

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 4.-

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

4.1.- Introducció

En 1974 apareix publicada la primera síntesi d'una ferrita hexagonal constituïda sols pel bloc estructural "R" (1), el qual es un dels blocs de base que intervé en l'estructura de moltes ferrites hexagonals (2). El nou producte, amb una estructura que pot ésser descrita com $R R^X$, té per composició $Ba Ti_2^{4+} Fe_4^{3+} O_{11}$, on el Ti^{4+} es necessari per tal d'aconseguir la neutralitat de càrrega elèctrica.

Després han aparegut refinaments de l'estructura i de la distribució catiónica sobre aquest producte (3). De fet, degut a la presència del Ti^{4+} , aquesta substància té característiques magnètiques singulars, mostrant un comportament del tipus vidre de spin (spin glass) a baixa temperatura (4).

Posteriorment, Cadée et al. (5) identificaren també el compost de la fase R amb Sn^{4+} : $BaSn_2^{4+} Fe_4^{3+} O_{11}$, i s'ha investigat la possibilitat d'aconseguir altres composicions per a l'estructura R (24).

Tot això ens ha mogut a intentar canviar el catió tetraivalent per altres amb radis iònics semblants, amb l'objecte d'alterar-ne les propietats magnètiques.

4.2.- Síntesi de Ba Mn₂ Fe₄ O₁₁

Aquesta ferrita, que té una estructura de tipus R (fig. 1 i taula 1), ha estat sintetitzada sota molt alta pressió. La síntesi a l'aire no es possible, car el Mn⁴⁺ es redueix fàcilment a Mn³⁺ al pujar la temperatura (fig. 2).

Així doncs, s'ha utilitzat un aparell tipus Belt, del Laboratoire de Cristallographie del CNRS de Grenoble, que permet treballar a pressions fins a 80 Kbar, i temperatures fins a 1300 °C.

La mostra va col·locada dins d'un petit receptacle de platí, envoltat dels elements de pirofilita que transmeten la pressió produïda per una premsa especial. Uns elements de molibdeni actuen com calefactores (l'aparell es troba descrit amb detall a les tesis doctorals de J. Chenavas i J. J. Capponi (6)).

Taula 1.- Posicions cristal·logràfiques ocupades a l'estructura R. La nomenclatura de les posicions és la de les Taules Internacionals de Cristal·lografia (Grup E. $P6_3/mmc$)

Àtom	Posició	ions/f.u.	Coordinació (nombre O)
Ba	2c	1	- 12
M1	4e	2	Octaèdrica 6
M2	6g	3	Octaèdrica 6
M3	4f	2x1/2	Bipiramidal 5
O1	4f	2	- -
O2	6h	3	- -
O3	12k	6	- -

M representa els cations de l'estructura (Fe i Mn a $BaMn_2Fe_4O_{11}$).

