T_c , donats J i λ , el valor de la magnetització, que és, prenent els J i λ oportuns, força proper als valors mesurats en general.

També, per a temperatures superiors a T_c , es pot calcular $M(H_{ext}, T)/H_{ext}$, que s'identifica amb la susceptibilitat paramagnètica. Sempre que el camp aplicat sigui "moderat" com per a permetre un desenvolupament en sèrie de la funció de Brillouin, resulta:

$$\chi^{-1} = C.T + \theta \quad (\text{Llei de Curie-Weiss})$$

On C depen sols de J (característica atòmica i de l'estat electrònic). Normalment, un camp ordinari dels que s'obtenen en el laboratori pot ésser considerat com "moderat" per aquesta aproximació.

2.2.2.- Antiferro i ferrimagnets

Néel (2) va ésser el primer a donar una explicació per la magnetització, temperatura de transició i susceptibilitat dels compostos antiferromagnètics i ferrimagnètics, considerant un model de dues subxarxes colinials de moments atòmics, acoblant antiferromagnèticament (constant de camp molecular de signe negatiu) les subxarxes. Amb això, un antiferromagnet es format per dues subxarxes amb igual moment magnètic, una oposada a l'altre, mentres que en un ferrimagnet hi ha pel cap baix dues subxarxes oposades, però una d'elles (o la resultant d'un conjunt de subxarxes) té més moment magnètic que l'altre.

En general, un ió d'una subxarxa (la i -èsima), tindrà interaccions amb les altres subxarxes (j), o, de forma equivalent, veurà un camp magnètic molecu-

lar suma de tots els particulars deguts a cada sub-xarxa:

$$H_{mol_i} = \sum_j \lambda_{ij} \cdot M_j$$

I, com a conseqüència, la pròpia magnetització M_i resulta venir donada, a través de la funció de Brillouin, com:

$$M_i(H_{ext}, T) = g \cdot \beta \cdot J \cdot B_J(y),$$

on ara y val:

$$y = g \cdot \beta \cdot J \cdot (H_{ext} + H_{mol_i}) / (K_B \cdot T)$$

D'aquesta darrera equació és possible obtenir la forma de la magnetització en fase ordenada, la susceptibilitat a alta temperatura i el valor de la temperatura de transició.

En efecte, si l'argument de la funció de Bri-

llouin és petit, podem desenvolupar en sèrie, igual que en el cas d'un ferromagnet, obtenint (7):

$$B_J(x) \approx (J + 1) \cdot x / (3 \cdot J)$$

El que ens permet linealitzar les equacions anteriors. Llavors, aïllant el camp exterior, H_{ext} , podem escriure les n equacions que corresponen, una per cada subxarxa, de forma matricial, com:

$$(H_{ext}) = (A) \cdot (m_i)$$

On m_i es la magnetització reduïda per subxarxa, $m_i(T) = M_i(T) / M_i(T=0)$, i la matriu (A) esta formada de coeficients que contenen les interaccions entre subxarxes i la temperatura.

Per sobre de la temperatura de transició, la matriu (A) es invertible, i, si l'invertim, tenim:

$$(m_i) = (A)^{-1} \cdot (H_{ext})$$

Amb el significat immediat de magnetització

proporcional al camp aplicat (fase paramagnètica).
D'ací podem calcular la susceptibilitat a alta temperatura.

A temperatures sota T_c (T_n), encara que H_{ext} sigui 0, hi ha una solució amb les m_i diferents de 0; això significa que no es pot invertir la matriu. Mentre que, si estem en fase paramagnètica, la matriu (A) es invertible, el que és equivalent a dir que el determinant de (A) sigui diferent de 0.

Cercar aquesta anulació del determinant de la matriu (A), per trobar la temperatura de transició donats els valors de les interaccions, és un mètode usual per trobar les temperatures d'ordenament.

2.3.- Interacció d'intercanvi

El model del camp molecular no fa distinció en quan a l'origen del moment magnètic; en tot cas, en molts casos d'interès, l'origen d'aquest moment està, almenys en part, relacionat amb el spin electrònic (en el cas general, el moment angular J que ens apareixia es el resultant del moment de spin més l'orbital. Moltes vegades, el moment orbital es troba bloquejat per efecte del camp cristal·lí).

L'origen físic del camp molecular de Weiss és l'efecte mecànic-quàntic de l'intercanvi de Heisenberg (3); en el fons, interacció electrostàtica més principi d'exclusió de Pauli.

En la descripció simplificada de Heitler-London dels electrons externs, per dos àtoms quan son un prop de l'altre, apareix que, amb origen en el solapament

("overlap") dels orbitals electrònics dels dos àtoms, depenent d'una integral d'intercanvi, hi ha un acoblament entre els spins atòmics implicats, equivalent a una energia potencial de la forma: (17)

$$V_{ab} = - 2 \cdot J_{ab} \cdot \bar{s}_a \cdot \bar{s}_b$$

La generalització immediata al sistema multielectrònic constituït per un cristall es el Hamiltonià d'intercanvi de Heisenberg (8), que escribim com:

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} \cdot \bar{s}_i \cdot \bar{s}_j$$

De la mateixa forma que l'energia d'interacció amb el camp molecular de Weiss, $-\bar{m} \cdot \bar{H}_{mol}$, al associar spins amb moment magnètic, i camp molecular amb suma de spins per integrals d'intercanvi.

Cal adonar-se que el model de Weiss primer considera l'efecte sobre un moment (spin) donat del resultat del promig dels voltants, i després és fa el promig per tenir les propietats de la mostra,

mentres que en la formulació de Heisenberg cal considerar el promig dels productes $\bar{s}_i \cdot \bar{s}_j$, cadascú d'ells com operador.

De l'exposat en el punt anterior, s'en deriva que un coneixement de les interaccions d'intercanvi J_{ij} existents en un sòlid ens ha de portar a predir bona part de propietats magnètiques. Per això s'han dedicat esforços considerables a obtenir, a partir de primers principis, el signe, magnitud i valor d'aquestes integrals.

Els efectes d'intercanvi entre electrons col·lectius (no localitzats) han d'ésser tractats a partir de la teoria de bandes; Stoner (9) va donar el primer tractament simple del ferromagnetisme dels electrons col·lectius.

Un mecanisme important d'acoblament entre moments magnètics localitzats en metalls depèn de la capacitat dels electrons de conducció d'acoblar-se

magnèticament amb els moments locals. Com els electrons de conducció poden polaritzar i propagar l'interacció, ha estat mostrat per Ruderman i Kittel, i després desenvolupat per Kasuya i Yosida, passant el mecanisme a anomenar-se per teoria R K K Y (10).

L'intent de calcular les interaccions d'intercanvi en sòlids on hi han electrons localitzats pel camí de seguir els primers principis és un procés complicat, de resultats no massa clars per ara. (43). En canvi, el procés seguit més normalment és el d'estudiar les propietats magnètiques d'alguns cossos per obtenir-ne informació de les interaccions d'intercanvi que hi han, i aplicar aquest coneixement a d'altres cossos semblants. Aquest serà el procediment que nosaltres intentarem seguir amb les substàncies del nostre interès, els òxids ferrites hexagonals.

Al considerar les integrals d'intercanvi J_{ij} en òxids, el primer que apareix és el fet de que un gran nombre d'òxids de metalls de transició (com per exemple, moltes espinel·les) arriben a ordenar-se magnèticament a temperatures no molt baixes, mentre que qualsevol intent de calcular els valors de les integrals d'intercanvi a partir del solapament de funcions d'ona electròniques dels cations que intervenen dona valors molt per sota dels necessaris per a justificar les propietats experimentals.

Això indica que cal considerar altres fenòmens, ademés de l'intercanvi directe. Aquests són el superintercanvi, i, en compostos amb propietats metàl·liques, l'intercanvi amb els electrons itinerants o de conducció

2.3.1.- El superintercanvi

El superintercanvi, primer proposat per Kramers (11) i desenvolupat posteriorment per Anderson (12), consisteix en essència en el següent:

Els orbitals catiónics no tenen gairebé solapament entre sí, però si tenen un solapament considerable amb anions d'entremig, en molts casos O^{2-} . El solapament dels orbitals electrònics (d en metalls de transició), d'un catió L, amb els orbitals de l'anion (p en el cas de l'oxigen), produeix una polarització dels orbitals de l'anion, degut a que els diferents lòbuls dels orbitals ocupats dels cations corresponen, en general , a diferents densitats de spin en certes direccions, i hi ha que respectar el principi d'exclusió de Pauli.

Al quedar els orbitals aniónics amb una certa polarització de spin, i al solapar-se aquests orbitals

amb els d'un altre catió, es comprén que s'arribi d'aquesta forma a una interacció efectiva considerable entre els cations, tot i que els seus orbitals electrònics no es solapin entre sí.

Aquesta interacció de superintercanvi pot representar-se com $\text{Me} - \text{O} - \text{Me}$, però pot realitzar-se una interacció considerable també a través de dos oxigens, $\text{Me} - \text{O} - \text{O} - \text{Me}$, anomenat de super-superintercanvi, i pot existir també a través de grups moleculars sencers, debilitant-se l'interacció segons els grups interposats entre els cations.

A partir dels primers èxits de Néel (2) en explicar l'antiferro i el ferrimagnetisme d'algunes ferrites, hom va començar a fer intents de trobar regles i regularitats, semiempíriques, que relacionessin constants d'intercanvi, en base a considerar els orbitals atòmics ocupats.

El primer intent, fet pel mateix Anderson (12),

suggeria que el superintercanvi entre ions amb orbitals electrònics d semiplens o amb més electrons de la meitat del nombre màxim, havia d'ésser anti-ferromagnètic, tendint a orientar els spins en direccions oposades, mentres que amb menys electrons de la meitat, havia d'ésser ferromagnètic.

Aquesta suggerencia estava raonada a partir de consideracions del que havia de passar quan l'interacció porta una direcció de 180° , o sigui, quan l'oxigen esta alíniat amb els cations Me. Donat que en molts òxids aparèixen angles de prop de 90° i altres, aquesta indicació no resulta ésser molt adequada en general.

Les regles de Goodenough-Kanamori (13,14), que resumim a continuació, formen un conjunt d'aplicació més general, desenvolupat per aquests autors durant un període d'anys.

A- Quan els dos cations tenen "lòbuls" d'òr-

bitals electrònics "magnètics" (que tinguin densitat neta de spin en certes direccions) apuntant l'un cap a l'altre, de forma que hi hagi un solapament important, l'intercanvi es antiferromagnètic. Hi ha diversos subcasos:

1.- Quan els lòbuls són tipus els orbitals dz^2 en posició octaèdrica, en especial en "posició 180° ", en que els lòbuls apunten directe a través d'un lligand , s'obté superintercanvi particularment fort.

2.- Quan tenim orbitals dxy en "posició 180° " un respecte a l'altre, de forma que puguem interaccionar via orbitals p del lligand, es'obté antiferromagnetisme.

3.- En una situació de lligand amb angle de 90° , quan un catió té dz^2 ocupat i l'altre dxy , l'orbital p del lligand juga com p per l'altre catió, i per això hi haurà un solapament important, donant intercanvi antiferromagnètic.

