

TESI

presentada a

LA UNIVERSITAT DE BARCELONA

per obtenir el grau de:

Doctor en Ciències Físiques

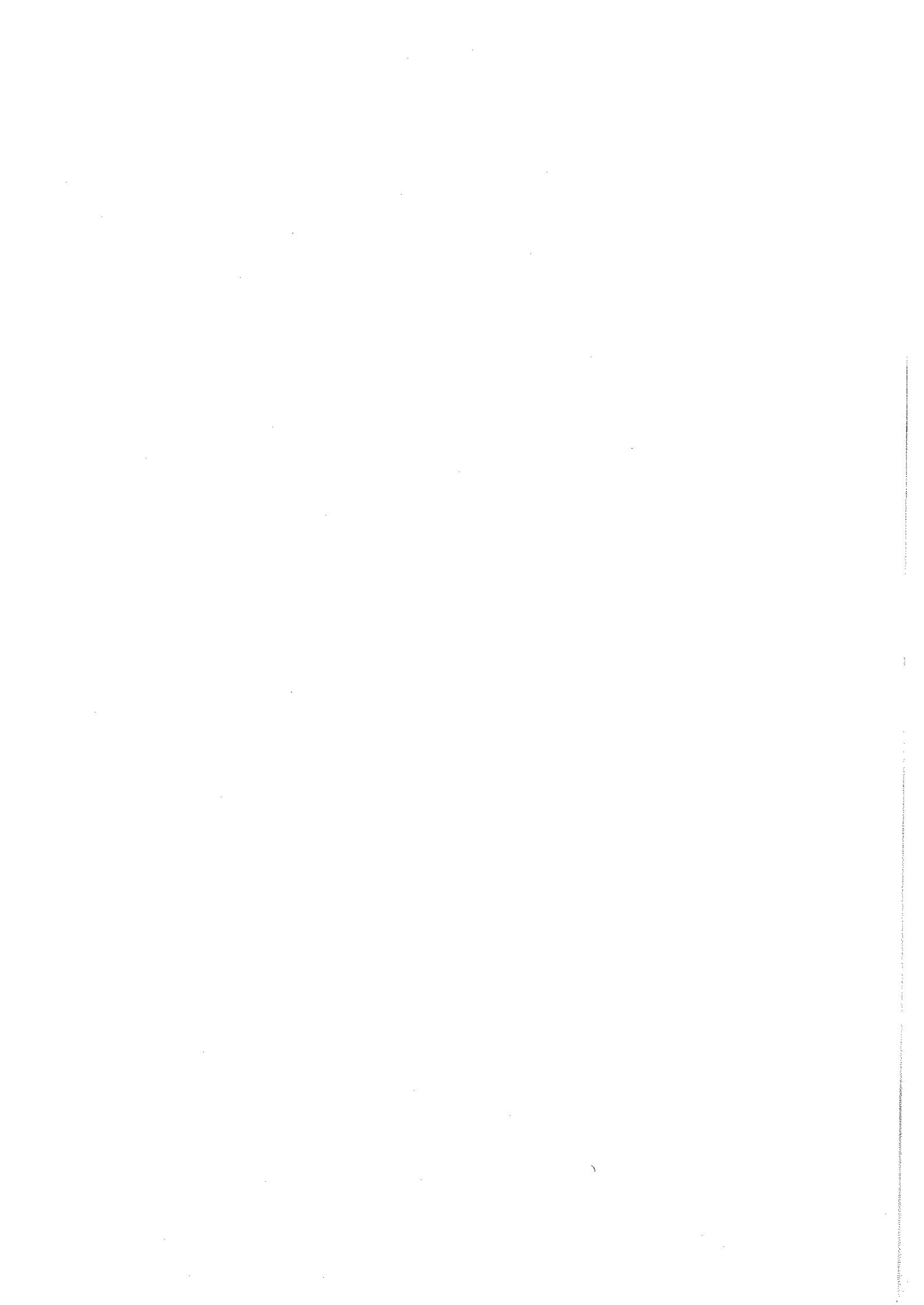
per:

Antoni Isalgué i Buxeda

ESTUDI D'ALGUNES FERRITES HEXAGONALS UNIAXIALS

Capítol 3.-

Estudi de l'òxid $\text{LaZnFe}_{11}\text{O}_{19}$



3.1.- Introducció

Es un problema freqüent em l'estudi d'òxids ferrimagnètics que, al substituir un catió magnètic per un altre diamagnètic, la magnetització a baixa temperatura es més baixa del que correspon a la eliminació del moment magnètic del catió substituït.

Això es degut a que la variació de les interaccions magnètiques a causa de la substitució, pot produir una estructura magnètica diferent de l'anterior, fins i tot encara que en promig (a "llarga distància") l'estructura ferrimagnètica colinial es conservi, com ara en el cas del "canting" localitzat (1).

L'aparició d'estructures magnètiques no colinials, fenomen identificat i estudiat en grenats i espinel·les (1), succeïx també a les ferrites hexagonals.

Per exemple, en les series substituïdes:

$BaFe_{12-x}Sc_xO_{19}$ (2) i $BaFe_{12-x}In_xO_{19}$ (3), s'ha detectat, amb difracció de neutrons, l'existència d'estructures magnètiques no colinials a blocs i helicoidals. Al Zn_2-W (4) i Zn_2-Y (5), la magnetització a baixa temperatura és inferior al valor esperat d'acord amb el model colinial d'estructura magnètica proposat per Gorter (6).

L'estudi correcte del procés que dona lloc a la disminució de la magnetització a saturació i l'aparició d'estructures magnètiques diferents precisa, per un costat, del coneixement de la distribució catiònica, i, per altre, del coneixement de les magnituds i la natura de les interaccions magnètiques.

Es comprèn que una recerca teòrica de l'estructura magnètica en compostos substituïts es troba d'ordinari condicionada per aquestes limitacions i per les aproximacions que cal fer a l'hora d'escriure el Hamiltonià magnètic en funció de la configuració

i minimitzar l'energia per trobar la configuració real dels moments magnètics.

Per altre costat, apart de l'interés fonamental hi ha un interés especial en les substitucions que puguin incrementar propietats magnètiques com ara l'anisotropia o la magnetització, a causa de l'aplicació tècnica i comercial de les ferrites hexagonals.

Així, a l'estructura M ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$), una de les més conegudes, seria d'esperar que una substitució del Fe^{3+} dels llocs $4f_{1V}$ (tetraèdrics) o $4f_{VI}$ (octaèdrics) per cations diamagnètics, portés a una elevació de la magnetització a saturació, car els spins dels Fe^{3+} d'aquests llocs són oposats a la resta i al moment magnètic resultant (6).

La substitució en els llocs octaèdrics $4f_{VI}$ presenta l'inconvenient de que, al haver-hi altres llocs octaèdrics a l'estructura, part dels cations diamagnètics poden anar a parar als altres llocs,

donant una disminució considerable del moment magnètic. En canvi, de llocs tetraèdrics només hi han els $4F_{IV}$, si bé segons alguns autors (7), cal contar que els llocs bipiramidals $4e$ han d'ésser considerats com quasitetraèdrics.

Per tant, de cara a cercar un millorament de certes propietats magnètiques, és interessant una substitució amb un catió diamagnètic, que presenti una gran preferència per les posicions tetraèdriques i que tingui un radi catiònic, i un estat de càrrega, els més propers possible als del Fe^{3+} , a més a més d'una estabilitat química que permeti la síntesi.

Presentem aquí un estudi complet de distribució catiònica, propietats magnètiques i modelització de la ferrita hexagonal $LaZnFe_{11}O_{19}$, amb estructura M. En aquest òxid, isomorf a $BaFe_{12}O_{19}$ (ferroxidure), el Zn^{2+} queda compensat en càrrega elèctrica pel La^{3+} .

Els detalls de la síntesi i la caracterització amb difracció de raigs X es troben a (8).

3.2.- Espectroscòpia Mössbauer

El primer problema que s'ens planteja en l'estudi de la ferrita $\text{LaZnFe}_{11}\text{O}_{19}$ és conèixer la distribució catiònica. Per trobar-la, hem utilitzat l'espectroscòpia Mössbauer d'absorció, que, alhora, ens pot donar més informació sobre l'ordenament magnètic i sobre problemes estructurals.

Així, per tal d'asegurar-nos de la presència de l'ió Fe^{3+} en el lloc de coordinació bipiramidal (4e), hem realitzat diversos espectres Mössbauer d'absorció a diferents temperatures, per la ferrita hexagonal $\text{LaZnFe}_{11}\text{O}_{19}$.

3.2.1.- Experimental

Els espectres han estat tots obtinguts amb una font de 10 mCi de ^{57}Co en matriu de Rh, mantinguda a temperatura ambient.

Hem utilitzat un espectròmetre convencional, treballant en el mode d'acceleració constant. La velocitat ha estat calibrada mitjançant l'obtenció d'espectres de Fe metàl·lic.

Per a la realització de l'espectre a més alta temperatura, la mostra ha estat colocada dins d'un suport prim d'alumini, apresat entre dos blocs de coure amb la geometria apropiada per a permetre el pas dels fotons γ (fig. 1). El conjunt es troba dins d'un petit forn cilíndric, i el termoparell de Cromel-Alumel que mesura la temperatura és en contacte amb el suport d'alumini.

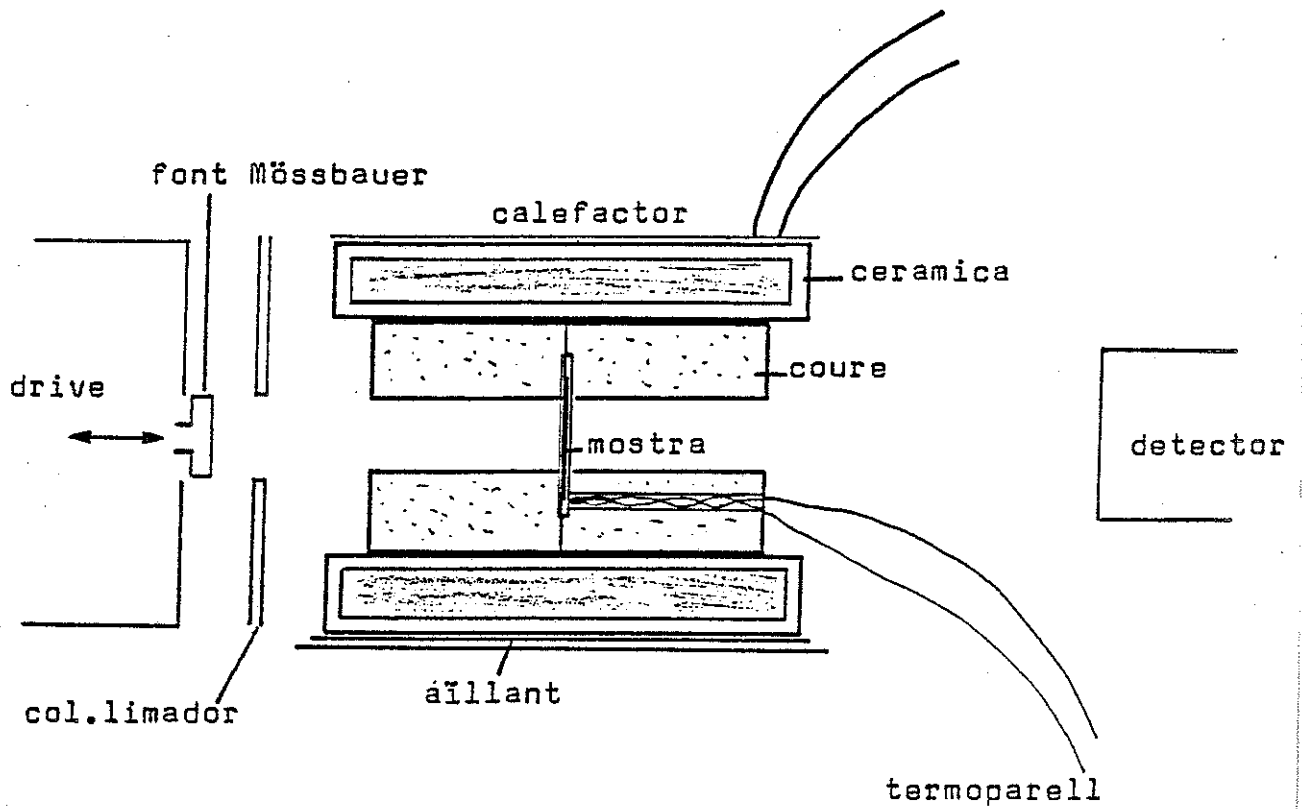


Fig. 1.- Dispositiu experimental per a obtenir l'espectre Mössbauer a $T = 793$ k.

Per els espectres a temperatures superiors a l'ambient, hem utilitzat un criostat de fluxe (Leybold), provist d'elements calefactors que permeten arribar fins a temperatures properes a 700 K, un cop fet el buit a l'interior. La temperatura es mesura amb una resistència de platí colocada just en el suport de la mostra.

L'espectre a més baixa temperatura, 100 K, ha estat obtingut amb un criostat de bany amb Nitrogen líquid (Oxford Instruments). La temperatura es mesura de la mateixa manera que en el cas anterior.

3.2.2.- Mètode d'afinament dels espectres

Hem imposat en tots els espectres les relacions entre les àrees d'absorció de les línies de cada subespectre que corresponen a una mostra policristalina no orientada (9).

Els lligams entre les posicions de cada línia d'un subespectre i els paràmetres de l'afinament que hem utilitzat són els que en resulten del tractament del Hamiltonià hiperfí, tal i com es troba desenvolupat a l'anex corresponent.

En alguns casos , quan l'amplària de les línies externes d'un sextet és visiblement més gran que la de les internes, hem introduït una distribució de camps hiperfins, en els espectres magnètics.

L'origen d'aquest fenomen es troba en els di-

ferents entorns magnètics que poden veure els Fe en una posició cristal·logràfica determinada.

Per facilitat de càlcul, i donat que en el nostre cas l'engramament adicional degut a aquesta distribució de camps hiperfins no és suficient com per a separar les contribucions dels diferents entorns, hem prèns una forma Lorentziana de la distribució, que resta caracteritzada pel camp central, H_{hf} , i per la semiamplària a alçada meitat, DH_{hf} .

3.2.3.- Resultats

A. - Fase paramagnètica

L'espectre de la fig. 2 ; en fase paramagnètica, s'ha obtingut a una temperatura de l'absorbent de 793 K.

Els paràmetres hiperfins que corresponen a l'afinament de dos doblets, extern i intern, amb un programa de mínims quadrats (10), és troben a la taula 1 . Aquests dos doblets son produïts pels Fe a les posicions bipiramidals i a la resta de posicions, respectivament.

El desdoblament quadrupolar que presenten els Fe^{3+} en els llocs bipiramidals és molt superior al que mostren els Fe^{3+} en altres llocs de l'estructura M (11), i això permet separar clarament el subespec-

LAZNF11019

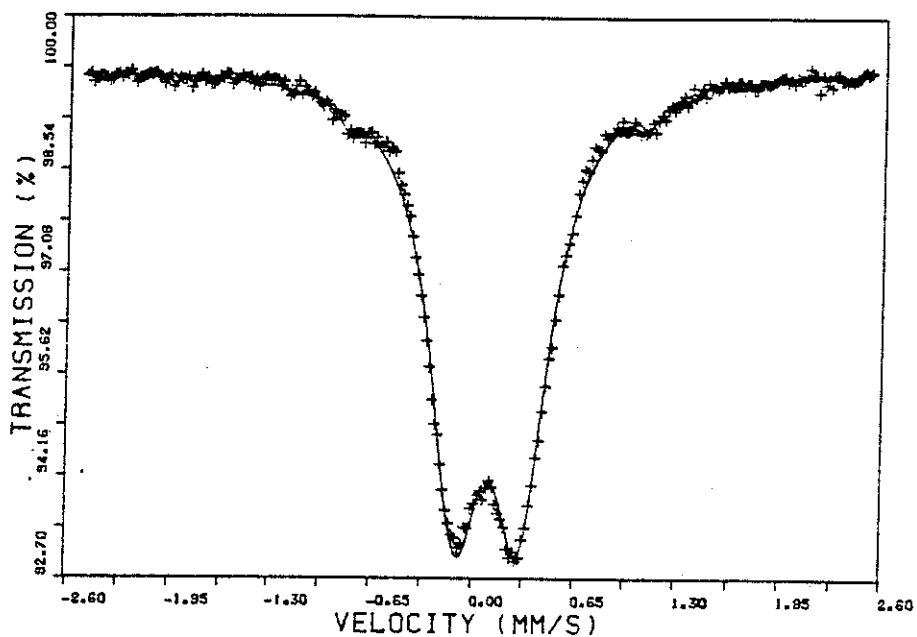


Fig. 2 .- Espectre Mössbauer de $\text{LaZnFe}_{11}\text{O}_{19}$
em fase paramagnètica, a $T = 793 \text{ K}$.