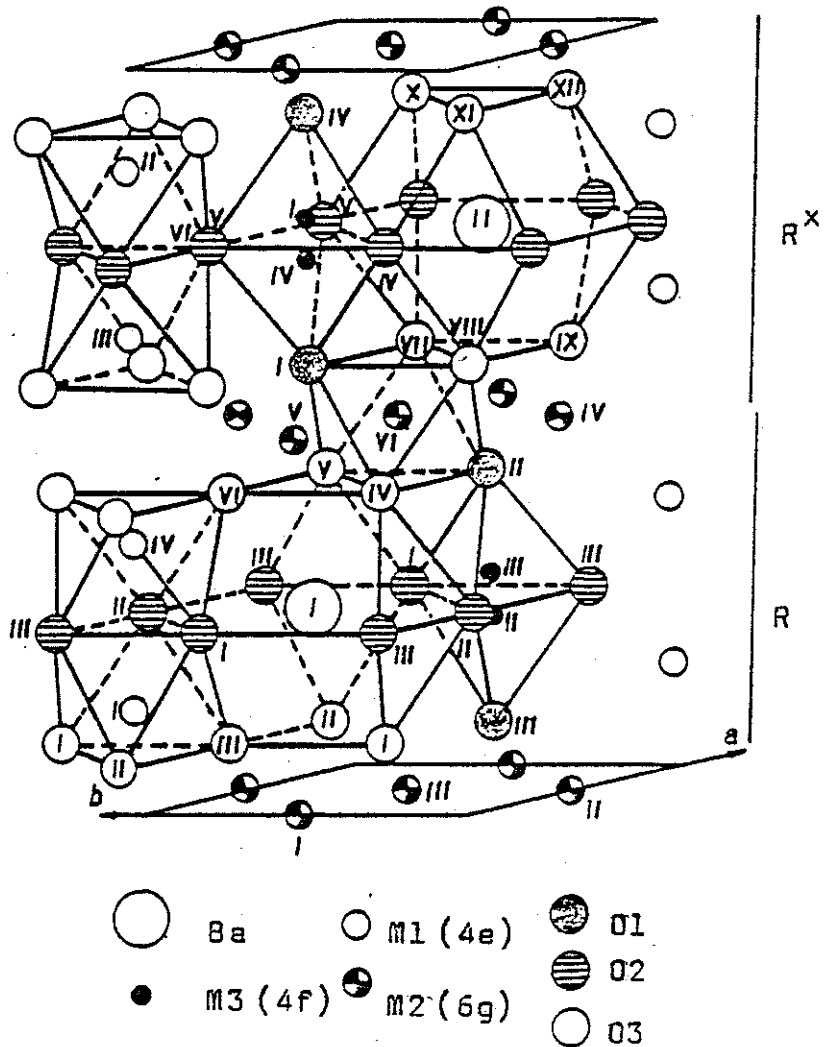


Fig. 1.-

Estructura de les ferrites hexagonals tipus R.

Esta formada per dos blocs R, girat un d'ells 180° (R: R^x) respecte l'altre.

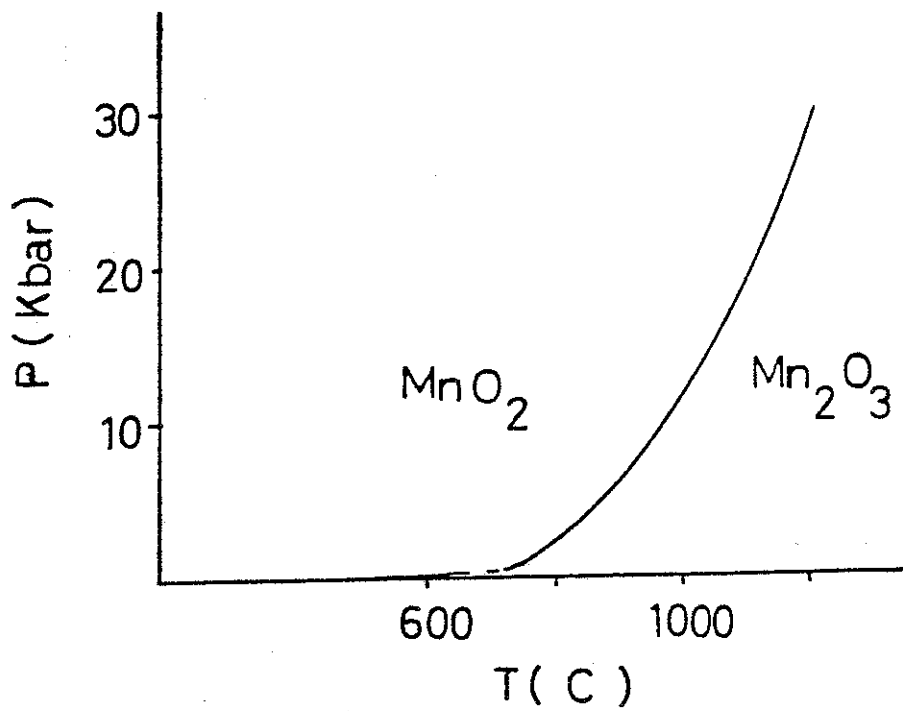


Fig. 2.-

Domini d'estabilitat del catió Mn^{4+} .

Al pujar la temperatura per realitzar una síntesi, cal elevar la pressió d'oxigen per evitar la reducció a Mn^{3+} .