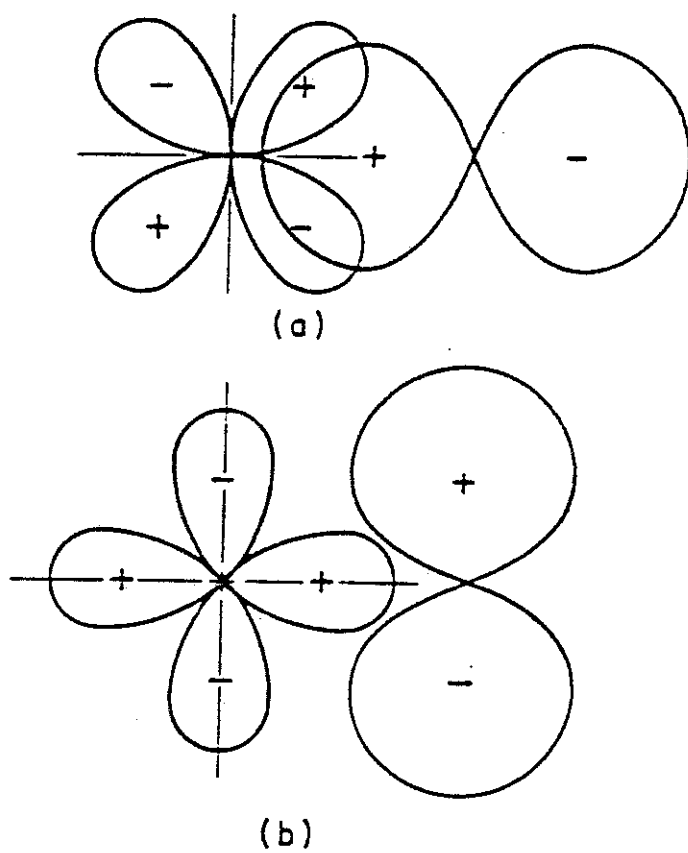
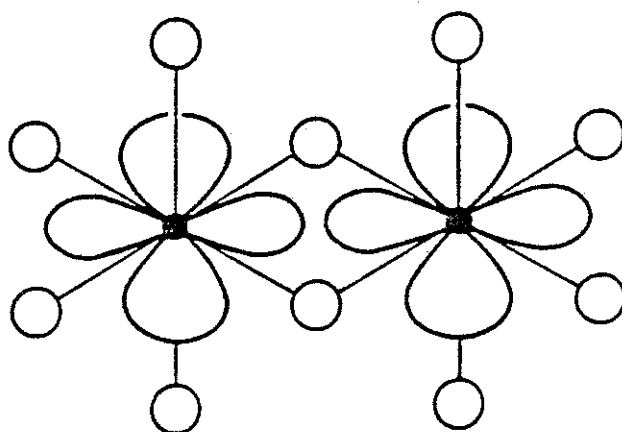
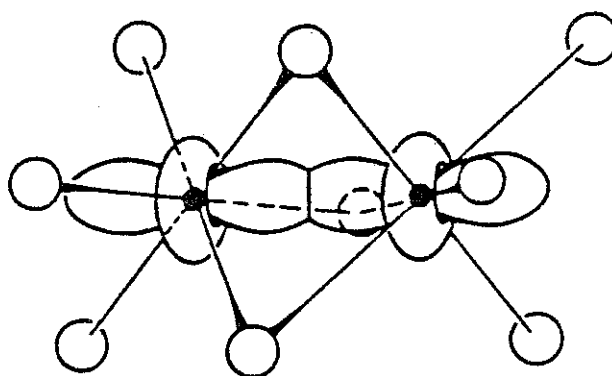


Fig. 2 .- Relacions de simetria a) entre els orbitals t_{2g} i $p\sigma$; b) entre e_g i $p\pi$.



(a)



(b)

Fig. 3 .- Relacions entre els orbitals de cations en llocs octaèdrics que comparteixen:

a) Una aresta; b) Una cara. Notem el solapament directe entre els orbitals a b).

B- Quan els orbitals estan disposats de forma que s'espera que estiguin en contacte, però no tinguin integral de solapament, per exemple, un dz^2 i un dxy en "posició 180° ", on l'integral d'intercanvi ha d'ésser 0 per simetria, la regla dona interacció ferromagnètica.

Hi ha unes quantes situacions per les que ens convé resumir els resultats. Especialment, quan intervenen cations d^5 , com el Fe^{3+} ; incloum també d^3 (Cr^{3+}). A la fig 4 recollim tres situacions en interaccions a 180° : El primer cas correspon a acoblament entre cations que tenen un orbital e_g simple, orientat directament cap l'anió d'entremig, el segon representa cations amb els orbitals t_{2g} semiplens i e_g buits, i el tercer un catió amb un orbital e_g simple i l'altre catió amb l'orbital e_g buit.

Un exemple del primer cas seria l'acoblament magnètic a la perovskita $LaFeO_3$, del segon cas seria $LaCrO_3$, i del tercer cas seria l'hipotètic: ordena-

CASE	OUTER-ELECTRON CONFIGURATION	CORRELATION SUPEREXCHANGE		DELOCALIZATION SUPEREXCHANGE		SUM	STRENGTH °K (OXIDES)
		$p\sigma$	$p\pi$	$p\sigma$	$p\pi$		
#1		STRONG ↑↓	WEAK ↑↓	STRONG ↑↓	WEAK ↑↓	↑↓	~ 750
#2		WEAK TO MODERATE ↑↓	WEAK ↑↓	—	WEAK ↑↓	↑↓	≈ 300
#3		MODERATE ↑↓	WEAK ↑↓	MODERATE ↑↓	WEAK ↑↓	↑↓	~ 400

Fig. 4 .- Tres situacions d'interacció catió-anió-catió a 180° (els orbitals $p\pi$ no estan indicats en els casos 2 i 3).

ment de la perovskita $\text{La}(\text{Cr}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_3$ (encara que aquest últim compost no s'ordeni químicament entre Fe i Cr) (15).

Seguint a Anderson (16), en el primer cas tenim que l'energia d'interacció depen del superintercanvi dels orbitals catiónics a través dels p de l'anió, formant-se els termes b_σ , probablement dominant, i b_π . Ademés, hi ha una multiplicitat de termes directes, donat que d_z^2 d'un catió té integral d'intercanvi $J_{\pi\sigma}$ amb d_{zx} i d_{zy} , i viceversa. El resultat net és, per l'interacció d^5-d^5 a 180° :

$$(2.b_\sigma^2/U + 4.b_\pi^2/U - 4.J_{\pi\sigma} - 2.J_\pi - J_\sigma)$$

Pel segon cas hi ha menys termes, resultant, per l'interacció d^3-d^3 a 180° :

$$2(2.b_\pi^2/U - 2.J_\pi)$$

Normalment, a 180° els termes directes són petits, amb el que resulta:

Interacció $d^5-d^5 >$ Interacció d^3-d^3 (a 180°)

Per altre banda, pel cas de interacció a 90° , en que la trajectoria catió-anió-catió forma un angle de 90° , el resultat de les interaccions d^5-d^5 , d^3-d^3 , d^3-d^5 i d^8-d^8 es troba resumit a la fig. 5

Com sigui que el superintercanvi depen de forma positiva de la covalència, és possible enunciar les següents regles (16):

1-Els cations trivalents son més covalents que els bivalents, amb el que, a igualtat de configuracions electròniques (ex: $Mn^{2+}-Fe^{3+}$),

$$J_{\text{trivalent}} > J_{\text{bivalent}}$$

Això cal tenir-ho en compte al aplicar les regles de l'interacció, doncs pot ser l'origen, en alguns casos, d'una cancel·lació.

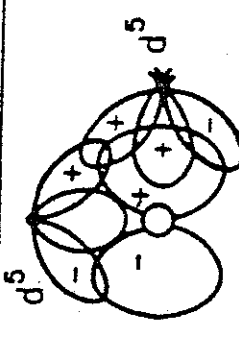
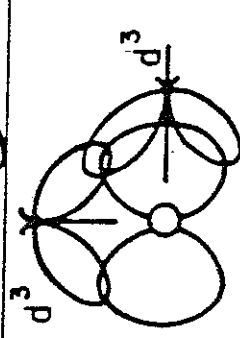
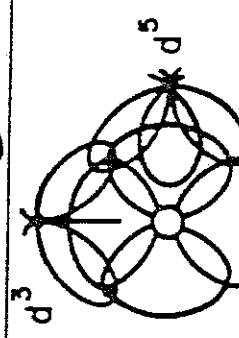
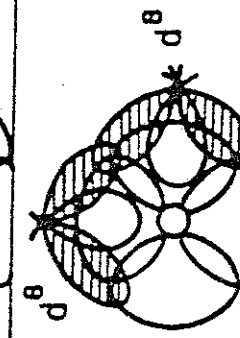
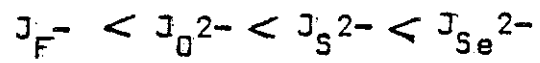
CASE	OUTER-ELECTRON CONFIGURATION	DELOCALIZATION SUPEREX.			CORRELATION SUPEREX.			SUM	
		$t_{2g}-t_{2g}$	e_g-t_{2g}	e_g-e_g	via s	via $p\sigma, p\pi$	via $p\sigma, p\sigma'$	OXIDES	CHLORIDES
#1		$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$[\uparrow\uparrow]$	$\uparrow\downarrow$ ~200°K	$\uparrow\downarrow$ ~50°K
#2		$\uparrow\downarrow$	$[\uparrow\uparrow]$	—	$\uparrow\downarrow$	$[\uparrow\uparrow]$	$[[\uparrow\uparrow]]$	$\uparrow\downarrow$ ~300°K	$\uparrow\uparrow$ ~50°K
#3		$\uparrow\downarrow$	$(\uparrow\downarrow)$	$[\uparrow\uparrow]$	$\uparrow\uparrow$	$(\uparrow\downarrow)$	$[[\uparrow\downarrow]]$	$\uparrow\downarrow$ ~100°K	?
#4		—	$[\uparrow\uparrow]$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	—	$[\uparrow\uparrow]$	$\uparrow\downarrow$ AND $\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow$ ~50°K

Fig. 5 .- Quatre casos d'interacció a 90°.

2-Els anions, naturalment, influeixen en el grau de covalència; així, en igualtat de condicions, llevat dels anions, tenim:



2.4.- Avaluació de les interaccions d'
intercanvi a $8\text{aFe}_{12}\text{O}_{19}$ (fase M)

Per a l'interpretació de resultats de mesures magnètiques, i d'espectroscòpia Mössbauer, en les ferrites hexagonals ens és molt interessant disposar dels valors de les interaccions magnètiques d'intercanvi existents entre els cations de l'estructura.