Taula 1.- Paràmetres hiperfins resultat de l'afinament de l'espectre Mössbauer de $\text{LaZnFe}_{11}\text{O}_{19}$ a $T = 793 \text{ K}$

	Area %	I. S. mm/s	Quadrupolar mm/s	Semiamplària mm/s
Central	98.0(5)	.096(2)	.413(3)	.212(3)
Extern	2.0(5)	.15(1)	1.92(3)	.07(2)

Isomer Shifts I. S. respecte a la font de $^{57}\text{Co}:\text{Rh}$

tre del lloc 4e .

Ara bé, l'àrea de cada subespectre depèn no sols del nombre de Fe en cada posició, sinó també de la probabilitat d'absorció ressonant de cada Fe (factor f o de Lamb-Mössbauer, (12)).

Pel Fe en el lloc bipiramidal de l'estructura M, s'ha observat que el factor f és més baix que pel Fe en les altres subxarxes, a altes temperatures (13).

Això està produït per una difusió d'aquest Fe entre dues posicions properes (4e), a cada costat del pla de base de la bipiràmide (13) (per aquesta raó hem denominat 4e al lloc bipiramidal i no 2b, com correspondria si el Fe estés en el pla de base).

A causa d'aquest fenomen, la raó d'àrees entre els subespectres no dona directament l'ocupació del lloc bipiramidal.

Per tal de determinar sense ambigüitats l'ocupació del lloc bipiramidal cal comparar, doncs, la raó d'àrees amb la de situacions semblants, per exemple, la de $8\text{aFe}_{12}\text{O}_{19}$ (14), i tenir present la possible existència d'anomalies en l'evolució del factor f amb la temperatura (15).

La relació d'àrees d'absorció $\text{Fe}(4e)$ respecte al total (taula 1) és força baixa (.02), i, per averiguar si això és degut solsament a la distribució del Zn o bé si hi contribueixen fortament els problemes de dinàmica de xarxa per aquesta posició, hem realitzat espectres a temperatures més baixes.

B - Baixa temperatura

L'espectre realitzat a una temperatura de 100 K es mostra a la fig. 3. L'hem ajustat a tres sextets: un que presenta un gran desdoblament quadrupolar, i

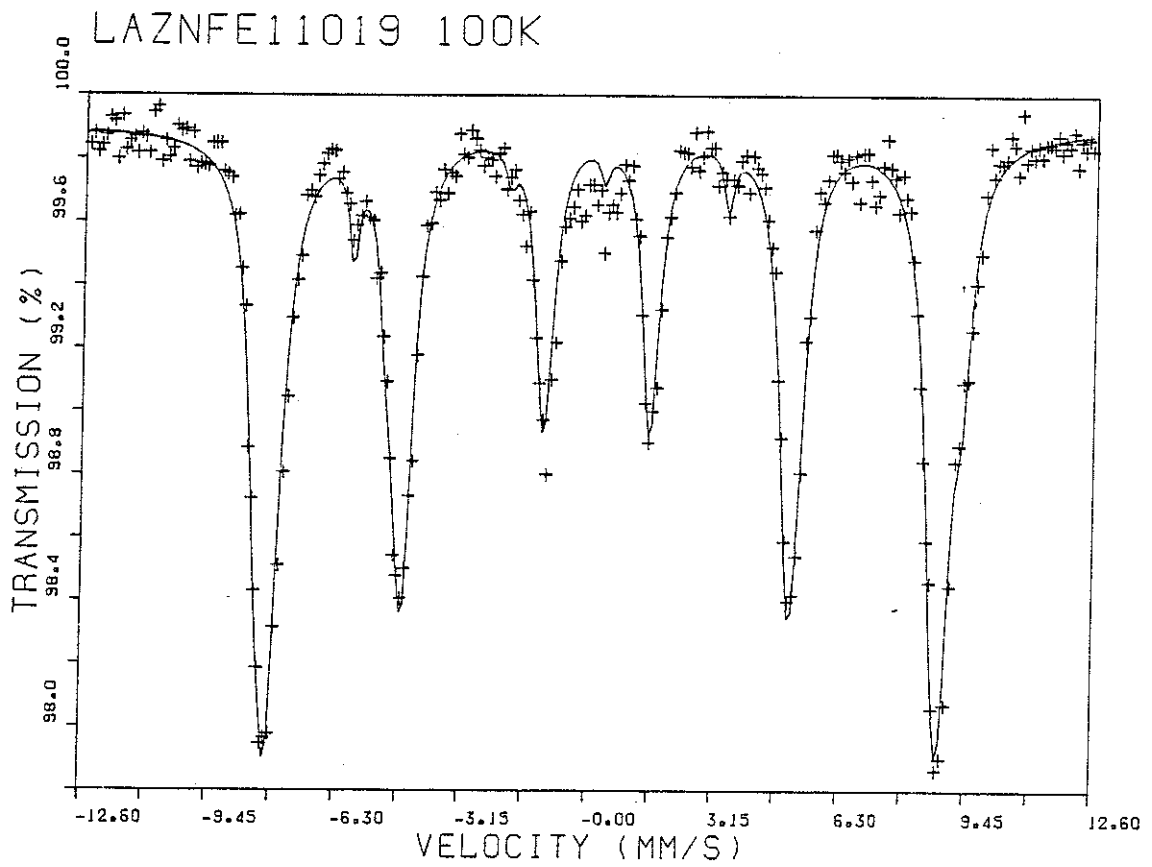


Fig. 3.- Espectre Mössbauer de LaZnFe₁₁O₁₉ a
T = 100 K.

altres dos gairebé sobreposats entre sí. El resultat de l'afinament es troba a la taula 2.

El subespectre amb quadrupolar de 2.32 mm/s l'assignem a Fe(4e). La relació d'àrees entre aquest subespectre i el total és de .05 (taula 2), valor que difereix sensiblement de l'obtingut amb l'espectre a 793 K (.02). Això suggereix que l'ocupació real de Fe en el lloc 4e es relativament elevada, obtenint-se un valor baix per a la relació d'àrees dels espectres d'absorció a causa de problemes de dinàmica de la xarxa, que provoquen una disminució del factor f .

Per a esbrinar la variació relativa de la probabilitat d'absorció ressonant entre 100 K i 793 K pel Fe(4e), hem realitzat espectres a altres temperatures.

L'aparició d'una variació sobtada posaria de manifest l'existència d'un canvi de fase, consistent en el canvi de simetria puntual del Fe del lloc

Taula 2.- Resultat de l'afinament de l'espectre
Mössbauer de $\text{LaZnFe}_{11}^{10}\text{O}_{19}$ a 100 K.

	Sextet 1	Sextet 2	Sextet 3
Àrea %	79(6)	16(5)	5(1)
I.S. (mm/s)	.316(8)	.37(2)	.36(3)
Quadrupolar (mm/s)	.167(15)	.32(5)	2.32(6)
H_{hf} (Tesla)	51.5(1)	54.3(3)	45.7(2)
Semiamplària (mm/s)	.24(2)	.24(5)	.13(5)
Distrib. camps DH_{hf} (Tesla)	.63(.18)	-	-

Isomer Shifts I.S. respecte a la font de $^{57}\text{Co:Rh}$

bipiramidal, i molt probablement, un canvi del grup espacial, causat per la diferent distribució espacial dels Fe(4e). Una evolució suau indicaria, més aviat, que tenim unes mateixes característiques per a la xarxa cristal·logràfica. Aquesta evolució seria produïda per l'agitació tèrmica sobre la mateixa configuració en tot l'interval de temperatures.

C. - Temperatures intermitges

Els espectres obtinguts a temperatura ambient, 420 K, 510 K i 610 K es mostren a les figs. 4 - 7. Els resultats dels afinaments es mostren a les taules 3 - 6.

Tots aquests espectres els hem afinat amb 5 sextets, produïts pels Fe en diferents entorns. L'identificació dels sextets amb els subespectres produïts pel Fe^{3+} en les diferents posicions cristal·logràfiques (4e, 12k, $4f_{IV}$, $4f_{VI}$, 2a) que tenim, l'hem feta per comparació amb els espectres magnètics de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (16).

Cal remarcar que en tots els casos, el sextet que tindria que corresposar a Fe en la posició octaèdrica 12k, es troba trencat clarament en dos, que anomenarem 12k i 12k'. Reservem la denominació 12k pel que presenta un camp hiperfí més gran.

LAZNF₁₁O₁₉ TAMB

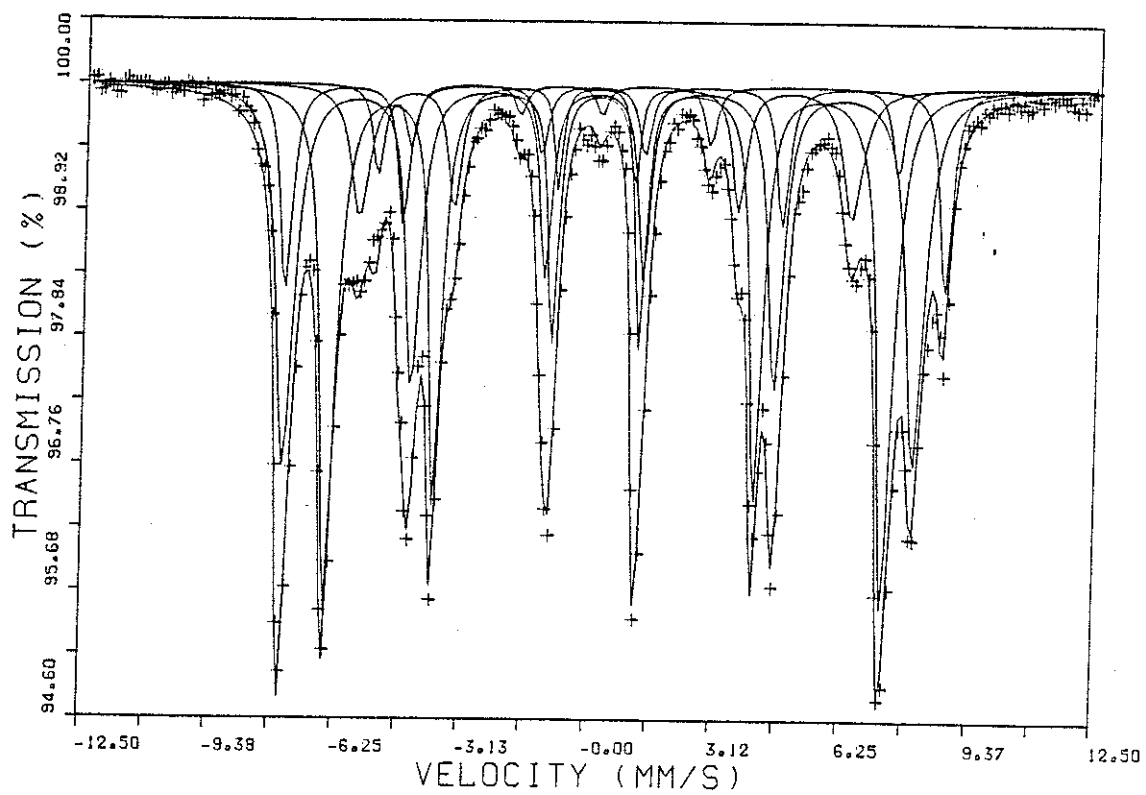


Fig. 4.- Espectre Mössbauer de LaZnFe₁₁O₁₉.
Mostrem, además de l'espectre experimental i
el afinat, cadascún dels 5 subespectres identi-
ficats

LAZNF₁₁O₁₉

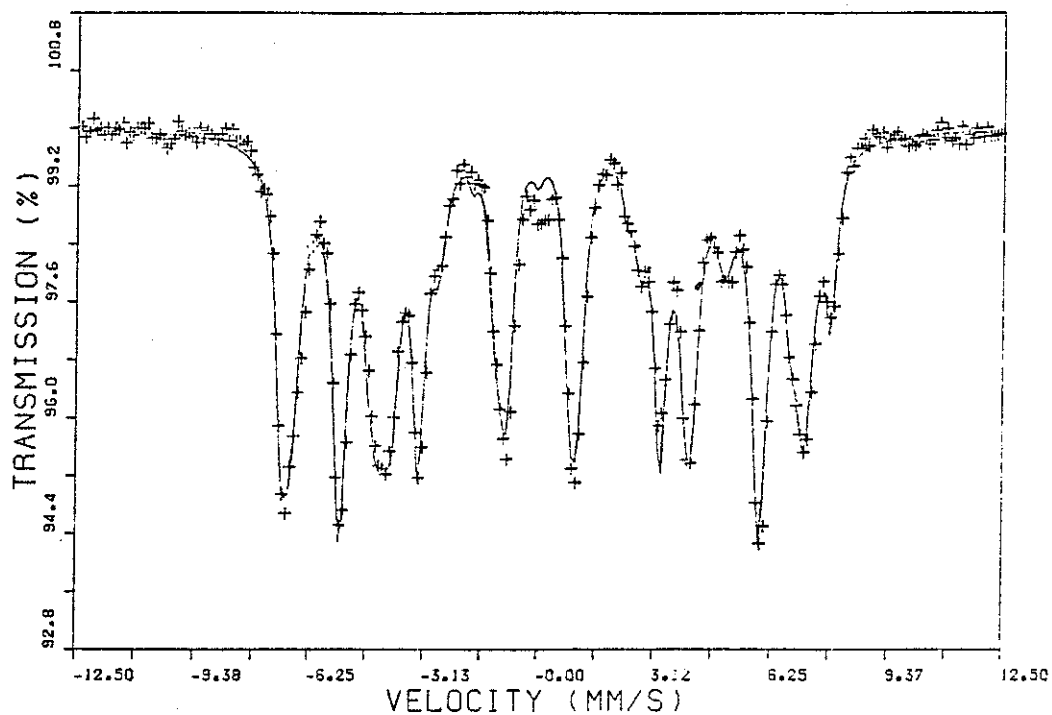


Fig. 5.- Espectre Mössbauer d'absorció de
LaZnFe₁₁O₁₉ a 420 K.