L'alta pressió utilitzada per a les síntesis de materials fa possible (6):

1-Obtenir fases d'alta pressió, no estables en condicions normals, caracteritzades per canvis en els apilaments catiónics o aniònics o en la coordinació dels ions, que van acompanyades d'un augment de la densitat.

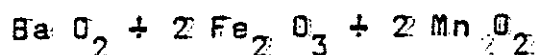
2-Obtenir productes que contenen cations en estats de valència elevats, no obtinguts en altres condicions.

3-L'alta pressió permet estendre el camp de les síntesis hidrotermals clàssiques. L'aigua o altres fundents son utilitzats a vegades com agents mineralitzadors i cristal·litzadors, donat que esdevenen fluids supercrítics, que actuen com a poderosos catalitzadors en la síntesi de monocristalls.

Además, cal contar l'efecte que te l'alta pressió

augmentant la cinètica química.

En el nostre cas, l'aspecte més interessant és el 2, pel que ja hem dit. Hem fet diversos intents i els millors resultats en la síntesi de la ferrita $\text{BaMn}_2\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ han estat obtinguts quan els productes de partida són (23):



(On el Ba O_2 actua com a oxigenant)

I una temperatura de 900°C , amb una hora de procés.

El producte així obtingut és magnètic a la temperatura ambient. Els diagrames de raigs X, obtinguts en una cambra de focalització de Guinier-Hagg, de 360 mm, amb la radiació monocromàtica $\text{Fe-K}\alpha_1$ mostren la presència de la fase R, i una feble quantitat de Fe_2O_3 .

Una tria magnètica ha estat suficient per a

detectar en els diagrames de raigs X de llarga exposició (24 h) només la fase R.

Els paràmetres de xarxa han estat obtinguts per mitjà d'un diagrama de difracció fet amb Si com a patró intern. El diagrama ha estat indexat en el sistema hexagonal (taula 2), i el valor dels paràmetres de xarxa, obtinguts amb afinament amb el programa de mínims quadrats AFFMA, són:

$$a = 5.788 (2) \text{ \AA}; \quad c = 13.445 (9) \text{ \AA}$$

Aquests valors són menors que els de Ti-R ($\text{BaTi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{11}$) i Sn-R, que respectivament tenen $a = 5.843$ i 5.962 \AA, i $c = 13.604$ i 13.747 \AA. (1, 5). Aquesta disminució dels paràmetres de xarxa està evidentment relacionada amb el radi catiònic del Mn^{4+} (0.53 \AA), força menor que el del Ti^{4+} (0.605 \AA), i el del Sn^{4+} (0.690 \AA) (7).

Taula 2.-

Diffractograma de pols de raigs X de $\text{BaMn}_2\text{Fe}_4\text{O}_{11}$

h k l	Iobs	dobs	dcal	h k l	Iobs	dobs	dcal
0 0 2	-	-	6.723	2 0 5	-	-	1.833
1 0 0	-	-	5.013	2 1 2	-	-	1.824
1 0 1	w	4.680	4.697	1 0 7	-	-	1.794
1 0 2	-	-	4.018	1 1 6	-	-	1.772
0 0 4	m	3.351	3.361	2 1 3	-	-	1.745
1 0 3	w	3.330	3.341	0 0 8	w	1.681	1.681
1 1 0	S	2.891	2.894	3 0 0	S	1.669	1.671
1 0 4	VS	2.787	2.792	2 0 6			1.671
1 1 2	VS	2.653	2.658	3 0 1	-	-	1.658
2 0 0	-	-	2.306	2 1 4	S	1.650	1.650
2 0 1	w	2.460	2.464	3 0 2	m	1.621	1.622
1 0 5	-	-	2.370	1 0 8	-	-	1.593
2 0 2	S	2.343	2.348	3 0 3	-	-	1.566
0 0 6	-	-	2.241	2 1 5	-	-	1.549
1 1 4	-	-	2.193	2 0 7	-	-	1.525
2 0 3	VS	2.184	2.188	3 0 4	-	-	1.496
1 0 6	-	-	2.046	1 1 8	-	-	1.453
2 0 4	-	-	2.009	2 2 0	S	1.447	1.447
2 1 0	-	-	1.895	2 1 6			1.447
2 1 1	-	-	1.876				

w = feble; m = regular; S = intensa; VS = molt forta

4.3.- Espectroscòpia Mössbauer

Amb la finalitat de trobar la distribució dels cations Fe i Mn en les diferents subxarxes de la ferrita hexagonal $BaMn_2Fe_4O_{11}$, hem realitzat mesures d'espectroscòpia Mössbauer d'absorció sobre aquest producte, en fase paramagnètica i en fase ordenada.