En efecte, donats els valors de les interaccions J_{ij} , entre els cations de les diferents subxarxes, és possible realitzar un càlcul que provi o no l'existència d'un canting localitzat, o d'una inversió dels spins, sota certa distribució catiónica, i és possible calcular temperatures de transició,

També es poden calcular comportaments en la magnetització en funció de la temperatura, i, depenent de la complexitat de cada cas concret i del nombre de fenomens involucrats, es poden interpretar més fàcilment resultats

d'espectroscòpia Mössbauer en quan a camps hiperfins, o resultats de difracció de neutrons en fase ordenada magnèticament.

Tot i que hi han algunes evaluacions de les interaccions d'intercanvi a l'estructura M (18,19,21), totes ens han semblat incomplertes, sigui pel nombre insuficient de subxarxes considerat (18), sigui per menysprear alguna de les interaccions que, pel que és coneix de l'estudi de les espinel·les (20), tenen un paper gens menyspreable (19), sigui per valors poc versemblants d'alguna de les interaccions (21).

Per tant, hem cregut necessari, a la vista dels resultats existents, realitzar una avaluació més completa que les anteriors de les interaccions d'intercanvi a l'estructura M. ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$).

A causa de la complexitat de l'estructura, i a la presència de 5 subxarxes interaccionant, ens ha semblat de la màxima importància realitzar una anàlisi

dels valors resultants, i intentar confirmar que els valors obtinguts siguin realment fiables.

Amb aquesta intenció, els valors de les J_{ij} , del hamiltonià de spin:

$$H_i = -2 \sum_{ij} J_{ij} n_{ij} \bar{s}_i \cdot \bar{s}_j$$

on n_{ij} és el nombre de veïns \bar{s}_j que veu un spin \bar{s}_i ,

Obtinguts del ajust de les corbes de magnetització reduïda de cada subxarxa, els hem provat per a calcular la temperatura de transició, per el càlcul de la magnetització a saturació en funció de la temperatura, pel càlcul de la susceptibilitat paramagnètica i, finalment, també els hem analitzat en consideració de dades cristal·logràfiques de l'estructura M -distàncies i angles, a la llum de la teoria del superintercanvi de Anderson (16).

Tots aquests anàlisis, finalment, ens confirmen l'adequació dels valors trobats.

2.4.1.- Càlcul de les J_{ij}

A l'estructura M hi ha 5 subxarxes ocupades amb cations. A $BaFe_{12}O_{19}$, totes 5 subxarxes són ocupades amb Fe^{3+} (taula 1).

Les interaccions $Fe - O - Fe$, que són les que majoritàriament trobem a $BaFe_{12}O_{19}$, són antiferromagnètiques, el que vol dir $J_{ij} < 0$ (les $Fe - O - O - Fe$ també ho són). Ara bé, com sigui que en el Hamiltonià de spins trobem sempre productes escalars dels spins además de les J_{ij} , ens cal tenir present l'ordenació relativa dels spins.

El model d'ordenament colinial de Gorter (22) ha estat acceptat des de fa temps, i, donada la seva ampla aplicació, l'hem pres pels nostres càlculs.

Nosaltres hem pres també el criteri de carre-

gar el signe de les magnetitzacions reduïdes negatives (contraries al moment magnètic resultant) a les interaccions J_{ij} . Ademés, considerem positives les J_{ij} que favoreixen l'ordemament segons el model de Gorter, i negatives les interaccions que hi són contraries.

Aquesta aparent ambigüitat en el signe, en realitat no ho és, ja que la funció de Brillouin amb mitjà de la que calculariem les magnetitzacions reduïdes és antisimètrica. Per tant, l'únic que estem fent és posar un valor absolut, tant a l'argument (producte $Jxspin$) com en el resultat (magnetització reduïda).

En l'aproximació del camp molecular, les magnetitzacions reduïdes a la unitat, $m_i(T)$, es poden escriure, quan el camp exterior aplicat és 0:

$$m_k(T) = B_s \left(-\frac{g_s \beta \sum H_k}{K_B T} \right)$$

Amb:

$$H_k = \frac{2-s}{g_r} \sum_i J_{ki} n_{ki} m_i(T)$$

K_B = constant de Boltzmann

n_{ki} = nombre de veïns de la subxarxa i que veu un ió de la subxarxa k (taula 2)

s = spin dels cations (5/2 per nosaltres)

A la vista de la taula 2 cal dir que l'interacció $Fe(4f_{IV}) - Fe(4f_{IV})$ es realitza a través de dos oxigens, $Fe - O - O - Fe$; o sigui, es tracta d'una interacció de super- superintercanvi, mentres que la resta correspon a l'esquema $Fe - O - Fe$ (llevat de les contribucions d'intercanvi directe $Fe - Fe$, que puguin ser importants, a $Fe(4f_{VI}) - Fe(4f_{VI})$, p. ex.).

Hem pres en consideració l'interacció $Fe(4f_{IV}) - Fe(4f_{IV})$ a causa de l'experiència en espinel·les (20), que indica que aquesta contribució no és menyspreable.

Taula 1 .- Configuració de spins a l'estructura

M segons el model de Gorter

Subxarxa	Coordinació	no. Fe^{3+} /f.u.	spin
2a	Octaèdrica	1	up
4e	Bipiramidal	1	up
$4f_{1v}$	Tetraèdrica	2	down
$4f_{v1}$	Octaèdrica	2	down
12k	Octaèdrica	6	up

Taula 2 .- Nombre de veïns primers que veu un catió (Fe^{3+}) a l'estructura M (n_{ki}).

Subxarxa (i) (k)	2a	4e	$4f_{1v}$	$4f_{v1}$	12k
2a	0	0	6	0	6
4e	0	0	0	6	6
$4f_{1v}$	3	0	3	0	9
$4f_{v1}$	0	3	0	1	6
12k	1	1	3	2	4

Ara bé, no hem pres en consideració altres interaccions de super-superintercanvi, com ara $Fe(4f_{IV}) - Fe(4f_{VI})$. No ho hem fet, en primer lloc, perquè no tenim cap indicatiu que ens permeti decidir si han d'ésser importants com per a ser considerades, a l'inrevés del que tenim amb la $Fe(4f_{IV}) - Fe(4f_{IV})$. En segon lloc, perquè seguim aquesta via el nombre de paràmetres augmenta molt ràpidament, mentres que tots aquests efectes poden restar englobats sota els efectes d'unes primeres interaccions més importants. En tercer lloc, perquè el mètode numèric seguit s'hagués vist fortament complicat per interaccions que enllacessin els dos blocs que, com veurem, resten units per l'interacció amb la subxarxa 12k.

Com sigui que es compleix que $J_{ij} = J_{ji}$, el nombre de variables a ajustar, en l'aproximació de interaccions entre primers veïns més la tetràedre ($4f_{IV}$) -tetràedre, és de nou. (taula 2).

L'afinament s'ha realitzat autoconsistentment, d'aquesta forma: donat un conjunt de J_{ij} , les equacions que donen la magnetització permeten, a una temperatura donada, trobar les magnetitzacions que són solució de les equacions.

Això s'ha aconseguit prenent un valor per a m_{12k} , amb aquest valor es calculen, amb un procés iteratiu, per un costat m_{2a} i $m_{4f_{1v}}$, i, per l'altre, m_{4e} i $m_{4f_{v1}}$. Llavors s'utilitzen totes les m trobades per a calcular m_{12k} . Amb el nou valor de m_{12k} , es torna a començar el procés, fins que la diferència entre els valors nous i vells sigui més petita que cert valor (10^{-4}).

Aquest procés es repeteix per a cada temperatura, amb el que s'obté la dependència de les magnetitzacions reduïdes amb la temperatura.

Les magnetitzacions reduïdes es comparen amb les experimentals, obtingudes amb l'espectroscòpia Mössbauer en funció de la temperatura (23), i amb la resonància magnètica nuclear (24), donat que els camps magnètics que detectem aquestes tècniques són proporcionals a les magnetitzacions, per cada subxarxa (25). Hem empalmat amb continuïtat les dades procedents de les dues tècniques, abans de comparar amb els valors calculats de les magnetitzacions reduïdes.

Donat que es tracta d'afinar sobre 5 corbes alhora, s'ha fet necessari modificar el mètode normal de minimitzar, per mínims quadrats, la diferència entre valors calculats i valors experimentals. Hem minimitzat, per mínims quadrats, la funció suma, per diferents temperatures i subxarxes, dels valors absoluts de les diferències magnetització reduïda calculada menys experimental.

Hem comprovat que, si canviem a minimitzar la funció suma de quadrats de les diferències magnetització reduïda calculada menys experimental, per diferents temperatures i subxarxes, s'introdueixen només molt petites variacions, no significatives comparades amb el marge de confiança dels resultats.

Per altre banda, seguint a Borovik (18), hem intentat realitzar un afinament amb els paràmetres J_{ij} dependent linealment de la temperatura,

$$J_{ij}(T) = J_{ij}(T=0) \cdot (1 + \alpha T)$$

Per prendre en consideració la variació de les dimensions de la xarxa unitat, i, per tant, del solapament dels orbitals atòmics amb la temperatura. Les conclusions a les que hem arribat, després d'alguns intents d'afinament, son les següents:

- a) El paràmetre α està força mal determinat en el nostre cas.
- b) Aquest paràmetre ha d'ésser petit, en tot cas $< 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

En tot cas, si aquest paràmetre fos, per exemple, $.5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, en tot el marge de temperatures en que afinem, produiria una variació a les J_{ij} de l'ordre de 3 %. Des del nostre punt de vista crític, a la vista de nombroses determinacions de les interaccions J_{ij} en espinel·les (26), no creiem que hi hagi gaires valors de les J_{ij} amb una fiabilitat millor que aquest marge de 3 %.

Per aquestes raons hem renunciat a afinar de forma significativa el paràmetre α , i l'hem pres directament com 0.

2.4.2.- Resultats

El resultat de l'afinament de les cinc magnetitzacions reduïdes es mostra a les figures 6-10.

Els valors de les J_{ij} , en K, són els de la taula 3, on hem seguit el criteri de considerar positives les interaccions que afavoreixen l'aliniament dels spins segons el model de Gorter, i negatives les que hi són contraries. Tal i com ja havíem dit, les interaccions són totes antiferromagnètiques.

A la taula 3 donem també un marge de variació de les J_{ij} , que és el marge fora del qual, una variació de les J_{ij} , produeix canvis notoris en les corbes afinades. Aquest marge cal considerar-lo, dins d'una certa reserva, com el marge d'error de les interaccions determinades.

Taula 3 .- Valors de les interaccions J_{ij} ,
obtinguts de l'afinament de les corbes de mag-
netització reduïda, per a $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Els valors
són en K, i els parèntesi indiquen el marge de
confiança que ens mereixen (veure text).

J_{2a-12k}	-2.7(.4)
J_{4e-12k}	-2.7(.4)
$J_{4f_{1v}-12k}$	16.0(.5)
$J_{4f_{v1}-12k}$	24.5(.5)
$J_{12k-12k}$	-10.5(1.)
$J_{2a-4f_{1v}}$	22.2(.5)
$J_{4e-4f_{v1}}$	21.8(.5)
$J_{4f_{v1}-4f_{v1}}$	-18.0(1.)
$J_{4f_{1v}-4f_{1v}}$	-9.0(1.)