Taula 3.- Espectre de $\text{LaZnFe}_{11}^{\text{O}}_{19}$ a T ambient

sextet	Area rel.	I.S.	E_Q	H_{hf}	Amplaria	DH_{hf}
		mm/ s	mm/ s	Tesla	mm/ s	Tesla
12k	.38(2)	.26(1)	.25(1)	42.38(4)	.26(2)	.53(10)
f_{V1}^{+2a}	.32(2)	.17(1)	.13(1)	47.88(9)	.32(2)	.64(15)
f_{IV}	.12(2)	.29(1)	.53(2)	50.1(1)	.34(4)	-
12k'	.12(2)	.24(1)	.21(2)	37.5(1)	.18(6)	1.18(3)
4e	.05(1)	.13(2)	1.88(4)	39.5(2)	.34(8)	-

Taula 4.- Espectre de $\text{LaZnFe}_{11}^{\text{O}}_{19}$ a T = 420 K

Sextet

12k	.36(2)	.17(1)	.27(1)	35.03(4)	.30(2)	.52(11)
f_{V1}^{+2a}	.37(2)	.12(1)	.18(1)	42.90(8)	.36(2)	.80(17)
f_{IV}	.10(2)	.18(1)	.52(3)	45.74(9)	.32(4)	-
12k'	.13(2)	.16(2)	.26(4)	29.3(2)	.18(6)	1.45(38)
4e	.04(1)	.09(3)	2.00(5)	35.2(2)	.14(4)	-

Isomer shifts referit a la font de $^{57}\text{Co:Rh}$

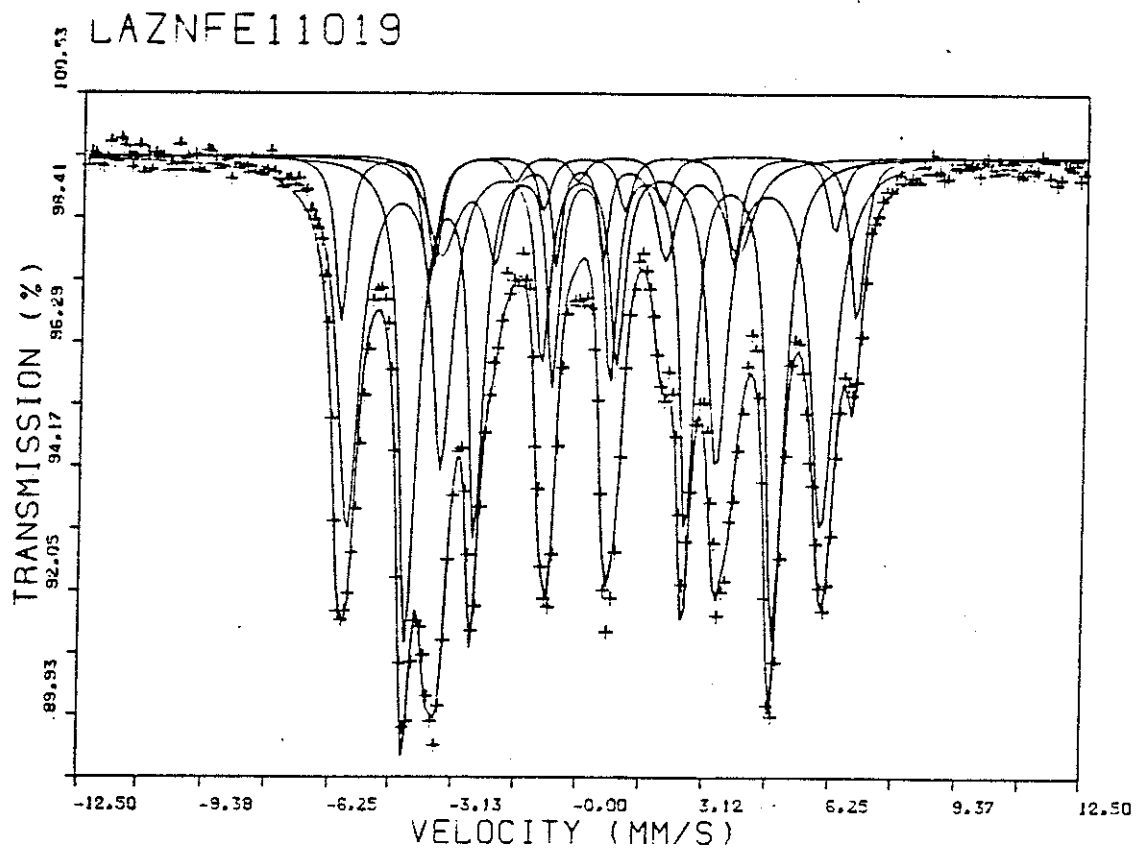


Fig. 6.- Espectre Mössbauer de LaZnFe₁₁O₁₉
a T = 510 K. Es mostren els 5 subespectres
identificats.

LAZNF₁₁O₁₉

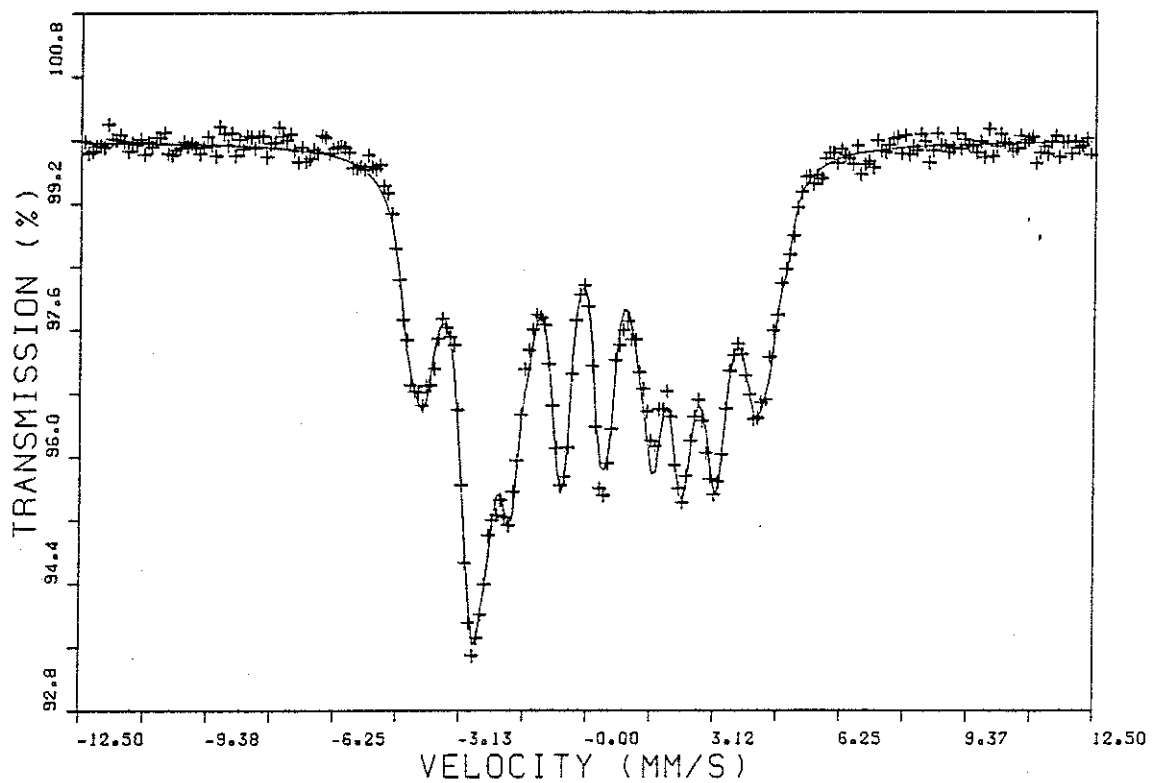


Fig. 7.- Espectre Mössbauer de LaZnFe₁₁O₁₉ a
T = 610 K.

Taula 5.- Espectre Mössbauer de $\text{LaZnFe}_{11}\text{O}_{19}$

a T = 510 K

Sextet	Àrea rel.	I.S.	E_Q	H_{hf}	Amplària	ΔH_{hf}
		mm / s.	mm / s.	Tesla	mm / s.	Tesla
12k	.34(2)	.110(6)	.26(1)	28.11(5)	.34(2)	.5(1)
$f_{V1}+2a$.38(2)	.038(8)	.12(1)	36.50(9)	.38(4)	1.0(2)
f_{IV}	.10(2)	.18(2)	.35(3)	39.7(1)	.40(6)	-
12k'	.13(2)	.08(3)	.24(5)	22.8(4)	.14(6)	2.5(6)
4e	.05(1)	.12(4)	2.12(10)	31.1(3)	.23(6)	-

Taula 6.- Espectre de $\text{LaZnFe}_{11}\text{O}_{19}$ a T = 610 K

Sextet						
12k	.41(2)	.037(8)	.28(1)	18.7(1)	.36(4)	.99(27)
$f_{V1}+2a$.34(2)	.00(1)	.14(2)	25.3(2)	.36(6)	1.29(29)
f_{IV}	.10(2)	-.02(4)	.18(6)	27.6(3)	.52(12)	-
12k'	.12(2)	.06(4)	.30(8)	14.1(6)	.14(8)	2.56(65)
4e	.03(1)	.12(5)	1.93(8)	23.6(4)	.34(14)	-

Isomer shifts referits a la font de $^{57}\text{Co:Rh}$

Els sextets que corresponen a 12k, 12k', i $4f_{VI}$, presenten una amplària de les línies externes diferent de la de les internes, el que ha motivat que, en tots els casos, afinesim utilitzant una distribu_{ció} de camps hiperfins.

El subespectre que hauria de correspondre a Fe(2a) no ha pogut ésser resolt. L'hem prèss com associat amb el del Fe($4f_{VI}$), tal i com ha estat associat a $BaFe_{12}O_{19}$ (17).

La relació d'àreas d'absorció dels diferents subespectres està essencialment d'acord amb l'identificació proposada. La disminució de l'àrea que correspon a Fe en la posició $4f_{VI}$ l'interpretem com deguda a la substitució de Fe³⁺ per Zn²⁺ en aquestes posicions.

Per altre costat, l'àrea que correspon a Fe(4e) presenta percentatges compresos entre els valors de 100 K i de 793 K.

3.2.4.- Discussió

A - Distribució catiónica

En molts òxids és possible avaluar directament l'ocupació d'un lloc cristal·logràfic per Fe (o altres nuclis Mössbauer), simplement fent el quocient entre l'àrea del subespectre del Fe en la posició que ens interessa i la resta.

A l'estructura ferrita hexagonal M, això és incorrecte, ja que ha estat demostrat (13)(15) que aquesta raó d'àrees no dona directament l'ocupació amb Fe. Quan ens referim a la posició 4e, les discrepàncies són notables, mentres que la resta de Fe en altres posicions tenen un comportament més regular.

En realitat, l'àrea compresa sota cada subespec-

tre és proporcional tant al nombre de Fe en la posició d'interés, N, com a la probabilitat d'absorció ressonant (factor f, (12)).

Així doncs, pel Fe(4e) en que estem interessats, podem escriure:

$$\frac{\text{Area}(4e)}{\text{Area}(\text{total})} = \frac{f(4e) \cdot N^{\text{real}}(4e)}{\sum_i f(i) \cdot N(i)}$$

On N^{real} és el nombre de Fe a la posició 4e (per fórmula unitat), i $N(i)$ representa el nombre de Fe a la posició i (per f.u.).

Com ja hem dit, el Fe(4e) és el que mostra diferències més grans respecte a la resta en quan a factors f, a causa de la seva peculiar dinàmica. Ara bé, això fa l Fe contra ll del total pel nostre òxid, i, per aquesta raó, suposarem que el denominador de l'expressió que dona el quocient d'areas es constant, i igual aproximadament a ll x $\overline{f(i)}$.

Amb aquesta aproximació, tindrem que:

$$N^{\text{real}}(4e) \cdot f(4e) = \frac{\text{Area}(4e)}{\text{Area}(\text{total})} \times 11$$

A la fig. 8 mostrem la gràfica de $N(T)$, definit com:

$$N(T) = \frac{\text{Area}(4e)}{\text{Area}(\text{total})} \times 11$$

Podem veure com N varia de forma suau entre 100 i 793 K. L'extrapolació a $T = 0$ K donaria un valor de 0.7, que hauria de ser identificat amb el nombre de Fe reals en la posició 4e.

Ara bé, per a $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, segons les dades de (13), aquest càlcul dona $N' = 0.74$. Això s'ha interpretat com el resultat de que l'efecte relatiu del Fe(4e) respecte a les altres subxarxes, en quan a l'absorció ressonant, presenta una variació relativa-

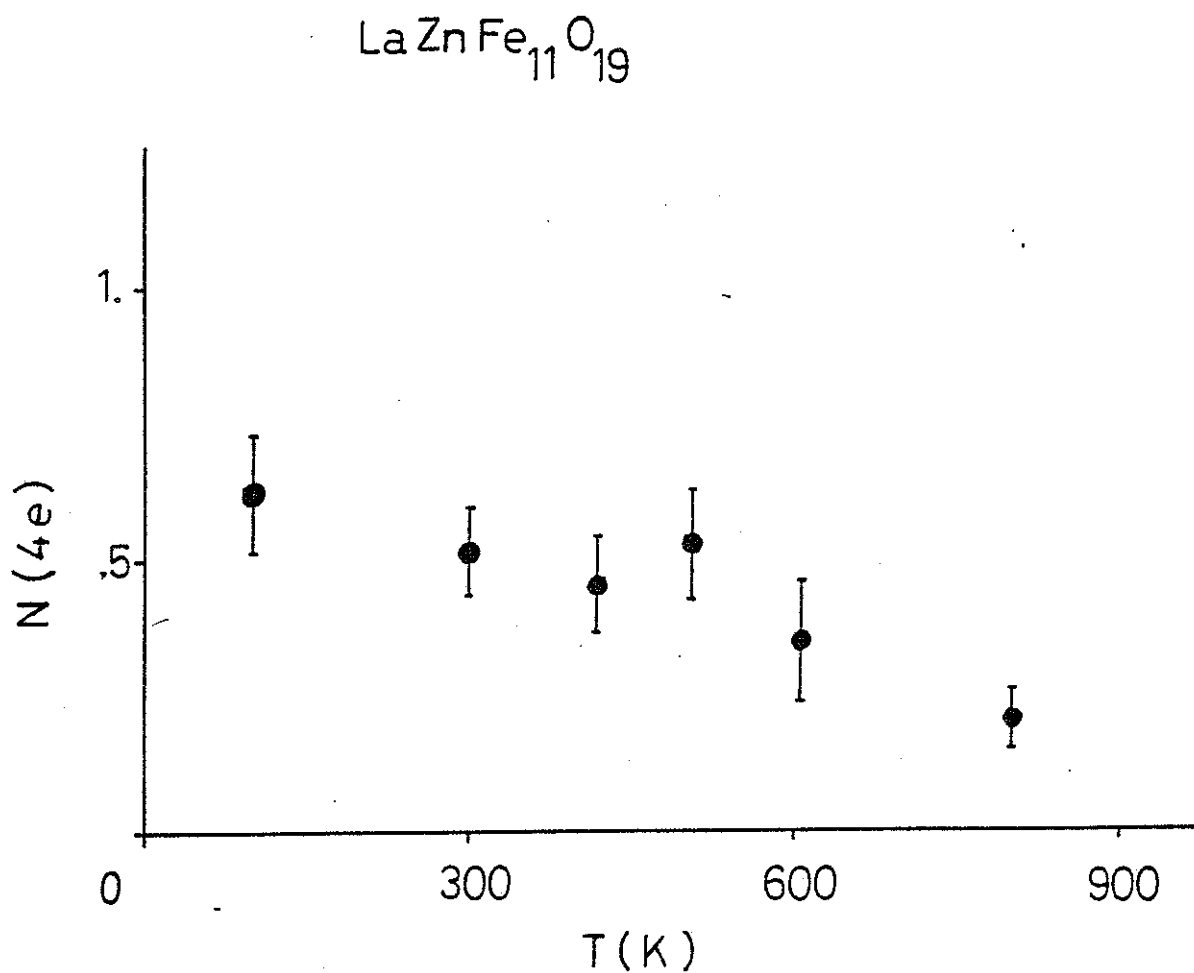


Fig. 8.- Ocupació aparent del lloc bipyramidal amb Fe, en funció de la temperatura, Valors a partir de l'espectroscopia Mössbauer. (per interpretació de la gràfica, llegiu el text)

ment brusca a més baixa temperatura (15).

Si prenem com a punt de comparació els espectres a temperatures prop de l'ambient, respecte a $BaFe_{12}O_{19}$ (13), l'ocupació real per Fe del lloc bipiramidal és 0.9(2). La possibilitat d'una variació relativament forta de l'efecte relatiu pels Fe(4e) a temperatura més baixa restaria oberta.

La distribució catiónica és, per tant:

Posició	Llocs/f.u.	nombre de Fe	coordinació
2a	1	1	octaèdrica
4e	2x1/2	0.9(2)	bipiramidal
4f _{iv}	2	1.1(2)	tetraèdrica
4f _{wi}	2	2	octaèdrica
12k	6	6	octaèdrica

B - Interaccions magnètiques

A la fig. 9 representem la dependència en temperatura dels camps magnètics hiperfins dels diferents subespectres.

Cal notar la diferent dependència en temperatura dels camps magnètics hiperfins dels Fe(12k) i Fe(12k'), que interpretem com produïda per una diferència substancial en les interaccions entre subxarxes magnètiques.

A la fig. 10 hem representat la variació de l'anomenada magnetització reduïda, m_i , de cadascun d'aquests dos sextets, trobada com $m_i(T) = H_{hf}^i(T) / H_{hf}^i(T=0)$, en funció de la temperatura reduïda, T/T_c . Per comparació, hi ha també a la fig. 10 la magnetització reduïda del subespectre del Fe(12k) de $BaFe_{12}^{0}19$.