Els espectres han estat obtinguts amb una font de $^{57}Co:Rh$, utilitzant un espectròmetre convencional treballant en el mode d'acceleració constant.

A1 - Fase paramagnètica

Per a obtenir l'espectre d'alta temperatura (fase paramagnètica) hem col·locat l'absorbent en un suport prim d'alumini, dins d'un forn ceràmic amb la geometria apropiada (fig. 3). La temperatura de l'absorbent ha estat mesurada amb un termoparell de Cromel-alumel.

L'espectre paramagnètic, obtingut a una temperatura de l'absorbent de $260^{\circ}C$, es el mostrat a la

fig. 4. L'espectre ha estat ajustat, amb ajuda d'un programa de mínims quadrats (8) a dos doblets, que interpretem com deguts a Fe en diferents posicions de la xarxa. Les restriccions imposades en l'afinament són les usuals per a mostres policristal·lines en fase paramagnètica. Els paràmetres hiperfins resultants de l'afinament es troben recollits a la taula 3.

La semiàmplaria de les línies d'absorció relativament elevada comparada amb la semiàmplaria natural, l'atribuïm al desordre químic en la distribució entre Fe i Mn, que ha de donar una diversitat d'entorns locals pels Fe de l'estructura.

Aquest espectre ens ha permès determinar el contingut de Fe en el lloc bipiramidal (4f) del bloc R; doncs el desdoblament quadrupolar que presenta el Fe en aquesta posició en les ferrites hexagonals es força més gran (~ 2 mm/s) que el que presenten els cations Fe^{3+} en les altres posicions (14). Així, el doblet central l'interpretem com produït pel Fe en les posicions octaèdriques 4e i 6g (utilitzem per a

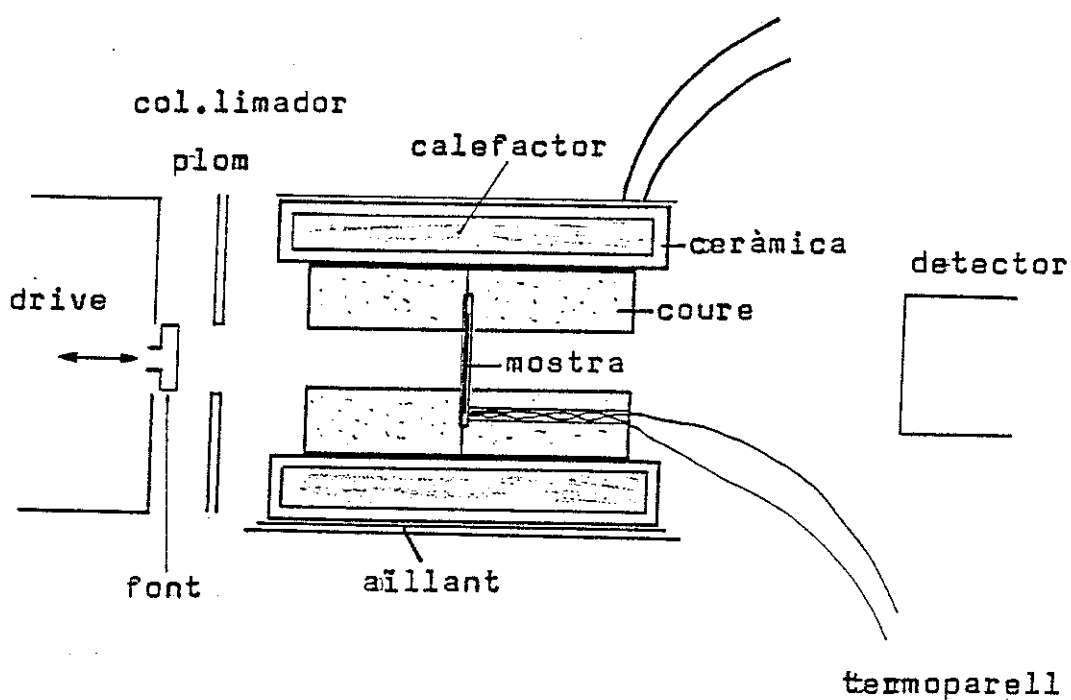


Fig. 3.-

Forn utilitzat per a obtenir l'espectre d'alta temperatura. Longitud del forn, 10 cm.; diàmetre útil de la mostra, 1 cm.