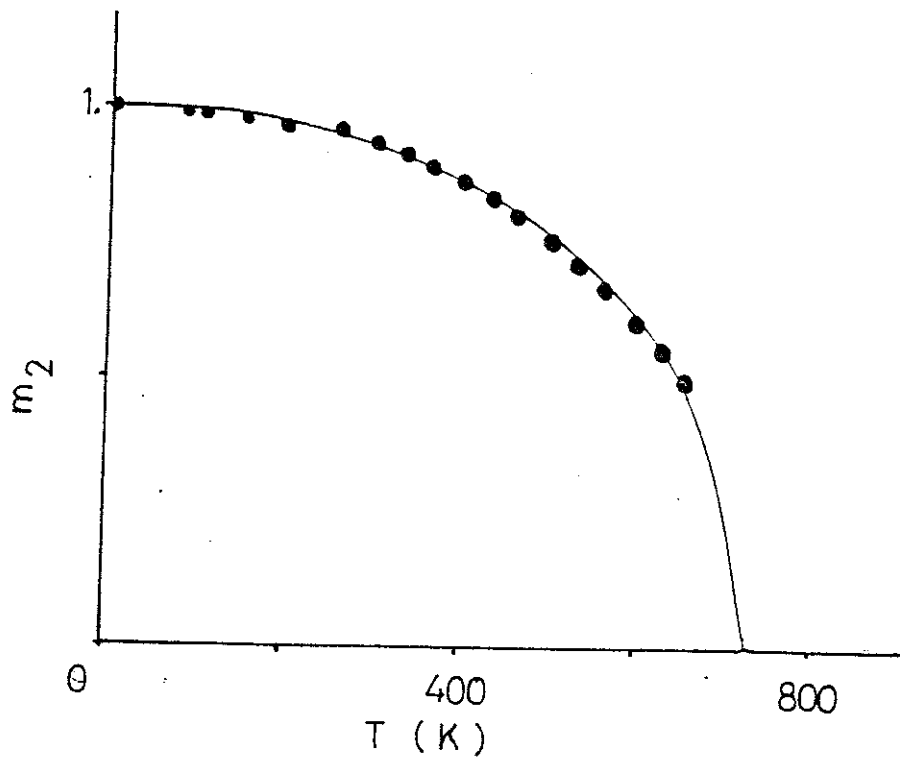
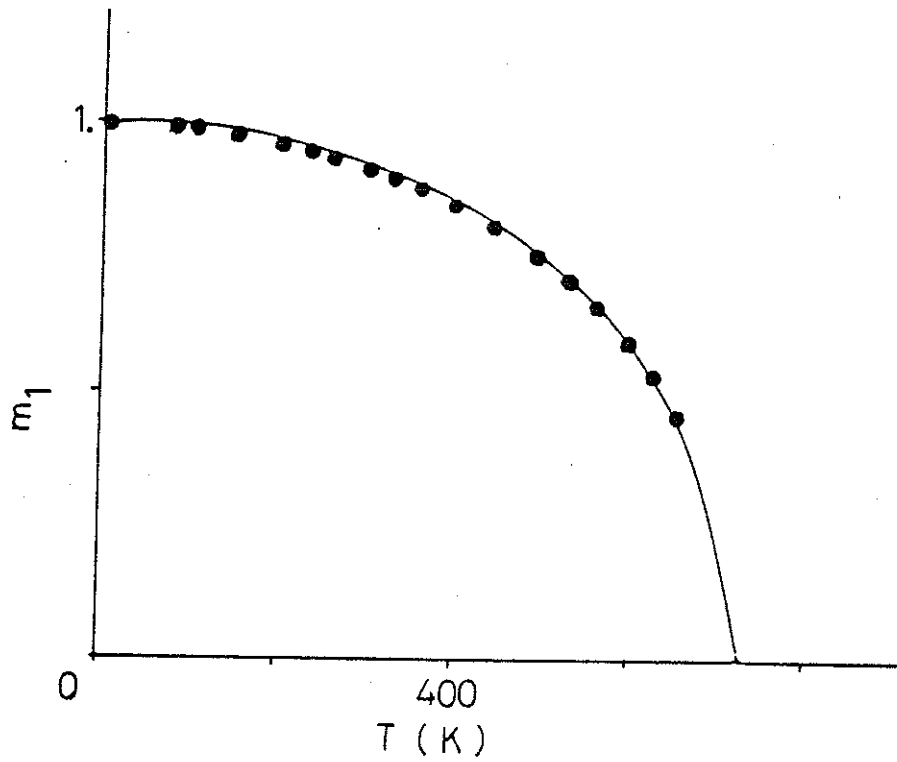


Fig. 6 i 7 .- Comparació entre els valors experimentals (punts) i ajustats de la magnetització reduïda per les subxarxes 2a (1) i 4e (2).

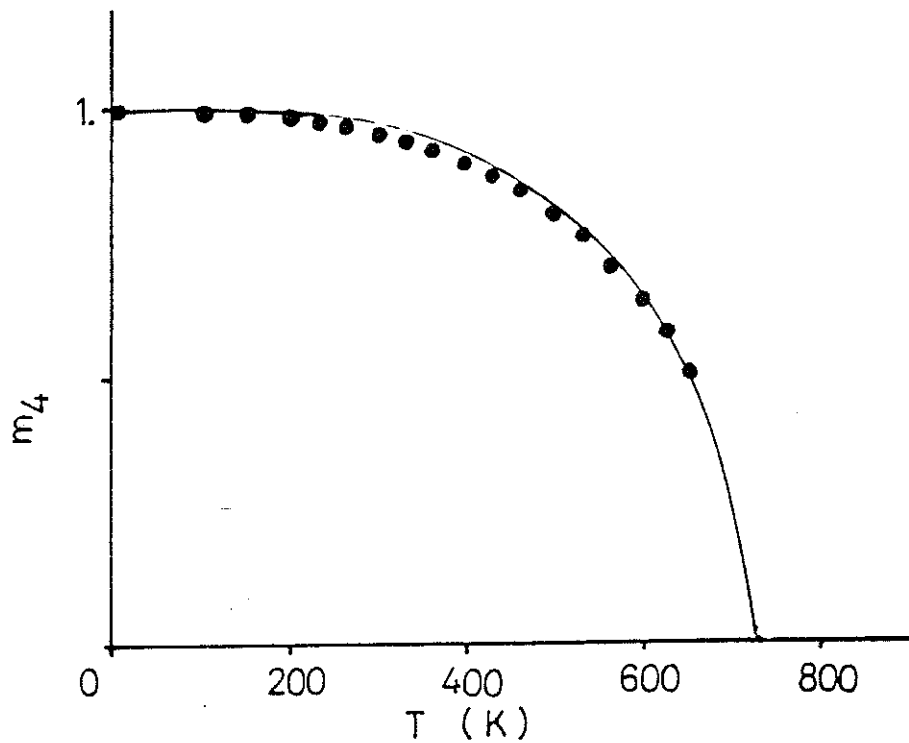
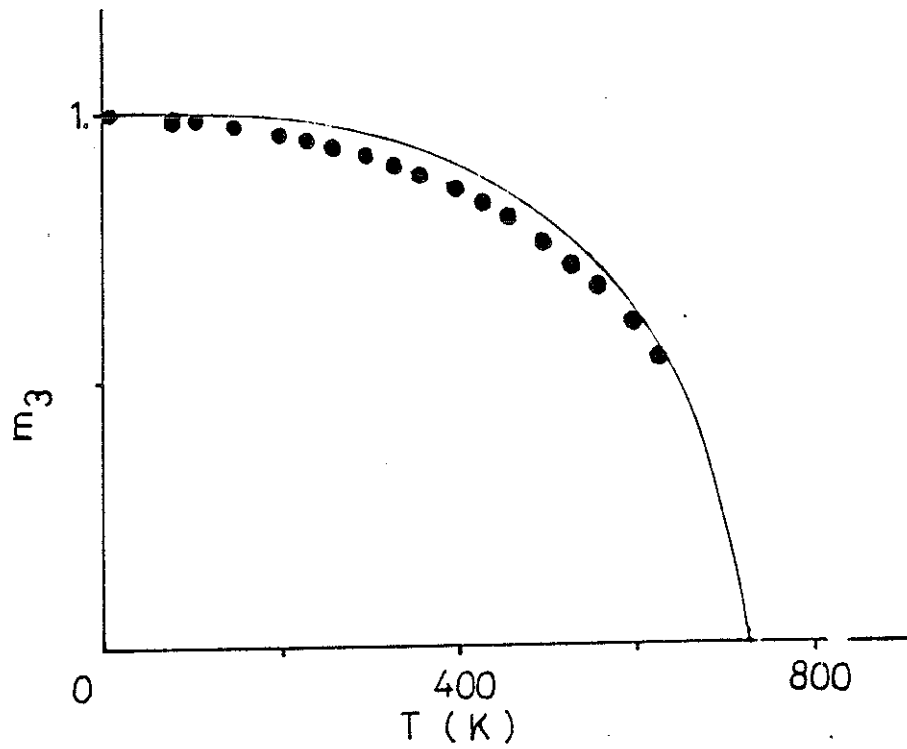


Fig. 8 i 9 .- Comparació entre els valors experimentals (a punts) i ajustats (línia continua) de la magnetització reduïda dels $\text{Fe}(4f_{IV})$ i $\text{Fe}(4f_{VI})$ (3 i 4, respectivament).

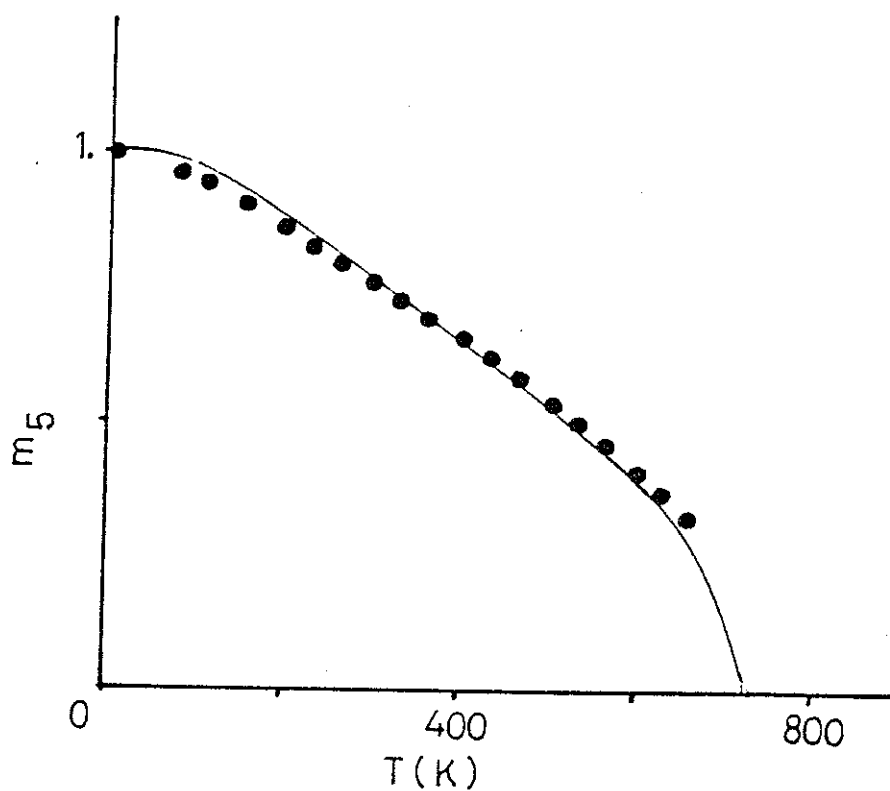


Fig. 10 .- Comparació, per la subxarxa 12k, entre els valors de la magnetització reduïda experimental (a punts) i calculada (línia continua)

Ara bé, cal dir que no totes les interaccions s'ens apareixen igualment ben determinades.