Dos fenòmens han d'haver-se produït a $LaZnFe_{11}^{0}19$, comparat amb $BaFe_{12}^{0}19$: Per un costat, una disminu-

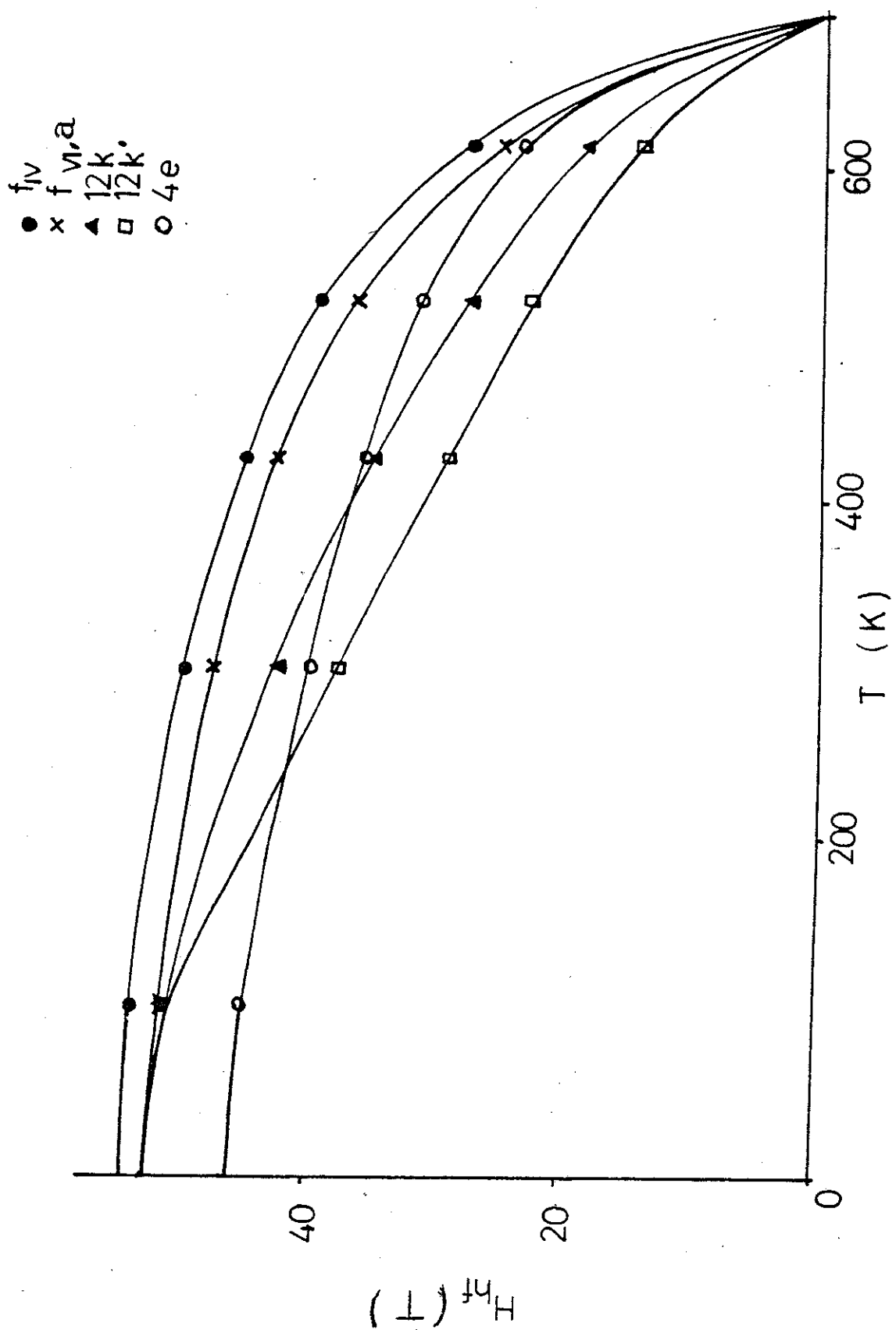


Fig. 9 .- Camps hiperfins en funció de la temperatura per a $\text{LaZnFe}_{11}\text{O}_{19}$.

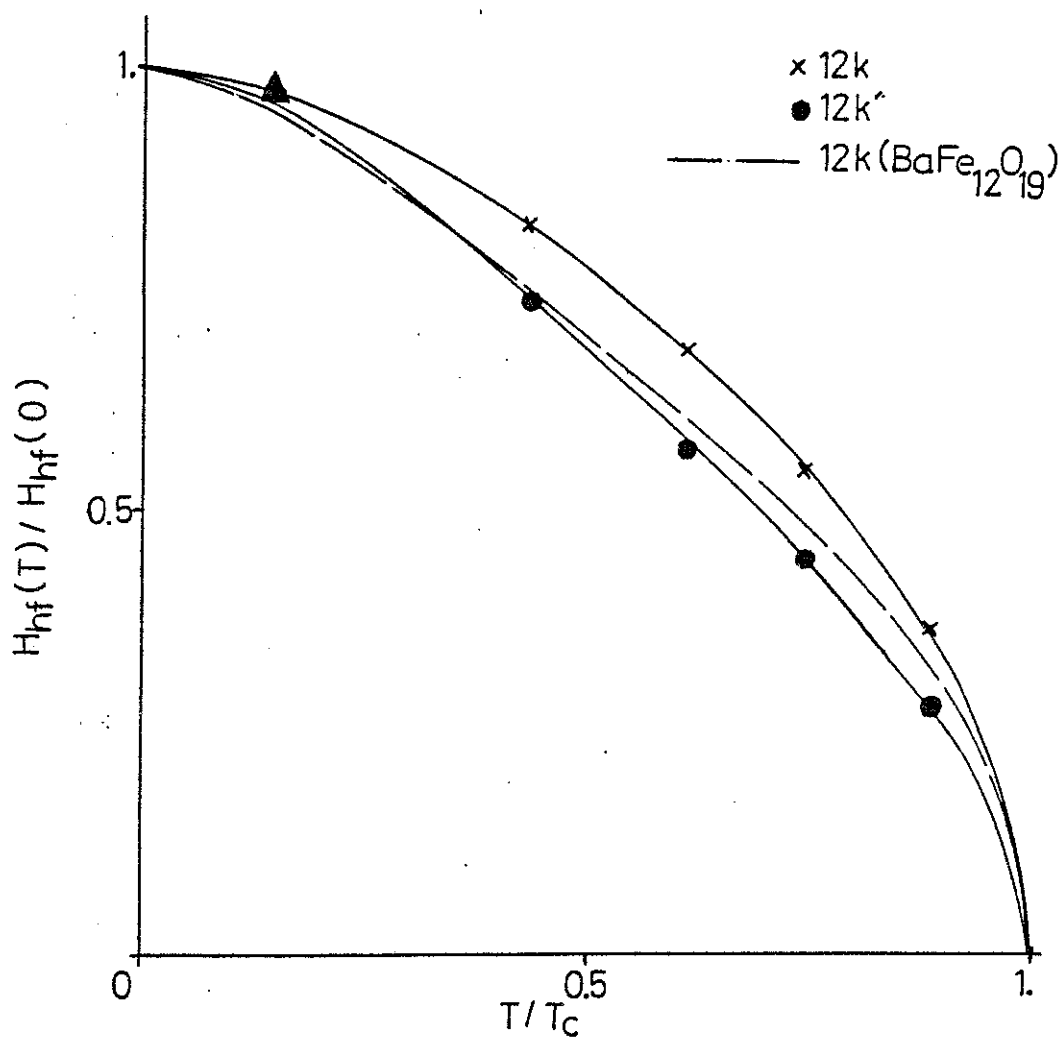


Fig. 10.- Variació de les magnetitzacions reduïdes dels Fe(12k) i Fe(12k') en funció de la temperatura, per $\text{LaZnFe}_{11}\text{O}_{19}$, comparat amb $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

ció de les interaccions que tendeixen a orientar els spins contraris a com estan en la subxarxa 12k, car la magnetització reduïda dels Fe(12k) a $\text{LaZnFe}_{11}\text{O}_{19}$ és superior a la dels Fe(12k) de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Per altre costat, una disminució de les interaccions que orienten part dels Fe(12k' cristal·logràfics), els Fe(12k'), donat que la magnetització reduïda d'aquests darrers és més baixa que la dels Fe(12k) de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

L'origen d'aquests fenòmens l'interpretem com degut a la substitució de bona part dels $\text{Fe}(4f_{iv})$ per Zn.

En efecte, això debilitaria l'interacció anti-ferromagnètica tendent a orientar els spins dels Fe(12k) i Fe(2a) que vegin forces tetraèdres $4f_{iv}$ ocupats per Zn. Per altre costat, els Fe en posicions cristal·logràfiques 12k que vegin com a veïns d'altres Fe en posicions 12k o 2a que tenen les interaccions orientadores afeblides, en resultaran reforçats en la

tendència orientadora, car les interaccions 12k -12k i 2a -12k son contraries a l'orientació segons el model de Gorter (6).

Per el contrari, una substitució de Zn en el lloc bipiramidal (4e), donaria un enfortiment de l'orientació dels Fe(12k), i un afebliment de l'orientació dels Fe($4f_{VI}$), si bé aquests darrers segueixen interaccionant fortament amb els Fe(12k). Donat que, com hem trobat en el capítol corresponent a l'estudi de les interaccions a $8aFe_{12}O_{19}$, l'interacció Fe(12k) - Fe(4e) és molt més feble que la Fe(12k) - Fe($4f_{VI}$) o la Fe(12k) - Fe($4f_{IV}$), els trets generals observats en quan a evolució dels camps hiperfins em funció de la temperatura (o sigui, en quan a interaccions entre subxarxes magnètiques) són coherents amb una substitució considerable de Fe per Zn en els tetràedres $4f_{IV}$, tal i com també en resulta de la relació d'àrees dels subespectres.

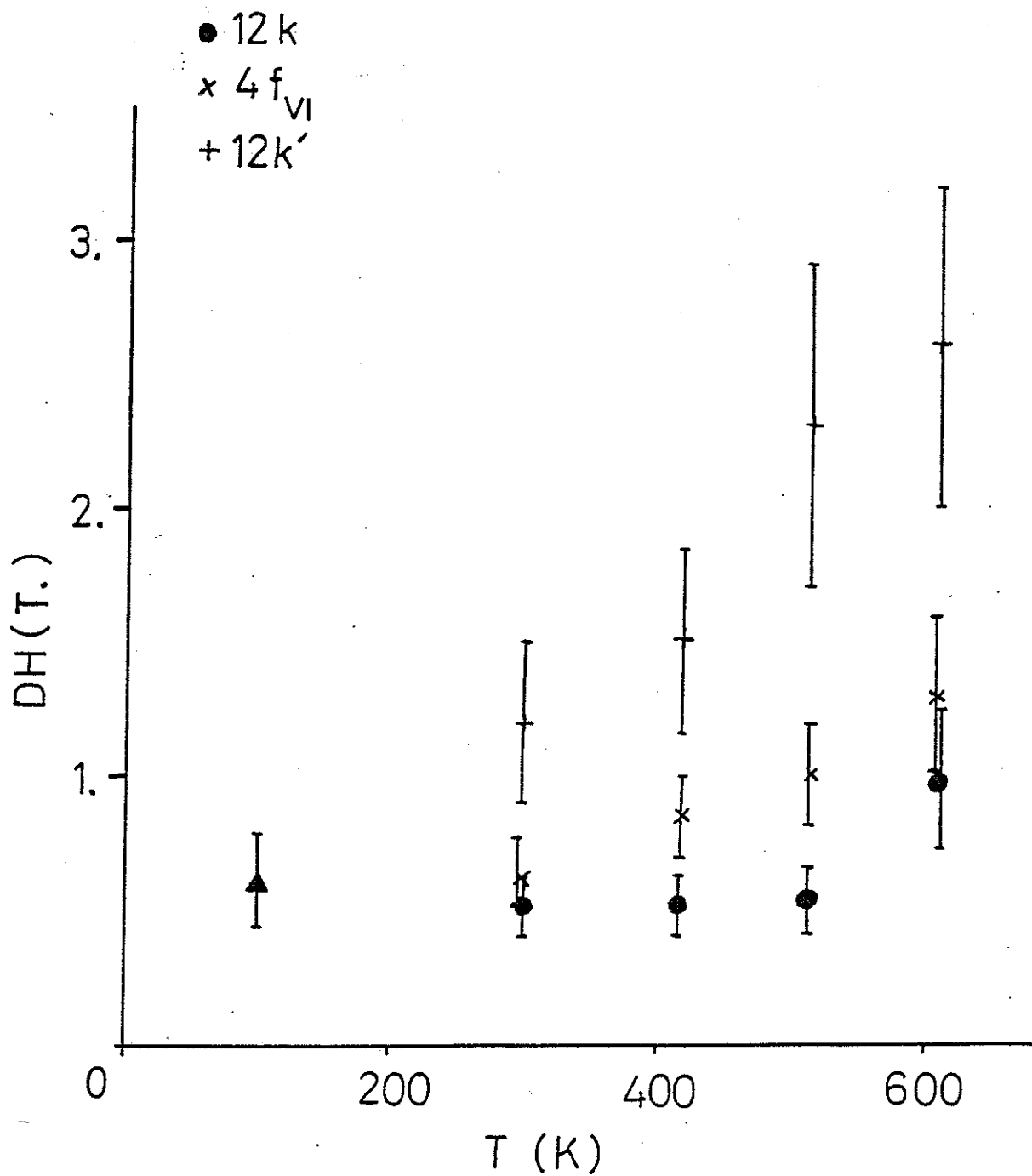


Fig. 11.- Distribucions de camps hiperfins en funció de la temperatura per a $\text{LaZnFe}_{11}\text{O}_{19}$.

A la fig. 11 hi han representades les semiamplàries de les distribucions de camps hiperfins en funció de la temperatura. A l'espectre de $T = 100 \text{ K}$ només hem introduït distribució de camps en el sextet més intens, produït majoritàriament per Fe en la posició cristal·logràfica 12k.

Cal notar que la distribució que correspon a Fe(12k') (o sigui, Fe en posició 12k amb interaccions orientadores més febles) és més ample i creix més ràpidament amb la temperatura que la resta.

Això ho interpretem com produït tant per l'interacció orientadora menor, com per la diversitat d'entorns que poden veure (discussió corresponent en l'apartat del model de canting, dins d'aquest mateix capítol).

La distribució de camps dels Fe(12k) resulta ser molt menor i més invariable, mentres que els

$Fe(4f_{VI})$ veuen, comparativament, donada la distància a la que es troben els $4f_{IV}$, una distribució considerable.

L'origen de la distribució dels $Fe(4f_{VI})$ és multiple. Per un costat, els diferents entorns $12k$ i $12k'$ que pot veure. Per altre, la possibilitat de tenir algun $4e$ ocupat amb Zn. Finalment, els $Fe(2a)$ han de resultar fortament afectats per la substitució d'un nombre elevat de $Fe(4f_{IV})$ per Zn, i el subespectre que correspondria a $Fe(2a)$ és superposat amb el dels $Fe(4f_{VI})$.

Segons la distribució catiònica que hem trobat, la probabilitat de que un $Fe(4f_{VI})$ arribi a veure més d'un veí $4e$ (bipiràmide) ocupat amb Zn és realment molt baixa, segons els càlculs realitzats suposant una distribució a l'atzar (probabilitat binomial). Per això, i per la força de les interaccions $Fe(12k) - Fe(4f_{VI})$, no s'arriba a veure el subespectre dels $Fe(4f_{VI})$ trencat en dos, com passa en el

cas dels Fe(12k). De forma equivalent, el grau de frustració és més elevat en els 12k, i, per aquesta raó, l'alteració de les interaccions magnètiques porta fàcilment a efectes de més envergadura.

3.3.- Mesures magnètiques

Tot i havent-se realitzat, abans del nostre estudi de la distribució catiònica, mesures previes de magnetització en funció del camp aplicat (8), ens ha semblat oportú realitzar una nova anàlisi amb l'ajut de tècniques més perfeccionades que les utilitzades previament.

Les mesures de magnetització en funció del camp han estat enregistrades en el Servei Nacional dels Camps Intensos de Grenoble, pel mètode d'extracció axial en camps descendents. El camp màxim utilitzat és 150 KOe (multipliqueu per $4\pi \cdot 10^{-3}$ per passar a A/m). Un criostat ha permès obtenir temperatures entre 4.2 K i l'ambient.

Les corbes de magnetització en funció del camp per a les temperatures 4.2, 67, 150, 220 i 295 K es troben representades a la fig. 12.