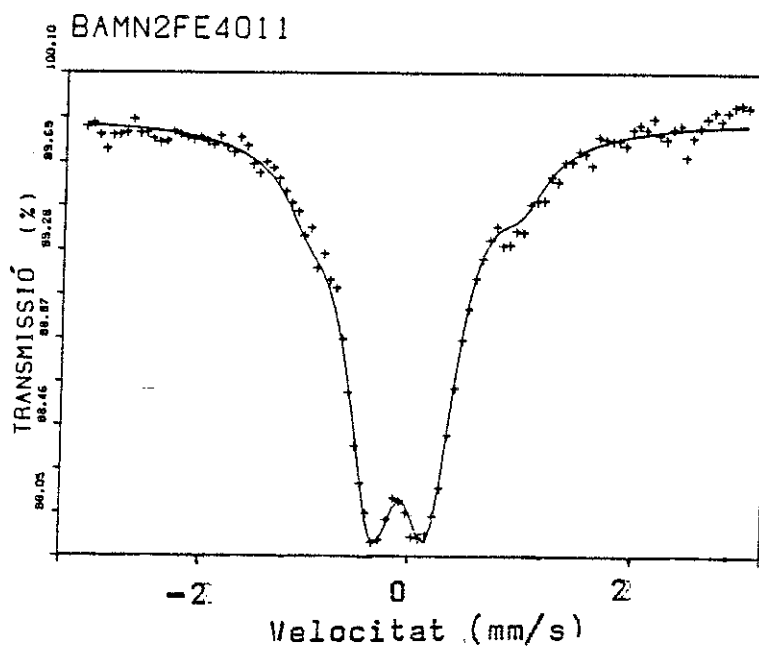


Fig. 4.-

Espectre paramagnètic de $\text{BaMn}_2\text{Fe}_4\text{O}_{11}$, a la temperatura de 260 ° C.

Taula 3.-

Resultat de l'afinament de l'espectre Mössbauer
d'absorció de $\text{BaMn}_2\text{Fe}_4\text{O}_{11}$, en fase paramagnètica

	Central (4e+6g)	Extern (4f)
Àrea relativa %	.89(4)	.11(4)
I. S. (mm/s)	-.09(1)	.01(5)
Quadrupolar (mm/s)	.53(1)	2.00(10)
Semiàmplaria (mm/s)	.30(2)	.28(10)

Xi quadrat: 1.005

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

les posicions cristal·logràfiques la notació de les Taules Internacionals de Cristal·lografia (9)). La relació d'àrees d'absorció és:

$$\frac{\text{Àrea (4f)}}{\text{Àrea (total)}} = .11(4)$$

Ara bé, per a la posició bipiramidal de les ferrites hexagonals s'ha observat un afebliment considerable de l'àrea corresponent en els espectres Mössbauer a alta temperatura enfront de la que pertoca a la resta de posicions (10); això es degut a un fenomen de difusió d'aquest Fe entre dues posicions quasitetraèdriques, que resulten quan el Fe es separa del pla mirall base de la bipiràmide (11) (vegeu l'estructura representada a la fig. 1 i la taula 1).