Per les més petites en valor absolut, J_{2a-12k} , J_{4e-12k} , el resultat de l'afinament es relativament poc sensible a variacions de l'interacció de prop de 10 %. Ans el contrari, $J_{4e-4f_{vi}}$, $J_{2a-4f_{iv}}$, $J_{4f_{vi}-12k}$ i $J_{4f_{iv}-12k}$, estan força ben determinades, además de tractar-se dels valors més grans en valor absolut.

$J_{12k-12k}$ està ben determinada, encara que menys que les més importants; menys encara ho està $J_{4f_{vi}-4f_{vi}}$ i, finalment, $J_{4f_{iv}-4f_{iv}}$ apareix com més incerta, si tenim present la diferència entre els valors calculats i els experimentals per la subxarxa $4f_{iv}$, única sobre la que $J_{4f_{iv}-4f_{iv}}$ incideix directament.

En tot cas, el mètode de seguir l'autoconsistència ens ha portat cap els valors de la taula, i possibles discrepàncies menors hagin de ser atribuïdes, si-

gui a l'inadequació del model del camp molecular quan intentem obtenir tanta informació, sigui també al fet d'haver menyspreat algunes interaccions com ara la $4f_{iv} - 4f_{vi}$.

Es interessant senyalar que, el descens pràcticament linial amb la temperatura de la magnetització reduïda de la subxarxa 12k, (que és qui produeix el descens quasi linial de la magnetització a saturació a $BaFe_{12}O_{19}$), és essencialment produït, segons el nostre afinament, per l'interacció antiferromagnètica Fe(12k)-Fe(12k).

L'efecte combinat de les subxarxes 2a i 4e sobre la 12k és encara més petit que el de un sol dels 4 veïns Fe(12k) que veu cada Fe(12k), a baixa temperatura, encara que creixi al pujar la temperatura.

A la taula⁴ donem el resultat de les interaccions que actuen sobre un catió Fe^{3+} de cada subxarxa, a baixa temperatura. Donem el resultat de les interaccions positives i negatives, perquè això ens mostra clarament quins són els "punts febles" de l'estructura magnètica; és a dir, on serà més patent l'efecte d'una substitució dels Fe^{3+} .

Clarament, la subxarxa 12k mostra un grau de "frustració" considerable; segons el nostre resultat, qualsevol substitució o alteració de les interaccions que afecten a 12k, és molt fàcil que produeixi efectes de canvi en l'ordenament magnètic (sigui en forma d'aparició de canting dels spins, sigui en forma de noves estructures magnètiques).

D'acord amb això, fins ara ha estat observat en multitud de casos, que la subxarxa 12k és clarament afectada per certes substitucions. Possiblement, el fenomen més patent sigui l'aparició de dos tipus de

Taula 4 .- Resultats de les interaccions sobre un Fe^{3+} de cada subxarxa de l'estructura M a baixa temperatura.

Subxarxa	Interacció favorable (dominant) (K)	Int. desfavorable (K)
2a	133.2	16.2
4e	130.8	16.2
$4f_{1v}$	210.6	27.0
$4f_{v1}$	212.4	18.0
12k	97.0	47.4

Notem que, segons la condició de Yafet-Kittel pel canting dels spins (condició d'equilibri), quan l'interacció desfavorable és més gran que la meitat de la favorable, hi ha canting. La subxarxa 12k es troba prop d'aquest límit.

Fe(12k), inequivalents des del punt de vista magnètic. Aquest fenomen és fàcilment detectat amb l'espectroscòpia Mössbauer, i així s'ha trobat a $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$, (27,28), $\text{SrFe}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$ (46) , a $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Ti}_x\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ (47), i nosaltres també ho hem trobat a $\text{LaZnFe}_{11}\text{O}_{19}$ (cap. 3 d'aquesta memòria) i a $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ (cap. 5 d'aquesta memòria).

2.4.3.- Discussió dels valors de les J_{ij}

Es interessant comparar els valors de les interaccions d'intercanvi Fe-Fe que hem obtingut, amb les interaccions que es troben en situacions similars, com ara en espinel·les (20).

Els valors que hem obtingut per les interaccions entre Fe a octàedre-octàedre, i a tetràedre-octàedre, són, en principi, del ordre de magnitud correcte. Per realitzar una comparació fina cal contar via quins angles i quines distàncies es realitza l'interacció Fe-O-Fe. Aquesta informació es troba resumida a la taula 5 .

A la vista de la taula 5 cal notar que:

a) Les interaccions són més fortes quam l'angle

Taula 5.- Distàncies, angles i interaccions a $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (dades cristal·logràfiques de (37)).

Subxarxes	angles(°) Me-O-Me	distàncies(Å) Me-O-Me	Interacció(K)
2a-12k	4x 95.4	2.000 ± 2.114	2.7
	119.9	2.228 ± 1.985	
4e-12k	119.9	2.468 ± 1.985	2.7
	126.5	1.894 ± 2.092	
	4x126.5	1.894 ± 2.092	
$4f_{iv}$ -12k	3x121.5	1.894 ± 2.114	16.0
$4f_{vi}$ -12k	2x128.1	1.969 ± 1.932	24.5
	2x 88.2	2.092 ± 2.092	
12k-12k	5x 97.8	1.932 ± 1.932	10.5
	4x 89.7	2.114 ± 2.114	
	3x132.9	1.867 ± 2.073	
$4e-4f_{vi}$	3x143.3	1.807 ± 2.073	22.2
2a- $4f_{iv}$	4x126.3	2.000 ± 1.894	21.8
$4f_{vi}$ - $4f_{vi}$	3x 83.8	2.073 ± 2.073	18.0
		directe 2.768	
$4f_{iv}$ - $4f_{iv}$	super-superintercanvi		9.0

és més gran (més proper a 180°), i les distàncies són menors. Així, les interaccions més fortes són $J_{4f_{v1}-12k}$ (distància petita), $J_{4e-4f_{v1}}$ (angle més gran), $J_{2a-4f_{1v}}$ i $J_{4f_{1v}-12k}$.

b) L'interacció $J_{12k-12k}$ és més feble que les anteriors; l'angle és prop d'angle recte. Comparant amb l'interacció J_{2a-12k} i amb la $J_{4f_{v1}-4f_{v1}}$, em deduïm que, l'intercanvi directe és menys important que en aquest últim cas, però té encara una contribució que fa que $J_{12k-12k}$ no sigui menys del doble de J_{2a-12k} .

c) L'interacció $J_{4f_{v1}-4f_{v1}}$ és relativament gran, perquè els Fe en aquesta posició octaèdrica comparteixen una cara de l'octàedre amb el seu veí $Fe(4f_{v1})$. Com a conseqüència, he d'haver-hi una contribució d'intercanvi directe Fe-Fe important, del ordre d'uns 5 K (distància Fe-Fe de 2.768 Å).

d) L'interacció J_{4e-12k} és feble, a causa de les distàncies importants que hi intervenen.

e) L'interacció $J_{4f_{1v}-4f_{1v}}$ és de super-superintercanvi, com ja hem dit. El valor que en deduïm és raonable, comparat amb els valors que es troben per les interaccions Fe(tetràedre)-Fe(tetràedre) en espinel·les.

2.4.4.- Càlcul de $M_s(T)$

Tenint els valors de Les J_{ij} , hem calculat la magnetització a saturació de $BaFe_{12}O_{19}$ en funció de la temperatura, amb:

$$M_s(T) = \sum_i n_i \cdot s_i \cdot g_s \cdot \beta \cdot m_i(T)$$

On n_i és el nombre d'ions a la subxarxa i , i tenint cura de l'orientació relativa dels spins.

El resultat es troba representat a la figura 11 amb línia continua; els punts corresponen als resultats de Shirk i Buessem (29) per $BaFe_{12}O_{19}$, i als valors de la magnetització calculats a partir de les magnetitzacions reduïdes donades per l'espectroscòpia Mössbauer i la resonància magnètica nuclear.