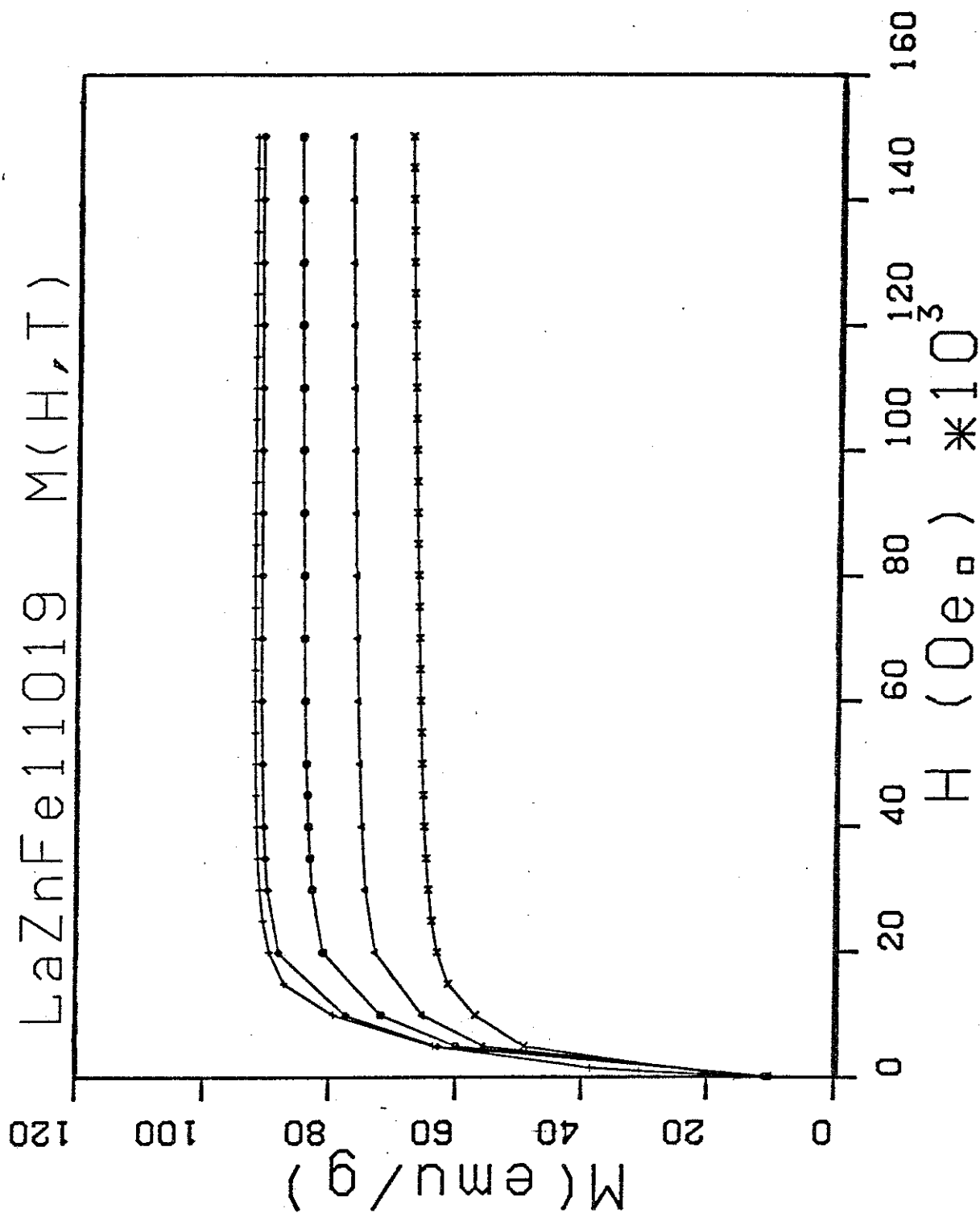


Fig. 12.- Corbes isoterms de magnetització en funció del camp per a LaZnFe₁₁O₁₉.

Totes les corbes mostren l'existència, en la part d'alt camp, d'una susceptibilitat sobreposada.

Hem realitzat un anàlisi de les corbes de magnetització amb la llei d'aproximació a la saturació apropiada per un compost uniaxial : (18)

$$M(H) = X \cdot H + M_s \left(1 - B/H^2 - C/H^3 \right),$$

On:

$$B = H_a^2/15 \cdot \left(1 + 16/7 (K2/K1) + 32/21 (K2/K1)^2 \right),$$

$$C = 2 H_a^3/105 \cdot \left(1 + 16/3 (K2/K1) + 64/11 (K2/K1)^2 + 1024/429 (K2/K1)^3 \right),$$

$$H_a = 2 \cdot K1/M_s$$

I on K1 i K2 corresponen a les constants d'anisotropia segons l'expressió de l'energia magneto-cristal·lina:

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

éssent θ l'angle que forma la magnetització amb l'eix c.

La llei d'aproximació a la saturació és vàlida per $H > H_a$, fins a ordre $(1/H^5)$ (19).

Hem utilitzat una regressió líniaal per ajustar els coeficients X , M_s i B , segons és descrit en l'anex corresponent d'aquesta memòria. Hem realitzat regressions amb $C = 0$, prenent camps mínims del ordre de $2 \times H_a$, i, per comparació, hem realitzat també, prenent camps mínims de l'ordre de $1.2 H_a$, les regressions corresponents a imposar el valor de C sobre el valor ajustat de B , en la hipòtesi $K_2 \ll K_1$, condició que es compleix a l'estructura M amb Ba ($BaFe_{12}O_{19}$) o Sr ($SrFe_{12}O_{19}$) (20).

Els resultats obtinguts són concordants entre sí, i, alhora, propers als resultats obtinguts amb mètodes gràfics d'anàlisi: La magnetització a satura-

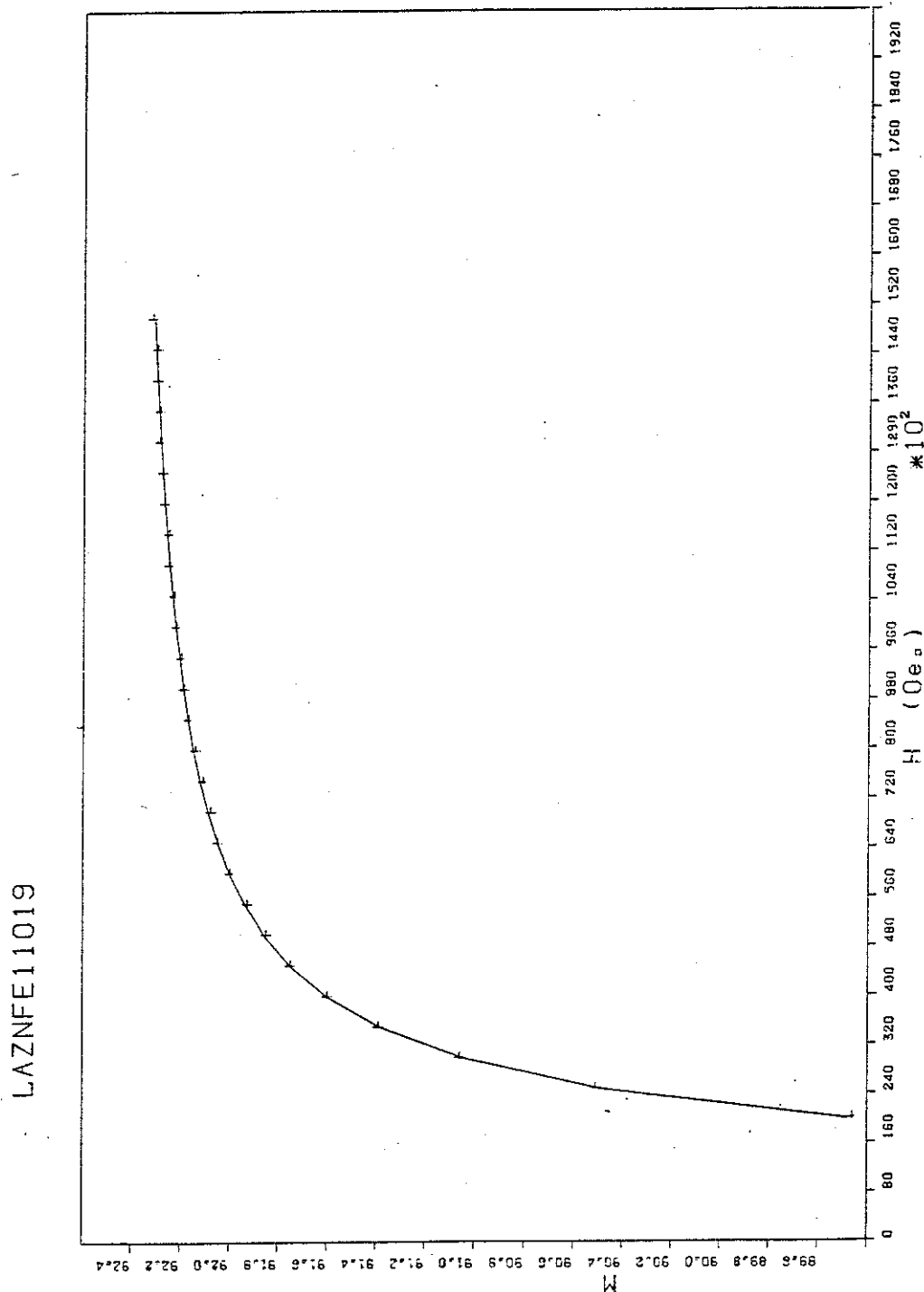


Fig. 12 bis.- Ajust de la corba de magnetització de $\text{LaZnFe}_{11}\text{O}_{19}$ a $T = 4.2$ K amb la llei d'aproximació a la saturació (M en emu/g)

ció és notablement igual, mentres que el valor deduït del camp d'anisotropia i la susceptibilitat presenten petites diferències.

Com sigui que els resultats obtinguts amb la regressió consideren tots els efectes sobre la corba per tots els valors útils del camp, aquest mètode és millor que el gràfic, que menysprea l'efecte de l'anisotropia sobre la part d'alt camp de les corbes, per a poder determinar la susceptibilitat (21).

La taula 7 mostra els valors de la magnetització a saturació M_s , camp d'anisotropia H_a i susceptibilitat X obtinguts amb la regressió.

Hem intentat aplicar el mètode SPD, de detecció del punt singular, numèric (vegeu l'anex corresponent), per a verificar els valors del camp d'anisotropia deduïts de la llei d'aproximació a la saturació per a mostra policristalina que hem utilitzat.

Taula 7.- Resultats de la regressió linial sobre les corbes de magnetització, amb l'hipòtesi $K_2 \ll K_1$.

T (K)	M_s (emu/g)	χ (10^{-6} emu/g)	H_a (KOe)	K_1 (10^6 erg/cc)
4.2	94.4	1.	12.4	3.0
67.	93.3	2.	13.2	3.3
150	85.6	11.	13.3	3.0
220	76.8	16.	13.4	2.7
295	66.3	21.	13.0	2.3

(1 A/m = $4\pi \cdot 10^{-3}$ Oe)

(1 emu/g de magnetització = $4\pi \cdot 10^{-7}$ unitats ($\text{wb} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$) ($= \mu_0 M$ (SI/massa);
 en el Sistema Internacional)

El baix valor del camp d'anisotropia, comparat amb altres situacions que hem analitzat, així com la densitat dels valors mesurats, fan que no s'obtinguin resultats precisos en aquest cas. L'acotació obtinguda, a 4.2 K, indica que el camp d'anisotropia es troba entre 10 i 15 K_{Ce}, apreciació d'acord amb la determinació amb la llei d'aproximació a la saturació.

Finalment, hem mesurat la temperatura de transició de $\text{LaZnFe}_{11}\text{O}_{19}$. El mètode utilitzat és el d'enregistrar la variació de la magnetització en funció de la temperatura, per un camp constant.

Això ho hem fet amb una balança de Faraday, equipada amb un forn cilíndric vertical. El resultat obtingut és $T_c = 690 (5) \text{ K}$.

3.3.1.- Resum dels resultats

Els resultats més importants obtinguts amb l'anàlisi que hem fet els podem resumir com:

A - L'existència d'una susceptibilitat sobreposada que augmenta al pujar la temperatura.

B - Un valor baix de la magnetització de saturació: a $T = 0$, obtenim $M_0 = 19.0(1)$ magnetons de Bohr per fórmula unitat.

C - Un valor relativament baix de l'anisotropia magnètica: a baixa temperatura, trobem $K1 = 704 \cdot 10^6$ erg per fórmula unitat, comparat amb $K1 = 922 \cdot 10^6$ erg per fórmula unitat per a $BaFe_{12}O_{19}$ (20).

D - La temperatura de transició és $T_c = 690(5)$ K.

3.3.2.- Discussió

A - Magnetització a saturació

De la comparació del valor mesurat de la magnetització de saturació (19 magnetons de Bohr per fórmula unitat), i del valor calculat tenint en compte la distribució catiònica trobada i l'ordenament colinial segons Gorter (24 magnetons de Bohr per fórmula unitat), además de per l'existència d'una susceptibilitat sobreposada, s'en dedueix l'existència a $\text{LaZnFe}_{11}\text{O}_{19}$ d'alguna forma de canting dels spins.

Les mesures d'espectroscòpia Mössbauer ens diuen que els spins dels llocs 12k en resulten fortament afectats per la substitució amb Zn. Això és d'acord amb les magnituds de les interaccions d'intercanvi entre els Fe en els diferents llocs de l'estructura.

Per altre banda, del coneixement de la distribució catiònica s'en dedueix que els spins afectats pel canting poden ésser els dels llocs 12k, 2a i $4f_{vi}$.

Donades les interaccions d'intercanvi que actuen sobre els Fe^{3+} en els llocs $4f_{vi}$, és difícil que un fenomen de canting en aquesta subxarxa sigui important. La distribució catiònica ens diu que la substitució de la subxarxa veïna 4e es baixa, i, per tant, en cas d'existir un canting sobre aquesta subxarxa, ha d'ésser poc important.

Així doncs, d'aquesta part s'en dedueix que, de cara a explicar les propietats magnètiques, cal considerar models de canting que impliquin principalment les subxarxes 12k i 2a.

La construcció d'un model microscòpic de canting és abordada en el següent apartat.

B - Anisotropia magnetocristalina

Donat que a $\text{LaZnFe}_{11}\text{O}_{19}$ tots els cations magnètics son Fe^{3+} , l'origen principal de l'anisotropia magnètica de l'estructura cal cercar-la entre :

1-Anisotropia d'interacció dipolar

2-Anisotropia dels ions

On no considerem l'efecte d'una interacció d'intercanvi antisimètrica com a causa principal.

La part deguda a 1 està fonamentada en l'interacció dipolar clàssica entre moments magnètics (22). Hem realitzat anteriorment, en l'estudi per a $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, la suma sobre la xarxa per calcular aquesta contribució a l'estructura M.

Amb el resultat anterior i la distribució catiònica, és possible calcular la contribució dipolar a la constant d'anisotropia K_1 per a $\text{LaZnFe}_{11}\text{O}_{19}$.

Cal tenir present que, segons les mesures magnètiques, la configuració dels spins ha d'ésser no colinial. Hem considerat que l'ordenació magnètica real és una configuració de canting localitzat, i hem prèss per a realitzar el càlcul els valors dels cosinus de canting promig que trobem amb el model exposat a l'apartat següent, .77 pels 12k i .94 pels 2a, considerant colinials la resta dels spins.

Amb aquesta hipòtesi, hem trobat que la contribució dipolar a l'anisotropia per $\text{LaZnFe}_{11}\text{O}_{19}$ és:

$$\begin{aligned} K_1^{(\text{dip})}(\text{LaZnFe}_{11}\text{O}_{19}) &= 3.9 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3 \\ &= 830 \cdot 10^6 \text{ erg/F.u.} \end{aligned}$$

mentres que el valor mesurat és $3.2 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$ a $T=0\text{K}$.

Així, a l'igual que a $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, ens resulta que la contribució dels ions a l'anisotropia ha d'ésser planar i, relativament, reduïda.

3.4.- Canting dels spins a $\text{LaZnFe}_{11}\text{O}_{19}$

A.- Introducció

Poc després de les síntesis de ferrites i l'explicació dels moments magnètics en termes del model de ferrimagnetisme de dues subxarxes de Néel (23), es va trobar que, en general, el valor del moment magnètic de ferrites amb substitucions diamagnètiques presenta discrepàncies considerables respecte al moment magnètic previst pels models de Néel col·lineals.

Historicament, s'han seguit tres tipus d'aproximacions en l'esforç per explicar aquestes discrepàncies:

1.- Una aproximació de lligam d'intercanvi, on el nombre de veïns magnètics més propers determina si un cert ió s'ordena magnèticament i contribueix o no a la magnetització (24).