Així doncs, per a realitzar una avaluació correcta cal comparar aquesta raó d'àrees amb la resultant per a aquesta posició respecte a les altres en estructures similars (12). Això ens dona, al referir el resultat a l'espectre d'alta temperatura de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (Ba-M) (12), que l'ocupació N per Fe,

del lloc bipiramidal a $\text{BaMn}_2\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ és 0.8(3), on:

$$\text{Ni}(4f) = \frac{\left(\frac{\text{Àrea}(4f)}{\text{Àrea total}}\right)_{\text{BaMn}_2\text{Fe}_4\text{O}_{11}} \times 4}{\left(\frac{\text{Àrea}(bip.)}{\text{Àrea total}}\right)_{\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}} \times 12}$$

Cal remarcar que el valor del desdoblament quadrupolar que trobem pel Fe en la posició bipiramidal 4f es idèntic a l'observat en Ba-M, i més elevat que el present a l'estructura R amb Ti (Ti-R) (3).

L'espectre Mössbauer paramagnètic de $\text{BaMn}_2\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ (Mn-R), per altre banda, té la part central més simple que la de Ba-M (10), degut a que en el compost $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ hi ha Fe^{3+} en octàedres i tetraèdres, mentres que a l'estructura R només hi ha Fe en octàedres, llevat del lloc bipiramidal, resultant aquest aspecte concordant amb l'espectre paramagnètic de Ti-R (3).

Voldriem senyalar que a Ti-R ha estat proposat que el desordre estructural del Fe(4f) és un desordre estàtic (3), consistent en una distribució a l'

atzar d'un Fe entre cada dos llocs 4f, un a cada costat del pla mirall base de la bipiràmide.

Aquesta hipòtesi és recolzada per l'afinament de l'estructura amb difracció de neutrons, i el valor del quocient d'àrees observades en l'espectre Mössbauer paramagnètic.

Aquest afinament diu que les dues posicions properes, una a cada costat del pla mirall base de la bipiràmide, entre les que es difondria o repartiria el Fe (en els models dinàmic i estàtic, respectivament), estan força més separades que a $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (27), resultant gairebé tetraèdriques del tot.

Tot això justificaria a Ti-R l'aparició d'un desdoblament quadrupolar considerablement més baix que a $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (1.74 mm/s a Ti-R contra 2.0 mm/s a $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) (3).

La situació a $\text{BaMn}_2\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ és, segons els resultats de les mesures d'espectroscòpia Mössbauer, molt propera a la de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

8 - Fase ordenada magnèticament

Amb la finalitat de trobar la distribució de Fe i Mn entre els llocs octaèdrics 6g i 4e del compost $\text{BaMn}_2\text{Fe}_4\text{O}_{11}$, hem enregistrat diversos espectres Mössbauer d'absorció en fase ordenada magnèticament. Un d'aquests espectres es mostra a la fig. 5; els paràmetres hiperfins resultants de l'afinament amb les restriccions usuals per espectres de mostres policristal·lines en fase ordenada magnèticament es troben recollits a la taula 4.

En primer lloc, constatem la presència d'òxid Fe_2O_3 en feble quantitat, distingible a causa de que els pics d'absorció més intensos de Fe_2O_3 estan situats de forma clarament separada de la resta.

Així, hem verificat que en una de les mostres empleades, (a), l'àrea de l'espectre de Fe_2O_3 es un 2% de l'àrea total, mentre que per a la mostra de

Taula 4.- Resultat de l'afinament de l'espectre Mössbauer de $\text{BaMn}_2\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ a temperatura ambient.

	(4f)	(4e)	(6g)
Àrea relativa	.10(7)	.59(9)	.31(4)
I. S. (mm/s)	.04(4)	.27(1)	.36(5)
Quadrupolar (mm/s)	1.96(8)	.13(2)	.72(10)
Camp Hiperfí (kOe)	376.(4)	444.(1)	328.(6)
Semiampària (mm/s)	.07(4)	.18(1)	.17(6)
Distrib. camps (kOe)	20.(7)	18.(2)	51.(8)

Els I. S. (Isomer Shifts) són referits a la font de $^{57}\text{Co:Rh}$.

l'espectre de la fig. 5 (mostra (b)), la raó d'àrees es de 7 %.

Suposant que el factor f de probabilitat d'absorció ressonant o de Lamb-Mössbauer (20) del Fe en Fe_2O_3 sigui el mateix que pel Fe en $\text{BaMn}_2\text{Fe}_4\text{O}_{11}$, aquesta relació d'àrees ens dona una quantitat d'impuresa de prop de 1 %, per sota del límit de detecció amb la difracció de raigs X, per la mostra (a).