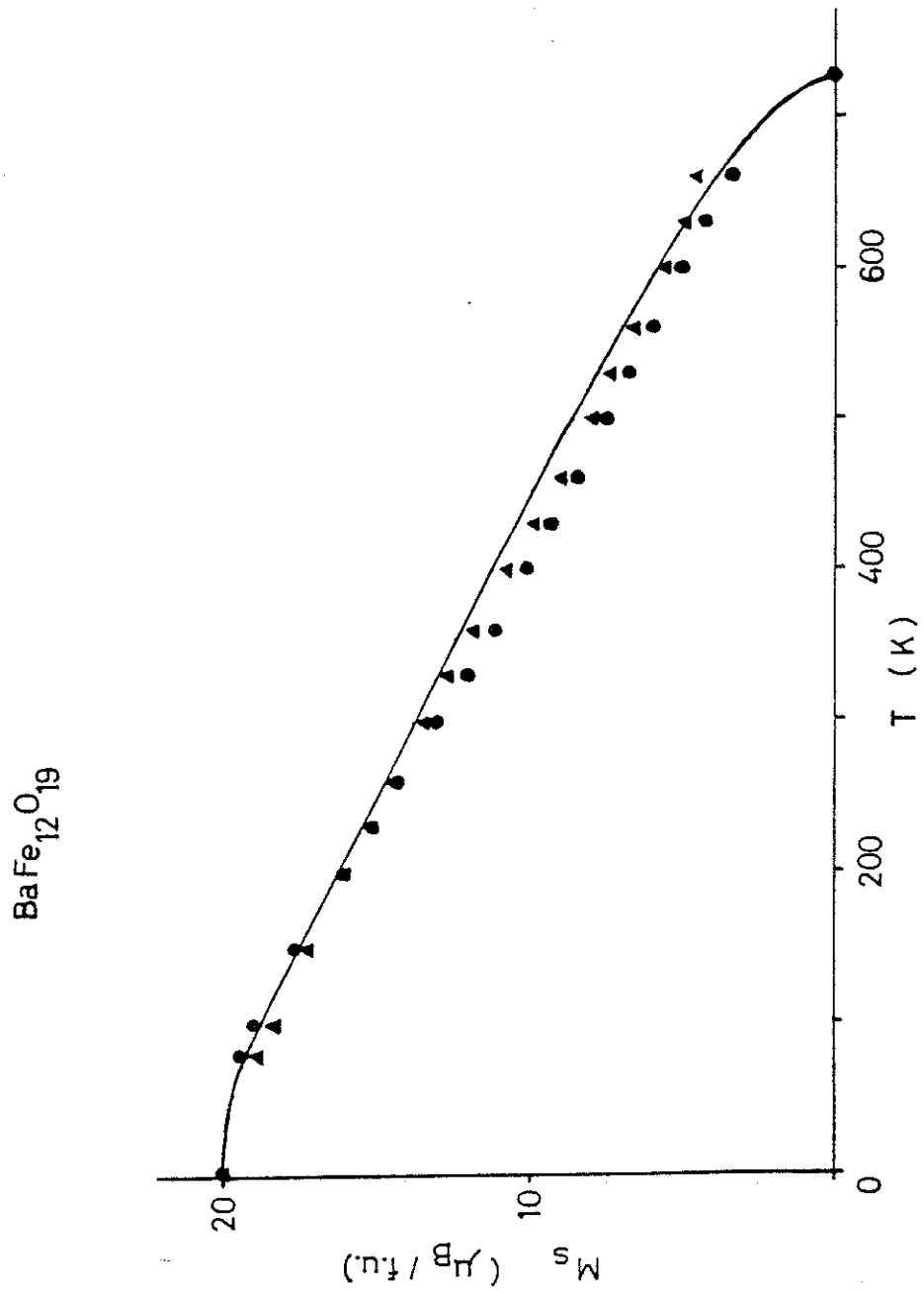


Fig. 11 .- Comparació entre els valors experimentals (punts), calculats amb les J_{ij} (línia continua) i calculats amb les magnetitzacions reduïdes experimentals (triangles), de la magnetització a saturació de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Cal senyalar l'acord satisfactori entre els valors calculats per $M_s(T)$ i els valors experimentals de les mesures magnetoestàtiques.

2.4.5.- Càlcul de la temperatura de transició

Hem calculat també la temperatura de transició per a $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ a partir dels valors de les J_{ij} obtinguts de l'afinament de les corbes de magnetització reduïda per cada subxarxa.

El mètode seguit ha estat el de cercar óm el determinant de les equacions que donen les magnetitzacions reduïdes en funció d'elles mateixes s'anula (vegeu l'apartat 2.2.2). Ens hem limitat a cercar el punt per assaig i error, i hem considerat 10^{-13} com a 0 acceptable (a baixa temperatura, el valor del determinant arriba a ser de 10^{14}). Aixó dóna un marge de fiabilitat a la temperatura calculada molt per sobre del necessari.

El valor obtingut per a T_c és de 724 K, em molt bona aproximació al valor mesurat, 723 K (30).

2.4.6.- Susceptibilitat paramagnètica

Hem calculat també, pel mètode exposat a l'aparat 2.2.2, la susceptibilitat paramagnètica per $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ a partir dels valors de les interaccions que hem obtingut amb l'afinament de les corbes de magnetització reduïda.

Les dades existents sobre la susceptibilitat paramagnètica de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ són antigues, i la temperatura màxima és relativament baixa (44); per aquesta raó, hem procedit a mesurar de nou la susceptibilitat de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Hem mesurat la susceptibilitat paramagnètica amb una balança de Faraday, equipada d'un forn que va situat entre els pols de l'electroimant que crea el camp i el gradient necessaris per la mesura (fig. 12 a).

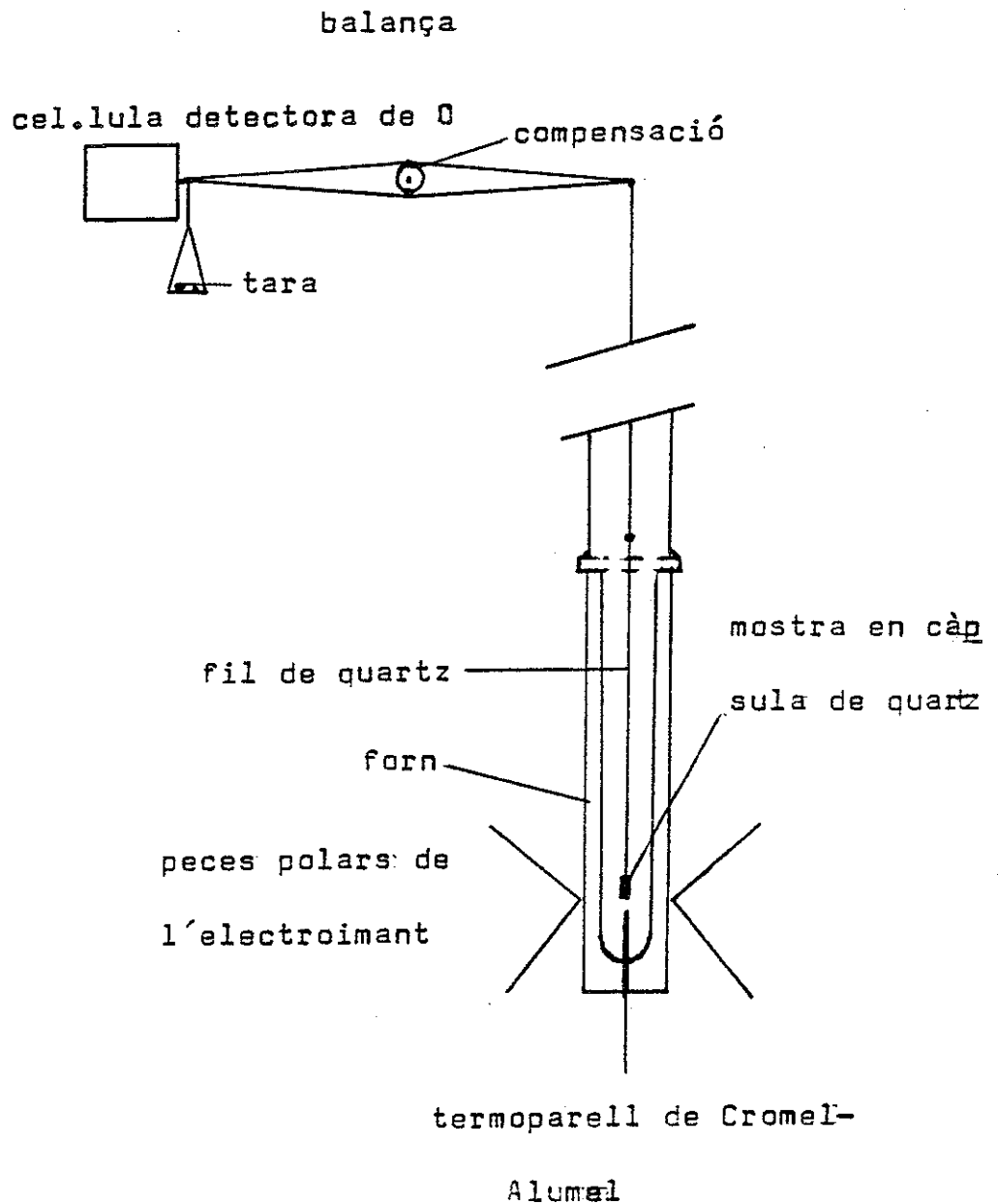


Fig. 12 a .- Esquema de l'aparell utilitzat per la mesura de la susceptibilitat. La força sobre la mostra, a un camp donat, depen de la massa de la mateixa, la susceptibilitat i una constant del aparell, obtinguda per calibració amb una substància de susceptibilitat coneguda.

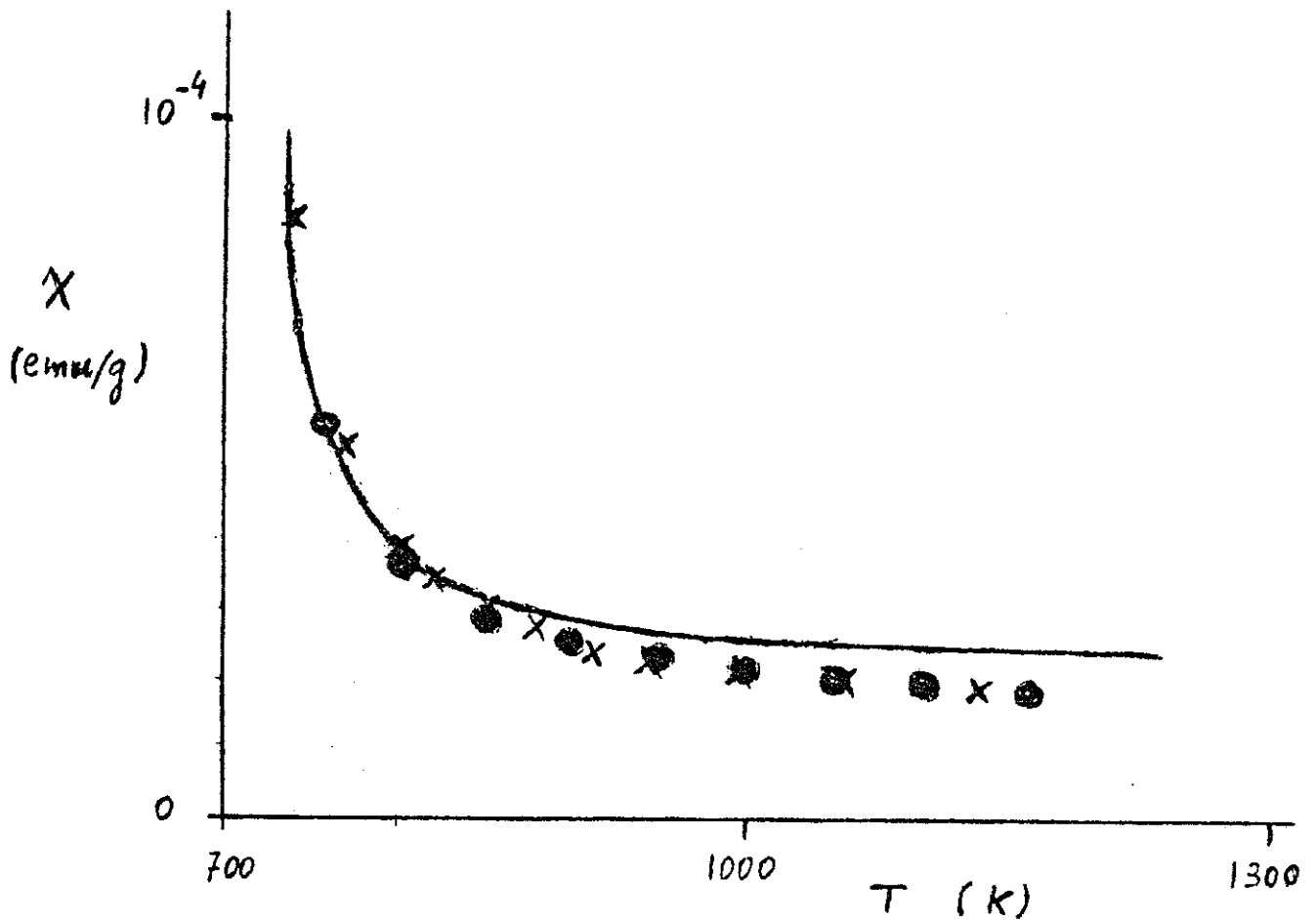


Fig. 12 b.- Susceptibilitat paramagnètica de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. En línia continua, càlcul segons les interaccions d'intercanvi; en punts, valors segons (44); en creus, valors trobats per nosaltres. La diferència entre els valors calculats i mesurats seria atribuïble a una correcció diamagnètica, de forma molt aproximada.