2.- Una aproximació de canting uniforme (Yafet-Kittel), en la que una subxarxa es divideix en dues, cadescuna cantejada, oposada a l'altre amb cert angle uniforme respecte a la magnetització promig (25).

3.- Una aproximació de canting localitzat, en la que els moments magnètics estan cantejats a diferents angles, depenents de l'entorn magnètic concret (26).

De l'aproximació 1, s'en segueix l'existència de centres no ordenats magnèticament (paramagnets), o, en altres versions, de clusters superparamagnètics, que no han estat observats. Per altre costat, ignora el paper de les interaccions intra-subxarxa, i, per tant, no pot justificar l'existència d'ordenaments no colinials. Ara bé, hi ha evidència a favor de l'existència d'alguna forma d'ordenaments no colinials, a partir de mesures de difracció de neutrons, d'espec-

troscòpia Mössbauer i de propietats magnètiques macroscòpiques (27).

L'aproximació 2 (model de Yafet-Kittel) presenta el greu inconvenient d'exigir simetria de translació entre els diferents cations d'una subxarxa, mentres que, en realitat, les substitucions es realitzen gairebé sempre a l'atzar dins d'una mateixa subxarxa. Tot i això, aquest model ha estat utilitzat durant anys amb un cert èxit per a explicar les propietats magnètiques d'un bon nombre de compostos, amb molt bons resultats des del punt de vista qualitatiu.

Respecte a l'aproximació 3, hi ha hagut diversos intents de donar-li una formulació matemàtica apropiada.

Rosencwaig (26) ha donat una formulació consistent en suposar que, localment, es donen les equacions que porten a un canting del tipus de Yafet-

Kittel, però, mentres que cada catió magnètic veu la resta de moments com a promig per a cada subxarxa, per altre costat veurà cert nombre de llocs veïns contenint cations no magnètics. Llavors, aplicant les equacions de Yafet -Kittel es poden calcular els angles de canting locals, i amb una estadística sobre els entorns possibles es pot calcular un cosinus promig de canting.

Després s'ha extès aquest procediment, utilitzant l'angle promig de canting en un procés iteratiu fins a obtenir autoconsistència (28). En tot cas, aquesta aproximació no es troba lliure de possibles crítiques, com comentem a la discussió posterior als resultats obtinguts pel nostre model per a $\text{LaZnFe}_{11}^{\text{O}}_{19}$.

B - Aplicació a LaZnFe₁₁O₁₉

A la ferrita hexagonal LaZnFe₁₁O₁₉, d'estructura M, la magnetització a saturació a baixa temperatura (19 magnetons de Bohr per fórmula unitat) és inferior a la que hi hauria segons la distribució catiónica deduïda de les mesures d'espectroscòpia Mössbauer i l'estructura ferrimagnètica segons Gorter (24 magnetons de Bohr per fórmula unitat).

A baixa temperatura s'observa, ademés, una susceptibilitat magnètica sobreposada .

Això s'interpreta com que alguns moments magnètics atòmics (spins dels Fe³⁺) han d'estar orientats formant cert angle respecte l'eix c.

L'evolució amb la temperatura dels camps magnètics hiperfins que experimenten els Fe de cada lloc, obtinguda amb l'espectroscòpia Mössbauer, mostra un

afebliment del camp hiperfí per a alguns Fe en lloc cristal·logràfic 12k, els Fe(12k'), además d'un aixamplament d'algunes línies d'absorció, en especial notable pels Fe(12k) en general.

Aquests fets ens orienten fortament^{en} la recerca d'un model per a explicar les propietats de l'òxid $\text{LaZnFe}_{11}\text{O}_{19}$, com ja hem comentat.

En primer lloc, tindriem que considerar un model de canting localitzat en que els Fe(12k) estiguessin cantejats un angle promig $\bar{\theta}_{12k}$ (recordem que la subxarxa 12k és on més "frustració" hi ha). Donat un Fe(12k), aquest veuria 4 veïns Fe(12k), amb un angle promig $\bar{\theta}_{12k}$, mentres que el nostre Fe central estaria amb un angle θ_n (fig. 13). Alhora, veuria n veïns tetràedres substituïts per diamagnet (Zn), 3-n veïns tetràedres $4f_{iv}$ amb Fe, un veí Fe(2a), que indubtablement estaria fortament afectat per la substitució amb Zn en els tetràedres que li son veïns, i els Fe($4f_{vi}$) i Fe(4e), sense contar la substitució amb Zn en el lloc

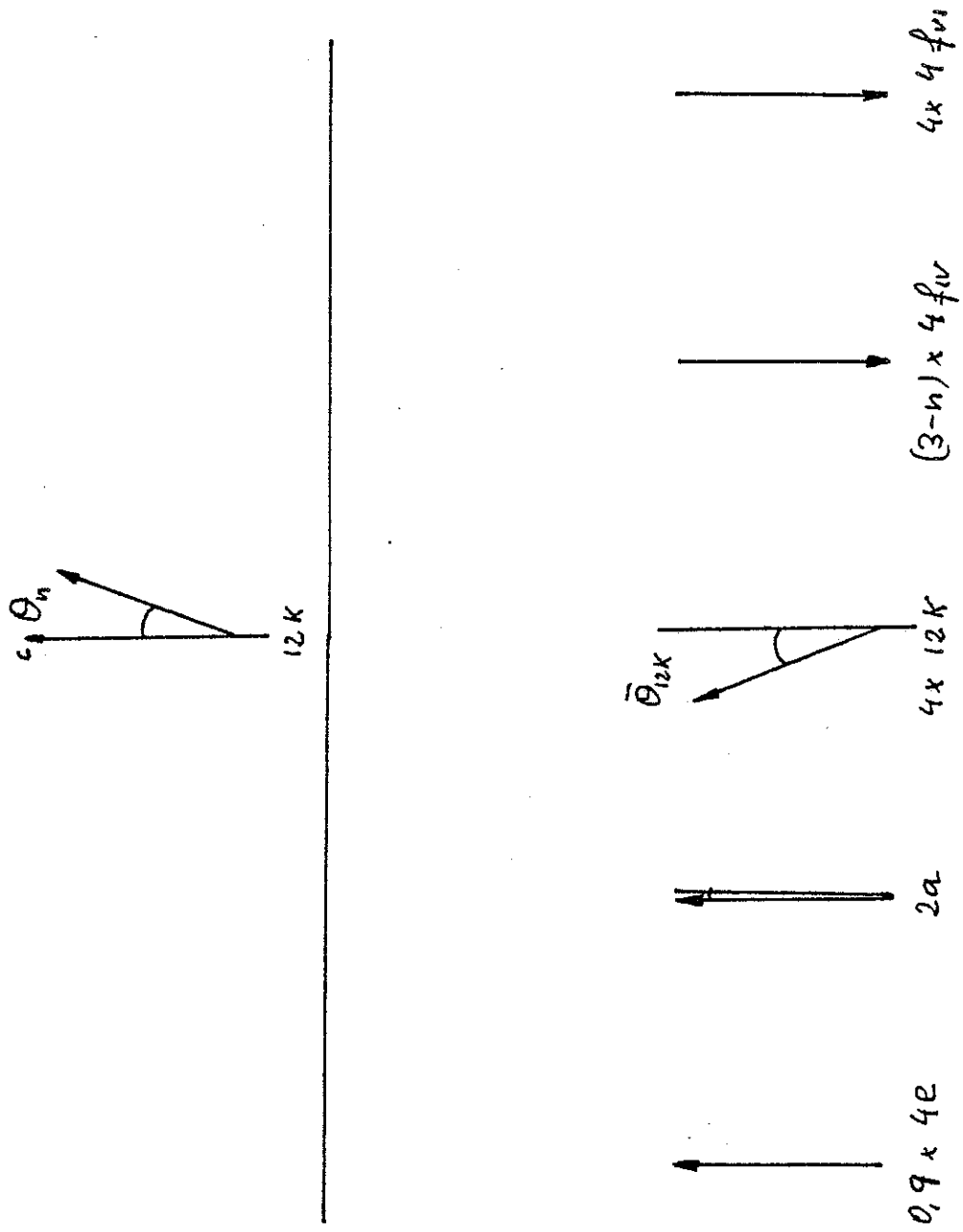


Fig. 13.- Esquema de les interaccions vistes per un Fe(12k).

bipiramidal (4e).

Menysprearem l'efecte de la substitució de la bipiràmide en el nostre cas per dues raons:

a) La substitució és baixa (10 % de Zn), el que fa que sigui molt poc probable que cap Fe vegi dues bipiràmides veïnes properes substituïdes.

b) L'interacció bipiràmide-12k és relativament feble, i s'oposa a l'orientació dels spins segons el model de Gorter. Ademés, en l'aproximació de veïns més propers, no interactua directament amb altres Fe(4e), i només interactua fortament amb els Fe(4f_{VI}). Aquests Fe(4f_{VI}) interactuen també fortament amb els Fe(12k), que tendeixen a orientar-los (interacció positiva).

Per tant, l'únic efecte que es podria produir de forma accentuada dins del bloc R, inclúit a l'estructura M, que és el canting dels Fe(4f_{VI}) resta bloquejat a causa de que l'única interacció contraria

a l'ordenament colinial (que és amb si mateixos) no és gaire important, segons el càlcul que hem fet d'afinament de les interaccions d'intercanvi entre Fe a $8aFe_{12}O_{19}$ (veure capítol anterior) i a la distribució catiònica.

Abans d'escriure l'energia d'interacció i minimitzar per trobar els angles de canting per cada entorn (promig) possible, cal adonar-se que els Fe(12k) i els Fe(2a) estan correlacionats entre sí:

En efecte, un Fe(2a) veu com a veïns més propers sis llocs tetraèdrics i sis octaèdrics 12k.

Si aquest Fe(2a) veu n llocs tetraèdrics substituïts amb diamagnets, resulta que els Fe(12k) veïns del Fe(2a) que estem considerant, també els veuen. I això és una característica especial d'aquesta estructura: Els sis Fe(12k) primers veïns d'aquest Fe(2a) només veuen, entre tots ells, tots els tetràedres $4f_{IV}$

que son vistos des del Bloc 2a (fig. 14).

Notem que, tot i que aquesta part de l'estructura no és més que una visió segons (111) de l'estructura espinel·la, en aquesta darrera no es verifica aquest agrupament diguem-n'hi a "clusters" al voltant del Fe(2a), degut a que l'estructura espinel·la segueix segons l'eix c. A l'hexaferrita amb estructura M, la part de l'estructura espinel·la queda separada a capes pels blocs R.

Aquesta simplificació respecte a l'estructura espinel·la ens permet fer un tractament microscòpic més detallat que el que és pot fer en les espinel·les substituïdes.

Així doncs, construïm les equacions de la següent forma:

Considerem un Fe(2a), que veu n veïns $4f_{iv}$ ocu-

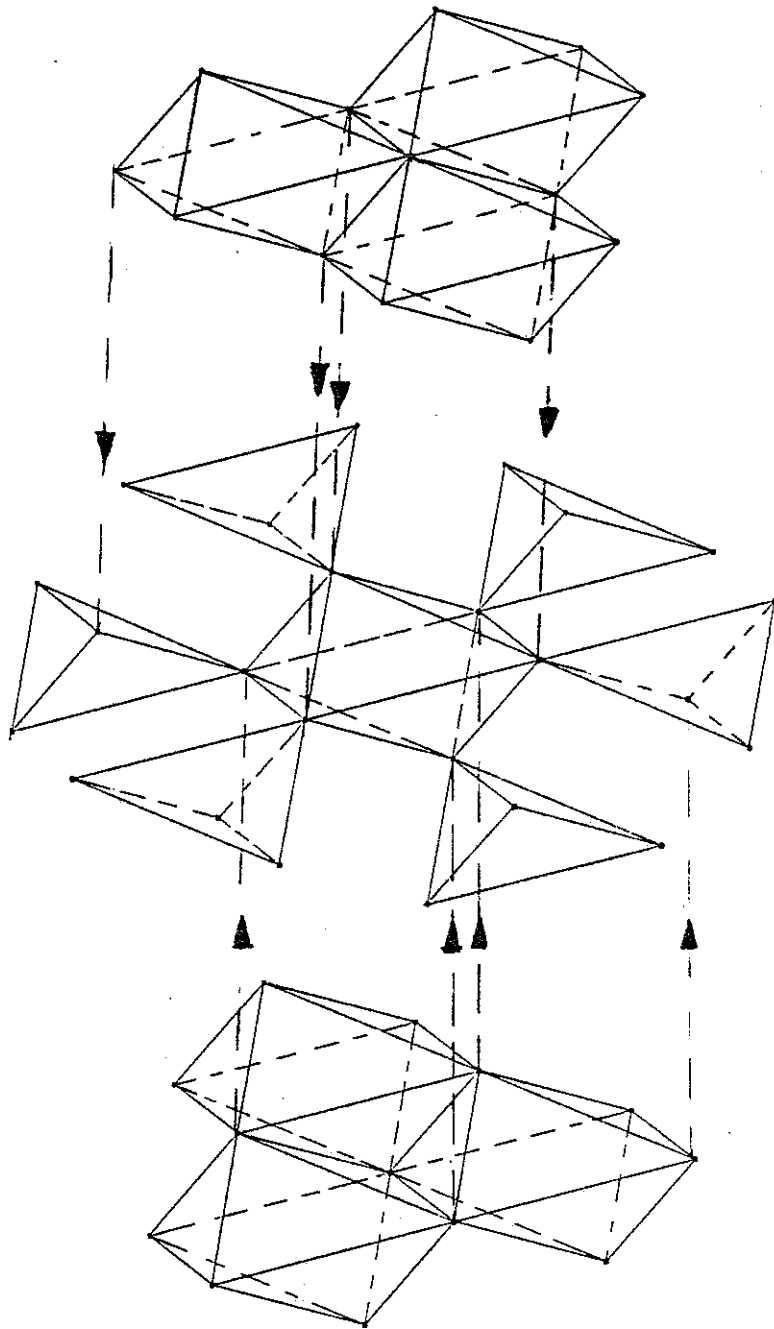


Fig. 14 .- Disposició dels octàedres 12k (capes superior i inferior) al voltant d' un octàedre 2a i sis tetràedres $4f_{IV}$ (capa central), a l' estructura M (Les fletxes indiquen el desplaçament que cal donar a la gràfica per refer l'estructura real).

pats amb Zn. Llavors, aquest Fe(2a) veurà cert nombre n_1 de Fe(12k) que veuran cap $4f_{IV}$ ocupat amb Zn, n_2 de Fe(12k') que veuran un $4f_{IV}$ ocupat amb Zn, n_3 de Fe(12k'') que veuran dos $4f_{IV}$ ocupats amb Zn, i n_4 de Fe(12k''') que veuran tres $4f_{IV}$ (tots) ocupats amb Zn. Naturalment, el nombre total de Fe(12k) que veu el Fe(2a) com veïns més propers és 6, o sigui, que: $n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 6$.

En la hipòtesi de distribució del Zn a l'atzar dins de la posició $4f_{IV}$, podem calcular les probabilitats relatives de donar-se els casos n_1 (p_1), n_2 ... n_4 (p_4). A la taula 8 es troba el glossari de configuracions microscòpiques que poden produir-se, des del punt de vista del Fe(2a), juntament amb les probabilitats calculades a partir de la distribució catiònica i la hipòtesi de repartiment a l'atzar del Zn dins dels llocs $4f_{IV}$.

Taula 8 .- Configuracions de veïns $4f_{IV}$ i $12k$ que pot veure un $Fe(2a)$. P designa la probabilitat de tenir N $Fe(4f_{IV})$, Q és la probabilitat de cada configuració microscòpica (ambdues calculades en la hipòtesi de distribució de Zn a l'atzar dins de $4f_{IV}$, i prenent la distribució catiònica obtinguda amb l'espectroscòpia Mössbauer).