Un cop identificat el subespectre que correspon a Fe_2O_3 , hem aconseguit identificar els tres subespectres provinents del Fe situat a les tres posicions cristal·logràfiques disponibles a l'estructura R (taula 1). D'aquests subespectres, el que té un quadrupolar efectiu més elevat correspon a la posició amb coordinació bipiramidal.

Els valors del corriments isomèric (I.S.), i també del desdoblament quadrupolar pel Fe, corresponen a l'estat de càrrega $3+$ (excepció feta del gran

BAMN2FE4011 TAMB

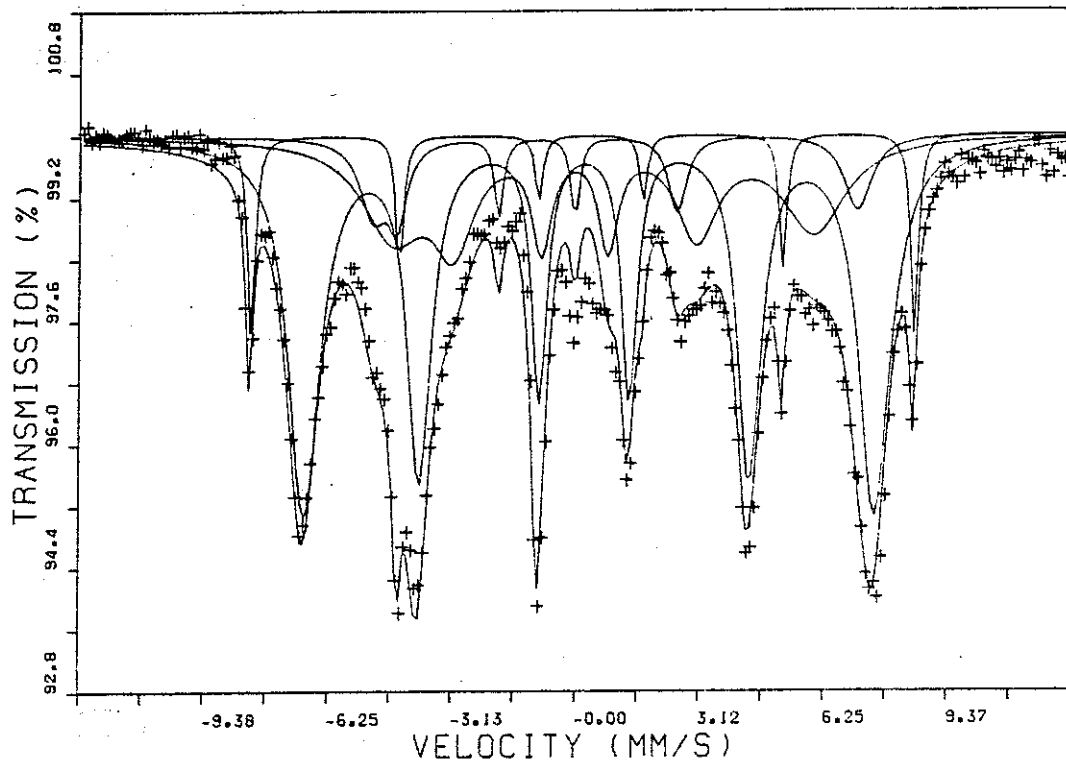


Fig. 5.-

Espectre Mössbauer d'absorció de $\text{BaMn}_2\text{Fe}_4\text{O}_{11}$
a temperatura ambient. (mostra (b)).

desdoblament quadrupolar que presenta el lloc bipiramidal) (13), confirmant la composició $\text{Ba Mn}_2^{\text{4+}} \text{Fe}_4^{\text{3+}} \text{O}_{11}$.

L'identificació dels dos subespectres que corresponen als octàedres 4e i 6g l'hem feta comparant els paràmetres hiperfins amb els de l'espectre en fase ordenada magnèticament de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Pels Fe en els octàedres que comparteixen una cara entre ells (4e)(fig 1 i taula 1), el desdoblament quadrupolar és més baix que pels Fe en els octàedres que fan de frontera entre blocs (6g) (14), donat que aquests últims Fe presenten una distorsió no axial, i, per tant, menys simètrica en relació a la dels que comparteixen una cara.