El resultat de la nostra mesura, així com la de Gorter (44) i els valors calculats, apareixen representats a la fig. 12 b.

Mentres que els nostres valors mesurats són propers als de Gorter, els valors calculats donen una susceptibilitat diferent. Tot i que això podria indicar que els valors que hem trobat per les interaccions no són del tot correctes, creiem que no és així.

En primer lloc, altres autors han senyalat que, per intentar afinar alguna dada de baixa i alta temperatura, és necessari més d'un conjunt de valors de les J_{ij} (45). En tot cas, aquesta sembla ser una discussió no tancada, agreujada en el nostre cas perquè el marge de temperatures total és molt gran, prop de 1200 K.

En segon lloc, la teoria del camp molecular,

que apliquem per les nostres determinacions, té falles a altes i baixes temperatures, i, en tot cas, no podem pretendre que una teoria relativament tan sencilla dongui resultats tan bons per variacions tan grans. En resum, no podem dipositar tanta confiança a la teoria del camp molecular com per estar molt segurs de que segueix tenint sentit el càlcul.

Donat que hem determinat les interaccions per afinament de dades de fase ordenada ("baixa" temperatura), és d'esperar que les falles de la teoria (i de tota mena) repercuteixin més a alta temperatura. Això justificaria el que passa amb la susceptibilitat, que tot i restant dins de l'ordre de magnitud correcta, té un valor inadequat.

Per altre costat, no creiem que es tracti pas d'un problema de determinació de les integrals d'intercanvi J_{ij} , ja que si així fos, la temperatura de

transició calculada s'en veuria afectada. Més aviat creiem que el problema rau en que estem intentant treure molta informació a través d'una teoria molt limitada, la del camp molecular.

Com a conclusió, donarem per acceptables les interaccions que hem trobat, sempre que ens trobem en fase ordenada ("baixa" temperatura). Per a temperatures més elevades, cal anar amb més reserves.

2.5.- Contribució dipolar a l'anisotropia
magnètica

Donat que els cations magnètics que trobem més freqüentment a les ferrites hexagonals són els Fe^{3+} , l'origen principal de l'anisotropia magnètica en aquestes estructures cal cercar-lo entre:

- 1 - Anisotropia d'interacció dipolar
- 2 - Anisotropia dels ions

Menyspreem l'efecte d'una interacció d'intercanvi antisimètrica (termes del Hamiltonià de Dzialoshinskii - Moriya, (31)).

La part deguda a 1, basada en l'interacció dipolar classica entre moments magnetics (32), ha estat calculada a (33) i a (34), amb resultats diferents.

Per aquesta raó hem decidit tornar sobre aquest tema, donat que aquests càlculs han de servir de base per la formulació de models que expliquin l'origen de l'anisotropia a les ferrites hexagonals.

2.5.1.- Calcul de l'interaccio dipolar mag-

nètica a BaFe₁₂O₁₉ (estructura M)

Com ja hem dit, els resultats trobats per (33) i per (34) per a l'interacció magnètica dipolar, són diferents, en especial per a l'estructura M (hi ha discrepància fins i tot en el signe).

Per altre costat, les coordenades cristal·logràfiques utilitzades per aquests autors són incoherents, car la descripció de l'estructura segons Townes (35) conté un error en les posicions 12k, com ha estat senyalat per autors posteriors (36,37).

Així doncs, hem realitzat les sumes sobre la xarxa que permeten trobar la contribució dipolar a l'anisotropia magnètica.

Per fer aquest càlcul, n'hi ha prou amb compa-

rar l'energia potencial de l'estructura magnetica ordenada colinialment amb l'eix c i perpendicularment a l'eix c.

En efecte, la contribució dipolar per l'estructura ordenada és de la forma (fig. 13):

$$C. \sum s_i \cdot s_j (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}) / r_{ij}^3$$

Que només pot donar contribució a K1 en l'expressió de l'energia d'anisotropia magnètica (fig 14):

$$E_k = K1 \sin^2 \theta + K2 \sin^4 \theta + \dots$$

Per a realitzar el càlcul, hem pres les coordenades atòmiques de (37).

Hem comprovat que la convergència de la suma directa sobre la xarxa és bona; de fet, al agafar sempre els spins dins d'una esfera de radi R centrada en el que és del nostre interès, les diferències

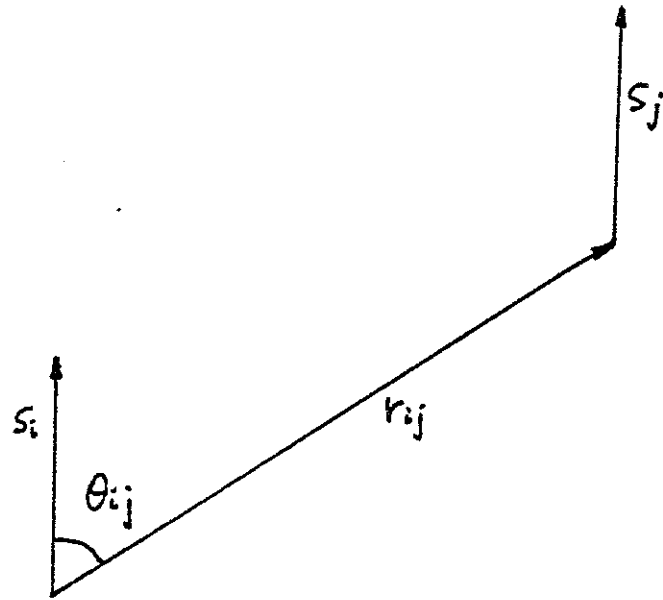


Fig. 13 .- Disposició dels spins que correspon al calcul de la contribució dipolar a l'anisotropia magnètica.

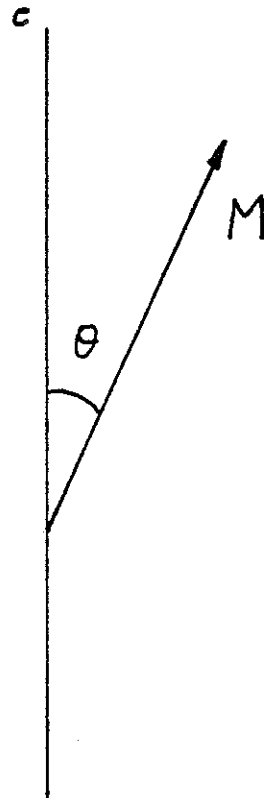


Fig. 14 .- Definició de l'angle θ que intervé en l'expressió de l'anisotropia magnètica.

obtingudes en les sumes fetes amb $R = 70 \text{ A}$ i $R = 118 \text{ A}$ (aprox. 20 a) són menors de l'1%, com havia fet notar Lötgering en les seves sumes (34). Fins i tot, la diferència entre les sumes per $R = 30 \text{ A}$ i $R = 70 \text{ A}$ és també de prop de 1%.

Tot i amb això, hem pres sempre un radi mínim de 118 A (20 a), i hem realitzat tots els càlculs en doble precisió, per tal d'evitar problemes de truncament.

2.5.2.- Resultats

Els resultats per a $8aFe_{12}^{0}_{19}$ es troben recollits a la següent taula, en forma dels coeficients K_{ij} de l'expressió:

$$Kl(\text{dip}) = \sum_{i \leq j} K_{ij} n_i n_j \cdot 10^3 \text{ erg/cm}^3$$

On, per nosaltres, que tenim Fe^{3+} ($s = 5/2$),

$$n_i = 5.$$

	12k	4f _{iv}	4f _{vi}	4e	2a	
12k	-117.7	24.00	45.66	67.97	85.09	(x)
4f _{iv}		-29.84	46.55	-16.64	57.48	
4f _{vi}			21.16	33.25	-15.38	
4e				-5.49	9.85	
2a					-5.54	

Els coeficients K_{ij} són perfectament concor-

dants amb els obtinguts per Lötgering (34), llevat de la fila senyalada (x), que correspon a l'error en les coordenades cristal·logràfiques de Townes.

Donat que després utilitzarem aquests resultats, i avaluarem la contribució dipolar a l'anisotropia magnètica per altres estructures, amb el mateix programa de càlcul hem realitzat les sumes que corresponen a la contribució dipolar a l'anisotropia magnètica per a l'estructura Y, que també ha estat calculada per (34).

Hem pres les dades cristal·logràfiques de (38). El resultat obtingut, per tots els coeficients K_{ij} és, en aquest cas, perfectament concordant amb els valors donats per Lötgering (34) per a la mateixa estructura.

2.5.3.- Discussió

Amb els coeficients K_{ij} que hem trobat per a l'estructura M, el valor de la contribució dipolar a la constant d'anisotropia K_1 per a $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, resulta ser:

$$K_1^{(\text{dip})}(\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}) = 5.0 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$$

Mentres que el valor mesurat (39) és de $4.6 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$ a baixa temperatura.

Aquest resultat ha de sentar base per a estudis posteriors sobre l'anisotropia d'ió a l'estructura M, doncs els resultats previs erronis que s'han utilitzat per a comparar amb càlculs teòrics (40) senyalaven que la contribució dels Fe^{3+} com a ions, en conjunt havia d'ésser uniaxial, mentres que, segons el nostre càlcul, aquesta contribució ha d'ésser en con-

junt planar, i un ordre de magnitud més baix que el que es creia.

Per altre costat, el fet de que l'anisotropia dels ions a $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ sigui més reduïda del que senyalaven càlculs precedents (33,34), és coherent amb el resultat de mesures magnètiques que indiquen que el moment magnètic de tots els Fe^{3+} és 5 magnetons de Bohr per Fe (41), i dels resultats de difracció de neutrons a baixa temperatura (42), que indiquem que l'estructura és colinial, segons el model proposat per Gorter (22), i el moment magnètic correspon a un estat de spin $s = 5/2$. Si aquest estat electrònic té per nivell fonamental el ${}^6\text{S}$, és d'esperar que l'anisotropia dels ions sigui baixa, i no la contribució principal com es creia fins ara.

A la fig. 15 hem representat la variació amb la temperatura de la contribució dipolar a la constant k_1 de l'anisotropia magnètica, juntament amb la diferència experimental - dipolar, prenent les dades de Shirk and Buessem (29), extrapolades fora del domini de la mesura on necessari.

Per a calcular la variació de la contribució dipolar en funció de la temperatura, hem utilitzat la variació de les magnetitzacions reduïdes per les diferents subxarxes, obtingudes de dades de ressonància magnètica nuclear (24) i d'espectroscòpia Mössbauer (23), convenientment interpolades per aconseguir una unió satisfactoria entre ambdues classes de dades.

Cal notar que, en tot cas, la contribució "extra" (d'anisotropia d'ions) és petita en tot l'interval de temperatures, i relativament constant.

Aquesta contribució d'anisotropia d'ions és, segons el nostre càlcul, sempre planar.