N ($Fe(4f_{IV})$)	P	Configuració	Q
6	.0277	6 X $12k$	1
5	.1359	3 X $12k + 3$ X $12k'$	1
		2X $12k + 2$ X $12k' + 2$ X $12k''$	2/5
4	.2779	1x $12k + 4$ x $12k' + 1$ x $12k''$	2/5
		6 x $12k'$	1/5
		12k+2x $12k' + 2$ x $12k'' + 12k'''$	3/10
3	.3032	4 x $12k' + 2$ x $12k''$	6/10
		3 x $12k' + 3$ x $12k''$	1/10

Taula 8 .- Continuació

N (Fe(4f _{iv}))	P	Configuració	Q
		1x12k' + 4x12k'' + 1x12k'''	2/5
2	.1861	2x12k' + 2x12k'' + 2x12k'''	2/5
		6 x 12k''	1/5
1	.0609	3 x 12k'' + 3 x 12k'''	1
0	.0083	6 x 12k'''	1

Suposant que el moment magnètic del Fe(2a) fa un angle γ_n respecte de l'eix c, i que els Fe(12k)ⁱ fan un angle θ_i , respectivament, l'energia d'interacció del spin del Fe(2a) es pot escriure com:

$$E_n^a = - 2 J_{15} \text{ s.s } [\cos(\gamma_n + \theta_1) \cdot n1 \cdot p1 + \cos(\gamma_n + \theta_2) \cdot n2 \cdot p2 + \cos(\gamma_n + \theta_3) \cdot n3 \cdot p3 + \cos(\gamma_n + \theta_4) \cdot n4 \cdot p4] - 2 J_{13} \text{ s.s } (6-n) \cos(\gamma_n),$$

per $n = 0 \dots 6$, i on:

J_{15} = interacció d'intercanvi Fe(2a) - Fe(12k)

J_{13} = interacció d'intercanvi Fe(2a) - Fe(4f_{IV})

Per altre banda, per a un Fe(12k)_i, que vegi i-1 veïns 4f_{IV} ocupats amb Zn, el seu moment magnètic formarà un angle θ_i respecte de l'eix c. Aquest Fe(12k)_i veurà un veí més proper 2a, que tindrà un spin formant un angle $\bar{\gamma}$ respecte de l'eix c. Aquest angle l'hem de prendre com el promig dels angles solució de la minimització per E_{i-1}^a . El nostre Fe(12k)_i

veurà també, com a veïns més propers, 4 Fe(12k),
que prendrem com promig dels Fe(12k)_i, degut a que
no és possible fer l'anàlisi microscòpic anterior,
al continuar l'interacció dins de la capa de Fe(12k)
segons els plans perpendiculars a l'eix c.

Així, l'energia d'interacció del Fe(12k)_i s'
escriu :

$$\begin{aligned} E_i^{12k} = & -2 J_{15} \text{ s.s } \cos(\bar{\varphi} + \theta_i) - \\ & 2 J_{35} \text{ s.s } (3-(i-1)) \cos(\theta_i) - \\ & 2 J_{55} \text{ s.s.} 4 \cos(\bar{\theta} + \theta_i) - \\ & 2 J_{25} \text{ s.s.} (0.9) \cos(\theta_i) - \\ & 2 J_{45} \text{ s.s.} 2 \cos(\theta_i), \end{aligned}$$

$$i = 1 \dots 4$$

on:

J_{55} = interacció d'intercanvi Fe(12k) - Fe(12k)

J_{35} = interacció d'intercanvi Fe(4f_{iv}) - Fe(12k)

J_{25} = interacció d'intercanvi Fe(4e) + Fe(12k)

J_{45} = interacció d'intercanvi Fe(4f_{vi}) - Fe(12k)

I on el factor 0.9 que afecta a l'interacció amb els Fe(4e) és produït per l'ocupació real amb Fe d'aquesta subxarxa. (Vegueu a la fig. 15 l'esquema de les interaccions considerades)

Les equacions per E_i^{12k} i per E_n^a han d'ésser minimitzades alhora, de forma autoconsistent. Nosaltres hem seguit un procés iteratiu, on, per càlcul dels θ_i : primer es suposa $\gamma_n = 0$, a partir dels θ_i es calcula el valor del cosinus promig, $\cos \bar{\theta}$, amb aquest darrer valor es poden calcular els γ_n , d'aquí s'obté el valor del cosinus promig $\cos \bar{\gamma}$, i s'utilitza per tornar a calcular els θ_i , i així succesivament, fins que s'obté una convergència en el sentit de que, al iterar de nou, qualsevol variació dels cosinus dels angles sigui menor que cert valor (10^{-4} en el nostre càlcul). Hom arriba a la convergència en unes 4 o 5 iteracions en general.

Cal notar que, segons aquest model, els Fe(2a)

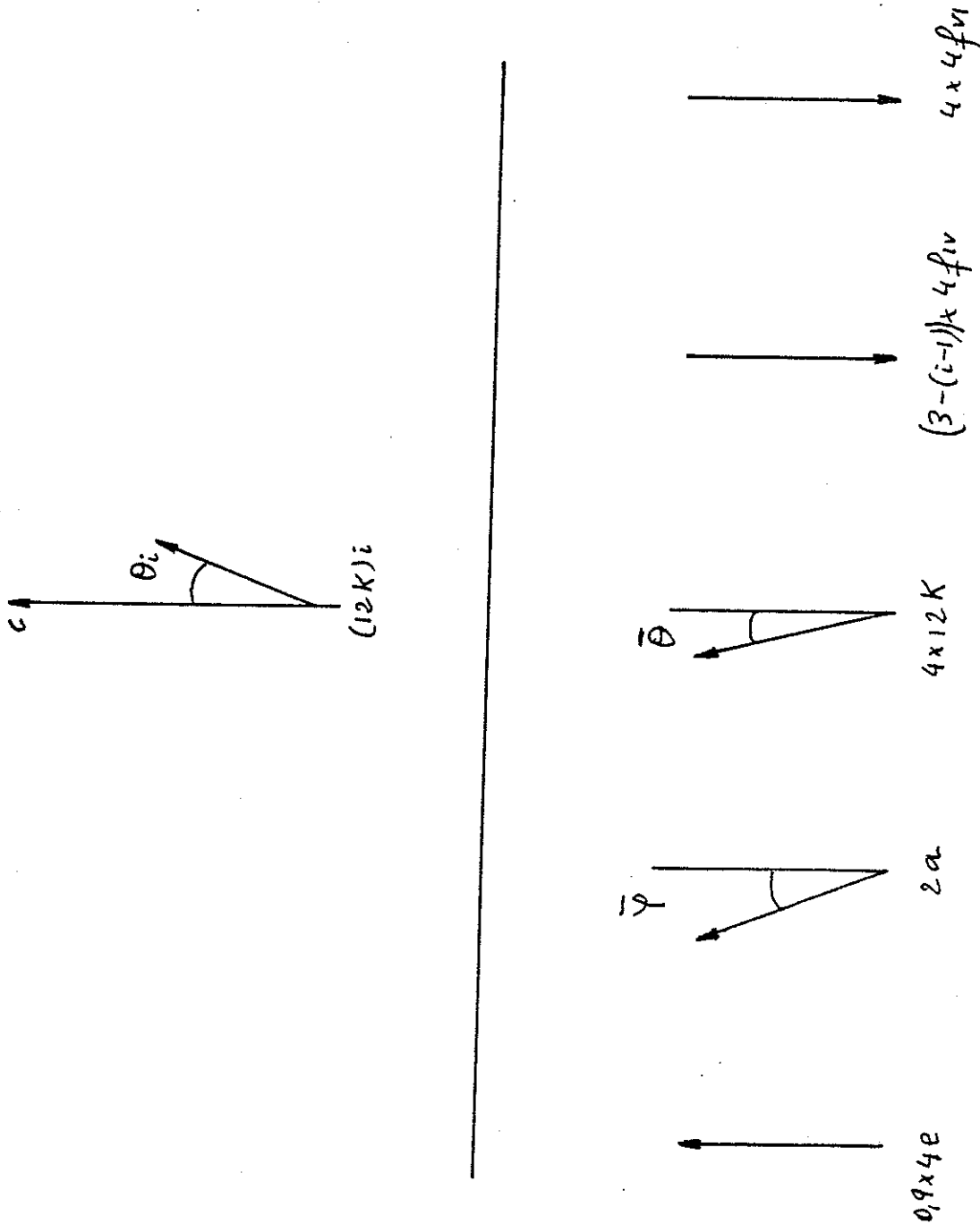


Fig. 15.- Interacciones consideradas en el nostre càlcul.

que vegin tots els llocs $4f_{iv}$ veïns més propers ocupats amb Zn, tindran el seu moment magnètic oposat al dels Fe(12k) veïns, o sigui, experimentaran un "spin-reversal", restant aquest fenomen considerat dins del nostre tractament de forma natural. A partir de la distribució catiònica ens dona, però, que el percentatge de Fe(2a) que arribin a experimentar aquest procés és molt petit, de l'ordre de 1 %.

C - Resultats

Un cop trobats els cosinus de canting promig, $\cos \bar{\theta}$ i $\cos \bar{\gamma}$, podem calcular el moment magnètic a baixa temperatura (0 K). A la figura 16 representem, en funció de l'ocupació del lloc tetraèdric $4f_{IV}$ per Fe, x, el valor del moment magnètic per $\text{LaZnFe}_{11}\text{O}_{19}$ segons el model colinial de Gorter (g), el calculat amb el procés que hem descrit utilitzant les interaccions d'intercanvi obtingudes en un altre capítol d'aquesta memòria pels Fe a $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, i el calculat quan alterem el valor de les interaccions d'intercanvi Fe(12k) - Fe(12k) en $\pm 10\%$. La línia de punts correspon al valor mesurat (apartat anterior d'aquest capítol).

Amb aquest model, notem que un Fe($4f_{VI}$) pot veure diferents Fe(12k), inequivalents des del punt de vista magnètic. Això donaria, de forma natural,

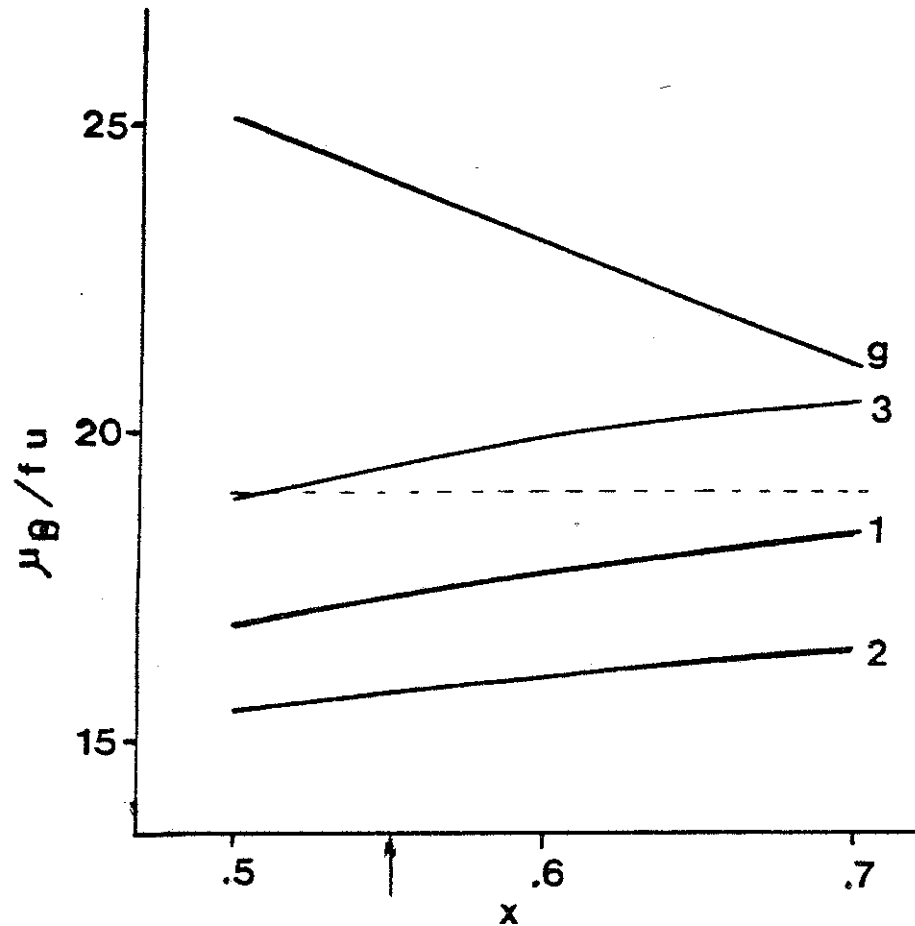


Fig. 15.- Magnetitzacions experimental (---), segons el model de Gorter (g) i segons el model de canting (1, amb les interaccions de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$; 2, augmentant J_{55} en 10 %; 3, disminuint J_{55} de 10%) per a $\text{LaZnFe}_{11}\text{O}_{19}$, en funció de l'ocupació per Fe dels llocs tetraèdrics $4f_{IV}$ (x). LA fletxa indica el valor de x que correspon a la distribució real segons l'espectroscòpia Mössbauer.

una certa distribució de camps hiperfins pels $Fe(4f_{vi})$.

Per altre costat, un $Fe(12k)$ és influït fortament pel nombre de llocs veïns $4f_{iv}$ ocupats amb Zn que veu. Un $Fe(12k)$ pot veure també com a veïns les diferents classes de $Fe(12k)$ i $Fe(2a)$ que hi han, segons les interaccions magnètiques. Això ha de donar una distribució apreciable dels valors del camp magnètic hiperfí pels Fe que estan en els llocs 12k, tal i com s'observa amb l'espectroscòpia Mössbauer.

Ademés, si suposem que el Zn està distribuït a l'atzar en els llocs $4f_{iv}$, podem calcular el percentatge de $Fe(12k)$ que veuran tot Fe en els veïns $4f_{iv}$, un Zn, dos Zn i tres Zn. Això dona, per la distribució catiònica que tenim:

Nombre de Fe veïns	Probabilitat
3	17 %
2	41 %
1	33 %
0	9 %

El marge d'error estimat a partir del de la distribució catiònica és d'un 7 %.

Al comparar aquestes xifres amb les àrees d'absorció dels espectres Mössbauer a temperatures intermitges, pels dos sextets separats que corresponen a Fe(12k), pertocaria, al que hem anomenat "12k" (apartat d'espectroscòpia Mössbauer) els Fe en posició cristal·logràfica 12k que veuen 2 o 3 Fe en els llocs $4f_{IV}$ veïns, i, al que hem anomenat "12k'", els que veuen un Fe o cap en els llocs $4f_{IV}$ veïns més propers.

Aquesta relació no és totalment concordant, però cal tenir present el marge d'incertesa en la distribució catiónica, además del marge en la determinació de la raó d'àrees entre els 12k i 12k', influïda possiblement per la molt diferent amplària de cada sextet.

En tot cas, les dependències en la temperatura dels camps magnètics hiperfins dels diferents Fe(12k) presenten considerables diferències entre elles.

Això ho justifiquem a partir dels entorns molt diferents que es produeixen amb la substitució diamagnètica.

També hem realitzat el càlcul de la susceptibilitat sobreposada, a baixa temperatura, que és on té vigència el model de canting. Per a fer-ho, a les equacions de E_n^a i de E_i^{12k} anteriors cal afegir-hi un terme de la forma $g.s. \beta \cdot H \cdot \cos \gamma_n$ ($\cos \theta_i$), que és l'energia d'interacció amb el camp magnètic un cop la mostra està orientada pel camp exterior. De nou cal minimitzar autoconsistentment, i trobar la magnetització en funció del camp aplicat H . Llavors, hom pot calcular la susceptibilitat com la derivada de la magnetització respecte del camp H .

Si prenem les interaccions d'intercanvi que hem trobat a $BaFe_{12}O_{19}$ (cap. 2), el valor que s'obté per a la susceptibilitat és un ordre de magnitud més gran que el mesurat a baixa temperatura. Això indica

alguna falla , sigui en el model, sigui en els valors reals de les interaccions. En tot cas, càlculs semblants amb aquest no solen donar resultats massa bons (29).

Cal remarcar que la magnetització calculada és també més baixa que la experimental, el que indicaria, igual que el càlcul de la susceptibilitat, una possible sobrevaloració del canting.

Amb les interaccions d'intercanvi de l'estructura M, hem procedit a realitzar el càlcul de la temperatura de transició T_c per a $\text{LaZnFe}_{11}\text{O}_{19}$, plantejant l'equació secular (vegeu el capítol sobre el camp molecular i les interaccions a $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$), en les hipòtesis de que el canting sigui poc efectiu prop de la temperatura de transició, per determinar-la, i suposant que l'influència de la substitució diamagnètica es concreta en debilitar proporcionalment les interaccions de les subxarxes afectades.

Per a la distribució catiònica que tenim, hem obtingut $T_c = 680$ K. La proximitat d'aquest valor amb l'experimental, donades les hipòtesis que hem fet, suggereix que no hi ha cap diferència substancial entre les interaccions d'intercanvi que hem utilitzat i les reals.