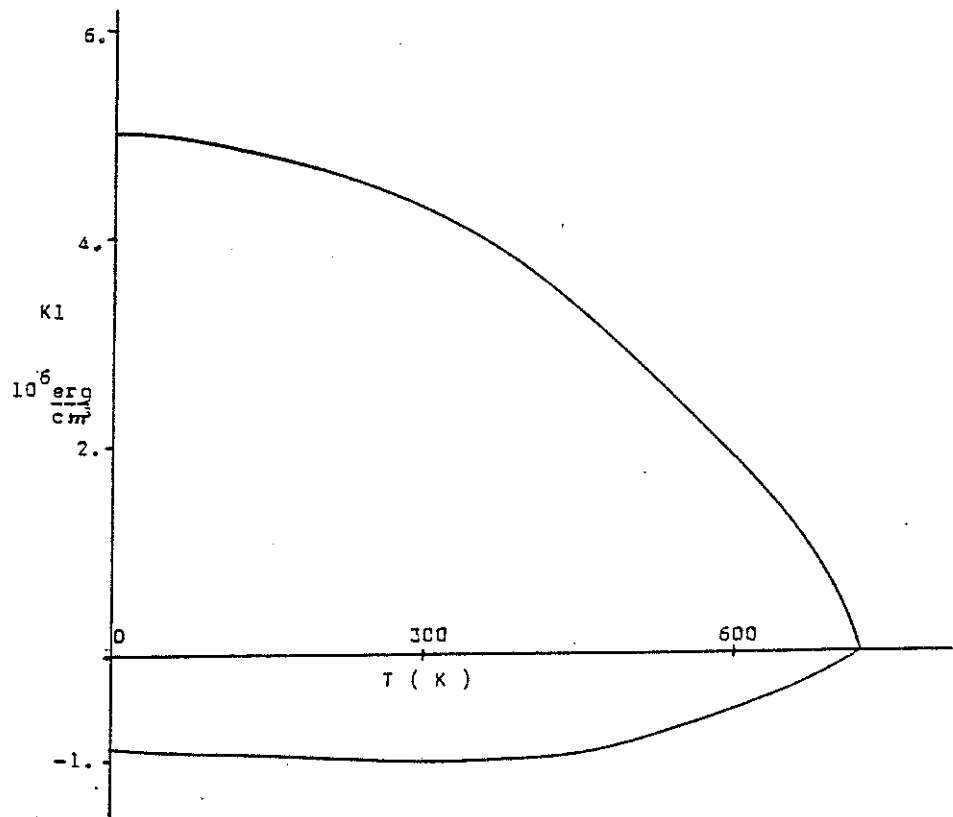


Fig. 15 .- Variació amb la temperatura de la contribució dipolar a l'anisotropia magnètica.
Els valors negatius sota l'eix són la diferència experimental menys contribució dipolar.

2.6.- Conclusions

Hem realitzat una avaluació de les interaccions d'intercanvi que hi ha entre els Fe^{3+} de l'estructura ferrita hexagonal M.

Amb els valors de les interaccions, és patent que la subxarxa 12k sofreix un fenomen de frustració considerable. Aixó ha d'ajudar a entendre les propietats magnetiques quan es realitzen substitucions de Fe per altres cations.

Hem analitzat també la fiabilitat dels valors obtinguts, amb càlculs de la temperatura de transició, magnetització en funció de la temperatura, i susceptibilitat paramagnetica. Com a resum, les dades a baixa temperatura (fase ordenada), magnetitzacions reduïdes, magnetització total i temperatura de tran-

sició, són molt ben aproximats pels valors obtinguts de les interaccions, mentres que la susceptibilitat a alta temperatura, ho és menys. Molt possiblement, aixó és produït perquè el model del camp molecular no permet extreure més informació de les dades.

Finalment, hem realitzat el càlcul de l'interacció dipolar magnètica que contribueix a l'anisotropia. Càlculs anteriors d'aquesta magnitud tenien errors en les coordenades d'una de les posicions, el que fa que el valor que hem obtingut nosaltres, sigui força diferent del que es venia considerant.

El nostre càlcul ens mostra que la contribució dipolar és una part considerable de l'anisotropia magnètica, restant una contribució planar petita, com a anisotropia dels ions, fins arribar al valor experimental de l'anisotropia magnètica.

2.7.- Referències

- (1) P. Weiss J. Phys. Rad. 4 , 469
(1907)
- (2) L. Néel Ann. Phys. 3, 137 (1948)
- (3) W. Heisenberg Z. Physik, 49, 619 (1928)
- (4) A. Herpin "Theorie du magnetisme", ed. P.U.F.
(1968)
- (5) R. D. Lowde Revs. Modern Phys. 30, 69 (1958)
M. K. Wilkinson, C. G. Shull Phys. Rev. 103,
516 (1956)
- (6) F. Bloch Z. Physik 61, 206 (1930)
F. J. Dyson Phys. Rev. 102, 1217 (1956)
- (7) J.S. Smart "Effective field theories of magne-
tism" Saunders (1966)

- (8) J. Crangle "The magnetic properties of Solids"
Ed. Arnold Pub. London (1977)
- (9) E. C. Stoner J. de Physique 12, 372 (1951)
- (10) M. A. Ruderman, C. Kittel Phys. Rev. 96, 99 (1954)
- (11) H. A. Kramers Physica I, 182 (1934)
- (12) P. W. Anderson Phys. Rev. 79, 350 (1950)
- (13) J. B. Goodenough Phys. Rev. 100, 564 (1955)
J. B. Goodenough J. Phys. Chem. Solids 6,
287 (1958)
- (14) J. Kanamori J. Phys. Chem. Solids 10, 87 (1959)
- (15) J. B. Goodenough "Magnetism and the Chemical
bond" (RE Krieger Pub. New York, 1976)
- (16) P. W. Anderson "Magnetism" GT Rado, H. Shull eds.
vol 1, Academic Press (1963)

- (17) L. Pauling "The nature of the Chemical Bond"
Cornell U. Press (1960)
- (18) ES Borovik, Yu. A. Mamaui Fiz. Metal Metalloved
15, 300 (1963)
- (19) M.P. Petrov, A.V. Kunevich Sov. Phys. JETP 36,
6, 1184 (1973)
- (20) E. de Grave, C. Dauwe, A. Govaert, J. de Sitter
Phys. Stat. Sol. (b) 73, 527 (1976)
- E. de Grave, A. Govaert, D. Chambaere, G. Robbrecht
Physica 96B, 103, (1979)
- C. M. Srivastava, G. Srinivasan, R. Aiyar
Bull. Mater. Sci. 2, 3, 187 (1980)
- C. M. Srivastava, G. Srinivasan, NG. Namadikar
Phys. Rev. B 19, 1, 499 (1979)
- (21) A. Grill, F. Haberey Appl. Phys. 3, 131E (1974)

- (22) E. W. Gorter Proc. IEEE 104B, 255 (1957)
- (23) J. S. van Wieringen, J. G. Rensen
Z. Angew. Phys. 21, 69 (1966)
J. S. van Wieringen
Philips Tech. Rev. 28, 33 (1967)
G. Albanese, M. Carbucicchio, A. Deriu
Phys. Stat. Sol. (a) 23, 351 (1974)
- (24) R. L. Streever
Phys. Rev. 186, 2, 285 (1969)
K. Hareyama, K. Kohn, K. Uematsu
J. Phys. Soc. Japan 29, 791 (1970)
també la ref. (19)
- (25) R. E. Watson, A. J. Freeman
Phys. Rev. 123, 2027 (1961)
G. A. Sawatzky, F. van der Woude, A. H. Morrish
Phys. Rev. 187, 747 (1969)
també la segona referència de (23)

- (26) J. P. Morel
J. Phys. Chem. Solids 28, 629 (1967)
Z. M. Stadnik, W. Zarek
Phys. Stat. Sol. (b) 91, K83 (1979)
S. Aburto, M. Jimenez, M. L. Marquina
Proc. Int. Conf. Ferrites Japan 1980 (p. 188)
també les referències citades a (20)
- (27) O. P. Aleshko-Ozhevskii, I. I. Yamzin,
Sov. Phys. JETP 29, 655 (1969)
- (28) M. I. Namtashvili, O. P. Aleshko-Ozhevskii, I. I. Yamzin
Sov. Phys.-Solid State 13, 2137 (1972)
G. Albanese, A. Deriu, E. Lucchini, G. Slocker
Appl. Phys. A26, 45, (1981)
- (29) B. T. Shirk, W. R. Buessem
J. Appl. Phys. 40, 1294 (1969)

- (30) J. Smit, H.P.J. Wijn "Ferrites" Philips Tech. Lib., Eindhoven (1959)
- (31) T. Moriya Phys. Rev. 120, 91 (1960)
- (32) A. Herpin "Theorie du magnetisme" Ed. P.U.F. (1966)
- (33) H.B.G. Casimir, J. Smit, V. Emz, 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 de Radium 20, 360 (1959)
- (34) F.K. Lötgering, P.R. Locher, R.P. van Stapelle J. Phys. Chem. Solids 41, 481 (1980)
- (35) W.D. Townes, J.H. Fang, A.S. Perrotta Z. für Krist. 125, 437 (1967)
- (36) F.S. Galasso "Structure and properties of inorganic solids" Pergamon Press 1970
- H. Kojima "Ferromagnetic materials" voll. 3 ch. 5
Ed. E.P. Wohlfarth North-Holland 1982

- (37) X. Obradors, D. Samaras, M. Pernet, A. Collomb,
JC Joubert per apareixer a J. Solid Stat. Chem.
- (38) WD Townes Z. für Krist. 131, 196 (1970)
- (39) L. Jahn, HG. Müller
Phys. Stat. Sol. 35, 723 (1969)
també ref. (29), si bé més acotat
- (40) N. Fuchikami
J. Phys. Soc. Japan 20, 760 (1965)
Y. Xu, GL Yang, DP Chu, HR Zhai
J. Mag. Mag. Mat. 31-34 815 (1983)
- (41) EF Bertaut, A Deschamps, R. Pauthenet
J. Phys. et Rad. 20, 404 (1959)
també referències (29) i (30)
- (42) A. Collomb comunicació privada
- (43) JMC Henning Phys. Rev. B21, 4983 (1980)
HG Wai, DJ Neuman Phys. Rev. B 27, 7,4483 (1983)

- (44) EW Gorter
Philips Res. Rep. 9, 295 i 403 (1954)
- (45) GF Dionne
J. Appl. Phys. 41, 4878 (1970)
J. Appl. Phys. 42, 2142 (1971)
J. Appl. Phys. 47, 4220 (1976)
- IS Jacobs
J. Phys. Chem. Solids 11, 1 (1959)
J. Phys. Chem. Solids 15, 54 (1960)
- PL Edwards
Phys. Rev. 116, 254 (1959)
- (46) G. Albanese, M. Carbuicchio, A. Deriu
Phys. Stat. Sol. (a) 23, 351 (1974)
- (47) JP. Mahoney, A. Tauber, RO. Savage
AIP Conf. Proc. no. 9, 816 (1971)