D - Discussió

Tot i que el resultat del model de canting que hem plantejat a partir de minimitzar l'energia lliure de forma autoconsistent és realment acceptable, tant des del punt de vista de coherència conceptual com de resultats, ens resta el dubte de si aquest model sobrevalora realment el canting. Tant el valor calculat de la susceptibilitat com el resultat per la magnetització sembla que ens indiquin aquesta sobrevaloració.

Al analitzar el procés seguit, s'arriba a la conclusió de que hi ha un pas en fals, quan s'escriu l'energia:

En efecte, hom suposa que tenim un moment magnètic (spin) que forma un angle θ_i respecte de l'eix c , que veu altres moments que formen un angle promig $\bar{\theta}$, i hom escriu:

$$E = -2 J s.s \cos(\theta_i + \bar{\theta})$$

car la situació de mínima energia correspon, segons la fig. 17 a que els spins es col·loquin oposats en la seva projecció.

Això, que és cert sobre el plànol, deixa d'escriure's així a l'espai, doncs els moments magnètics 2 tendeixen també a separar-se entre sí, donant lloc a una correlació espacial diferent de l'assumida en els models existents (25,26,28).

En realitat, cal considerar la distribució dels moments magnètics a l'espai, i caracteritzar-los per els seus angles polars (θ_i) i azimuthals (ξ_i) (fig. 18).

Per a trobar els angles promig, cal cercar les condicions d'equilibri (energia mínima) per cada entorn possible, en θ_i, ξ_i , trobar-ne els angles particulars: solució i promitjar oportunament.

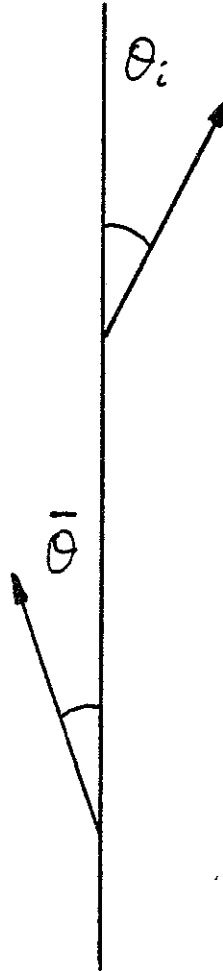


Fig. 17.- Configuració cantejada de mínima energia per a dos spins en el pla (interacció J antiferromagnètica).

Aquest tractament és molt difícil de realitzar en un sentit tencat. De fet, és molt més difícil de realitzar que el càlcul autoconsistent que hem realitzat nosaltres, o d'altres més simplificats, com en el model de Yafet-Kittel. Tot i això, l'importància dels angles azimutals s'està començant a plantejar (30), en el nivell de que poden portar conseqüències a l'hora de determinar els cosinus de canting promig.

Per il·lustrar aquest efecte, anem a estudiar la resolució d'una situació habitual en problemes de canting.

Sigui un compost amb dues subxarxes, a i b, on a la subxarxa a s'ha realitzat una substitució x amb diamagnets. Suposarem que cada catió b veu n llocs a, i m llocs b.

Segons el model de Yafet-Kittel, els cations b estaràn formant amb l'eix d'ordenament ferrimagnètic c un angle $\bar{\theta}_{YK}$ que compleix:

$$\cos \bar{\theta}_{YK} = \frac{n J_{ab} (1-x)}{2 m J_{bb}}$$

On hom suposa que, un catió b1 (el moment d'aquest catió) forma aquest angle $\bar{\theta}_{YK}$ respecte a l'eix c, oposadament als altres b2 veïns seus (fig 19).

Ara bé, si els moments magnètics "b" es troben sobre eixos de simetria, l'angle que han de fer els veïns b2 d'un moment b1, si tots ells son iguals com hom suposa en el model de Yafet-Kittel, serà $\bar{\theta}_{YK}$, però, al trobar el moment local que veu el moment central, del lloc b1, degut a la presència de l'eix de simetria, aquest farà un angle α respecte a l'eix c, menor que $\bar{\theta}_{YK}$.

De fet, aquesta situació ve implícitament donada perquè diferents moments tindran diferents angles azimuthals.

En concret, si l'eix de simetria es d'ordre m (o $(m/2)$), i els veïns es troben colocats de forma

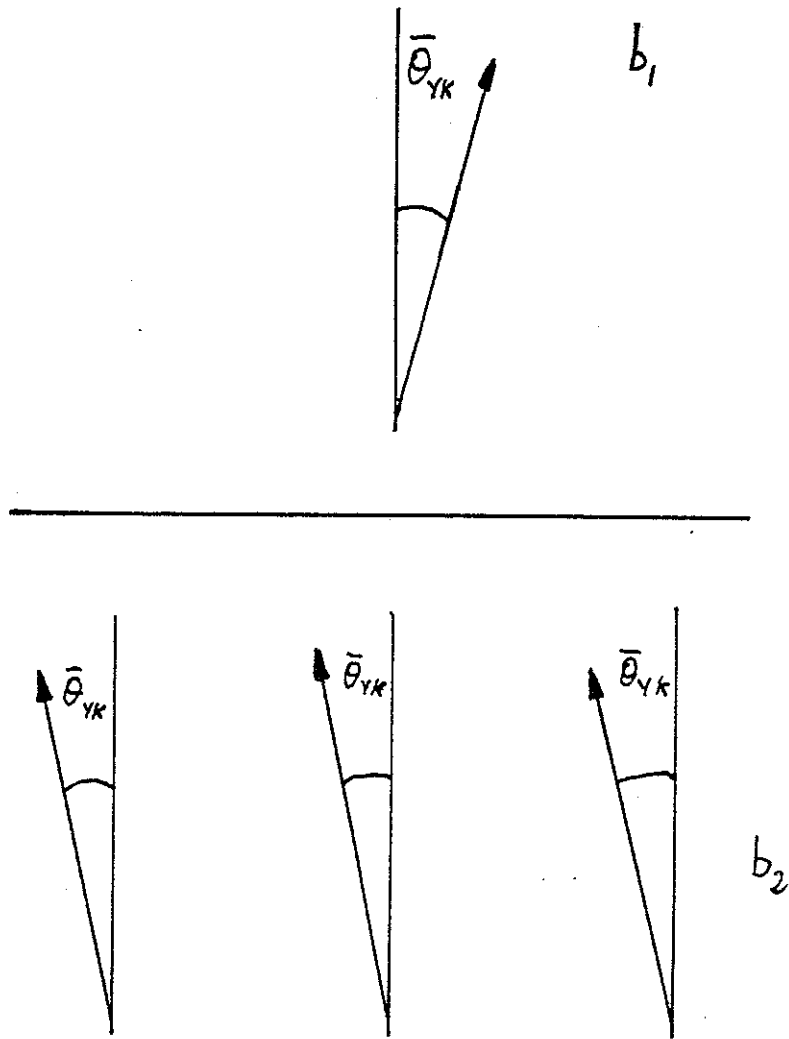


Fig. 19.- Hipòtesi del tractament tipus Yafet-Kittel.

simètrica, el moment resultant serà axial, i, per tant, l'angle del moment central respecte a l'eix serà 0, contra la conclusió de Yafet-Kittel.

Aquest problema, ademés, no resta resolt pels models de canting localitzat, doncs, fins ara, tots suposen que es compleixen condicions semblants a la del model de Yafet-Kittel, en entorns diferents.

Ara bé, aquesta objecció presentada, que semblaria anular les possibilitats d'un canting, ignora que, en realitat, no tots els moments b_1 veuràn m moments b_2 , cadescún formant un angle igual a l'angle promig, llevat del cas que hi hagi ordre químic. Ans el contrari, si hi ha desordre químic, cada moment b_1 veura uns moments b_2 amb angles més petits que el promig, i d'altres amb angles més grans, resultant-ne una suma per l'entorn dirigida segons una direcció que formarà un angle δ respecte a l'eix c .

La font d'error dels models de canting fins ara

utilitzats ha de trobar-se en suposar implícitament

$$\cos \delta = \cos \bar{\theta} = \sum_i P(\theta_i) \cos \theta_i$$

I no poder realitzar aquesta suma com a suma vectorial a l'espai.

En el cas d'un desordre químic, ens trobaríem, excepte si estem davant d'una estructura "singular" que permeti l'existència de centres petits completament aïllats de la resta, amb una estructura desordenada en el pla, però amb una correlació efectiva imposada per les interaccions d'intercanvi entre les projeccions sobre el pla perpendicular a l'eix c. O sigui, les projeccions dels moments magnètics sobre el pla podrien arribar a constituir un vidre de spin a baixa temperatura (31), formant el sistema un semividre de spin.

Al nostre parer, un estudi realista del can-

ting localitzat més enllà del que hem fet nosaltres, o d'altres semblants, en forma autoconsistent, que puguin fer-se, ha de centrar-se en la resolució estadística del semividre de spin.

3.5.- Conclusions

Hem realitzat un estudi complet de la ferrita hexagonal $\text{LaZnFe}_{11}\text{O}_{19}$, amb espectroscòpia Mössbauer i anàlisis de les propietats magnètiques.

Les mesures d'espectroscòpia Mössbauer d'absorció ens donen la distribució del Zn entre els diversos llocs de la xarxa. L'ocupació del lloc 4e (bipiramidal) per Zn és baixa, 10 %, mentre que els tetràedres $4f_{IV}$ en són ocupats fins el 45 %. S'observa també que la probabilitat d'absorció ressonant dels Fe(4e) evoluciona de forma diferent a la resta al variar la temperatura, si bé no hi han variacions sobtades.

Com a conseqüència de l'ocupació dels llocs $4f_{IV}$ amb Zn, part dels Fe(12k) veuen les seves interaccions amb la resta fortament afectades, i en resulta una dependència del camp hiperfí amb la temperatura diferent que pels altres Fe(12k). Així, amb l'espectroscòpia Mössbauer a temperatures intermitges, es veu clarament la separació entre els subespectres que corresponen a

diferents tipus de Fe(12k), segons el seu entorn.

De la distribució catiònica i el model d'ordenament colinial dels spins, s'en dedueix un valor de la magnetització a baixa temperatura de 24 magnetons de Bohr per fórmula unitat, mentres que el valor mesurat experimentalment és de 19 magnetons.

Això, juntament amb l'existència d'una susceptibilitat sobreposada, suggereix l'existència d'un fenomen de canting dels spins.

Hem desenvolupat un model de canting localitzat, amb autoconsistència entre el resultat i les hipòtesis. Al utilitzar els valors de les interaccions d'intercanvi que hem trobat entre els Fe de l'estructura M, el valor previst de la magnetització a saturació és molt proper del mesurat.

Em tot cas, s'observa una certa tendència dels resultats del model en quan a magnetització i suscep-

tibilitat en el sentit de sobrevalorar el canting.

Hem analitzat aquest fenomen, i arribem a la conclusió de que les arrels d'aquest problema es troben a la deficient forma de trobar la resultant local dels efectes dels moments veïns.

Això es comú a tots els models de canting que coneixem que són operatius, i la solució ha de trobar-se en un tractament que tingui present l'efecte de les orientacions dels spins (moments magnètics) a l'espai i no en el pla.

Aquest tractament ha d'acostar-se, segons el nostre parer, a un tractament estadístic de la part de semivídre de spin que correspon a les projeccions dels spins sobre el pla perpendicular a l'eix d'ordenament.

De les mesures magnètiques s'en segueix també un descens considerable de l'anisotropia magnètica, respecte de la de $\text{BaFe}_{12}^{0}_{19}$.

El càlcul de la contribució dipolar a la constant d'anisotropia K_1 , tenint present tant la distribució catiònica com l'existència del canting a les subxarxes 12k i 2a, dóna un valor lleugerament més gran que el mesurat, de forma semblant al que hem trobat per a $\text{BaFe}_{12}^{0}_{19}$. Això fa que calgui cercar, en l'anisotropia dels ions, una contribució planar i un ordre de magnitud més petit que el valor mesurat.

3.6.- Referències

- (1) S. Geller J. Appl. Phys. 37, 1408 (1966)
- (2) G. Albanese, A. Deriu, E. Lucchini, G. Slokar
Appl. Phys. A26, 45 (1981)
O.P. Aleshko-Ozhevskii, I.I. Yamzin Sov. Phys.
JETP 29, 655 (1969)
- (3) M. I. Nantashvili, O.P. Aleshko-Ozhevskii,
I. I. Yamzin Sov. Phys.-Solid State 13, 2137
(1972)
- (4) G. Albanese, M. Carbucicchio, G. Asti
Appl. Phys. 11, 81 (1976)
F. Licci, L. Pareti, S. Rinaldi
J. Appl. Phys. 52, 2526 (1981)
- (5) R. Slowak, C. Voigt, K.A. Hempel, A. Kyprionidis
Appl. Phys. 14, 325 (1977)

- (6) E. W. Gorter proc. IEEE 1048, 255 (1957)
- (7) X. Obradors, D. Samaras, M. Pernet, A. Collomb,
JC Joubert por aparecer en J. Solid State Chem.
- (8) X. Obradors Tesi: Doctoral Universitat de
Barcelona (1982)
- (9) C. Janot "L'effet Mössbauer et ses applications"
Masson ed. (1972)
- (10) E. W. Muller: Mosfum: a new and versatile Möss-
bauer fitting program (Mössbauer effect data
center, 1981)
- (11) Van Wieringen, JG Rensen Z. Angew. Phys.
21, 69 (1967)
- (12) RL Mössbauer Z. Physik 151, 124 (1958)
R.L. Mössbauer Naturwissenschaften 45, 538 (1958)

- (13) E. Kreber, U. Gonser, A. Trautwein, FE. Harris
J. Phys. Chem. Solids 36, 263 (1975)
- (14) X. Obradors, A. Isalgué, M. Pernet, A. Collomb,
J. Tejada, JC Joubert per apareixer
- (15) Yu A. MamaIui, V.P. Romanov, K.M. Matsievskii
Sov. Phys.- Solid State 21 (1), 117 (1979)
- (16) Ch. Sauer, U. Köbler, W. Zinn, H. Stäblein
J. Phys. Chem. Solids 39, 1197 (1978)
- (17) JS Van Wieringen, JG Rensen
Z. Angew. Phys. 21, 69 (1966)
JS. Van Wieringen Philips Tech. Rev. 28,33 (1967)
G. Albanese, M. Carbucicchio, A. Deriu
Phys. Stat. Sol. (a) 23, 351 (1974)
- (18) R. Grössinger Phys. Stat. Sol. (a) 66, 665(1981)
- (19) VS. Giron, R. Pauthemet Conte Rendu Ac. Sciences
943 (1959) (Sceànce 16-Fev-59)

- (20) HBG Casimir, J. Smit, V Enz, JF Fast, HPS Wijn,
EW Gorter, AJW Duyvesteyn, JD Fast, JJ de Jongh
J. de Physique et le Radium 20, 360 (1959)
J. Smit, HPS Wijn "Ferrites" Philips Tech.
Library, Eindhoven (1960)
- (21) A. Isalgué, X. Obradors et al. per publicar
veure també la ref. (18)
- (22) A. Herpin "Theorie du magnetisme" Ed. P. U. F.
(1967)
- (23) L. Néel Ann. Phys. 3, 137 (1948)
- (24) L. Néel C.R. Acad. Sciences Paris 230, 375 (1950)
M. A. Gilleo Phys. Rev. 109, 777 (1958)
- (25) Y. Yafet, C. Kittel Phys. Rev. 87, 290 (1952)
- (26) A. Rosencwaig Canadian J. of Physics 48,
2857 (1970)

- (27) A. H. Morrish
Proc. ICF3 Ferrites, p. 153 (1981)
ed. Watanabe Tokyo
- (28) G. D. White, C. A. Edmonson, R. Goldfarb, C. E. Patton
J. Appl. Phys. 50, 2381 (1979)
- (29) C. E. Patton, Yi-hua Liu
J. Phys. C: Solid State Phys. 16, 5995 (1983)
C. E. Patton, C. A. Edmonson, Y. H. Liu
J. Appl. Phys. 53, 2431 (1981)
- (30) P. A. Dickof, P. J. Schurer, A. H. Morrish
Phys. Rev. B 22, 1115 (1980)
- (31) H. Maletta
J. Mag. Mag. Mat. 24, 179 (1981)
A. Blandin
J. de Physique 39, C6-1499 (1978)
J. Villain
Z. Phys. B 33, 31 (1979)