Ademés, es verifica que el camp magnètic hiperfí en els nuclis dels Fe en els octàedres que comparteixen una cara és superior al dels altres octàedres, tant en $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ i $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (11), com en la nostra identificació per a $\text{BaMn}_2\text{Fe}_4\text{O}_{11}$.

Totes les línies d'absorció de la ferrita presenten una amplària considerable. Aquesta amplària es produïda perquè els entorns que veu cada catió Fe d'una subxarxa poden ser diferents, segons el nombre de veïns diferents, Fe i Mn, que veu, donada la distribució, en principi aleatòria, dels dos cations dins d'una mateixa subxarxa (13).

A la fase paramagnètica només hi juguem les diferències de tipus estructurals i de nombre d'electrons de cada catió, però, a la fase ordenada magnèticament, influeixen además les diferents interaccions magnètiques segons el catió (en el nostre cas, Fe-Fe, Mn-Fe), que donen lloc a que, cations iguals en la mateixa posició cristal·logràfica puguin esdevenir inequivalents des del punt de vista magnètic.

En l'afinament de l'espectre magnètic, hem considerat que una part d'aquesta amplària es produïda per una distribució de camps hiperfins. Hem pres una forma de distribució lorentziana per faci-

lilitat d'operació (15).

La raó d'àrees d'absorció dels sextets que corresponen a Fe en les posicions 4e i 6g és de 2:1, amb un marge de confiança de prop de 15 %, car el sextet que correspon a Fe (6g) està més mal definit.

Així doncs, la distribució del Fe en els diferents llocs, trobada a partir de l'espectroscopia Mössbauer podem resumir-la com:

<u>lloc</u>	<u>no. Fe/f.u.</u>	<u>no. Mn/f.u.</u>	<u>no. posic./f.u.</u>	<u>coordinació</u>
4f	1	0	2 x 1/2	bipiramidal
6g	1	2	3	octaèdrica
4e	2	0	2	octaèdrica

Aquesta forta preferència del Mn⁴⁺ pels llocs 6g s'ens apareix, a primer cop d'ull, com sorprenent, comparant, per exemple, amb la distribució catiónica dels Fe i Ti a Ti-R (3).

Ara bé, cal recordar que la quarta regla de Pauling (25) diu que:

"En un cristall que contingui cations diferents aquelles amb la valència més gran i una coordinació més petita tendeixem a no compartir elements de políedre entre ells",

El que, en el nostre cas, significa una raó contra l'ocupació dels octàedres 4e per Mn^{4+} .

Cal dir que a Ti-R el Ti^{4+} ocupa parcialment els octàedres 4e, i, en aquest cas, això ha estat relacionat amb les considerables distorsions de l'estructura respecte al bloc R com es troba, per exemple, a $BaFe_{12}O_{19}$ (3,23).

Pel Mn^{4+} hi han més raons per a no ocupar els llocs més distorsionats, com els octàedres 4e que comparteixem una cara entre si: El Mn^{4+} és un catió $3d^3$, i l'estabilització en el camp cristal·lí d'aquests cations imposa una ocupació molt preferent

dels llocs octaèdrics poc distorsionats. D'ací la justificació cristal·logràfica de la distribució catiònica proposada.

4.4.- Mesures magnètiques

Han estat enregistrades les corbes de magnetització M en funció del camp H per a una mostra policristalina de $\text{BaMn}_2\text{Fe}_4\text{O}_{11}$, l'anomenada mostra (a) en l'estudi Mössbauer precedent.

El mètode utilitzat es el de l'extracció axial, en camp descendent, per a diverses temperatures entre 4.2 K i l'ambient, en un camp màxim de 150 KOe, produït per unes bobines resistives de tipus Bitter, en el Servei Nacional dels Camps Intensos de Grenoble.

Les corbes obtingudes, representades a la fig. 6, mostren un comportament típic d'un ferromagnet, i a alt camp apareix una feble susceptibilitat sobreposada. La corbatura de les gràfiques, que arriba fins a valors força alts del camp, indica una gran anisotropia magnètica.

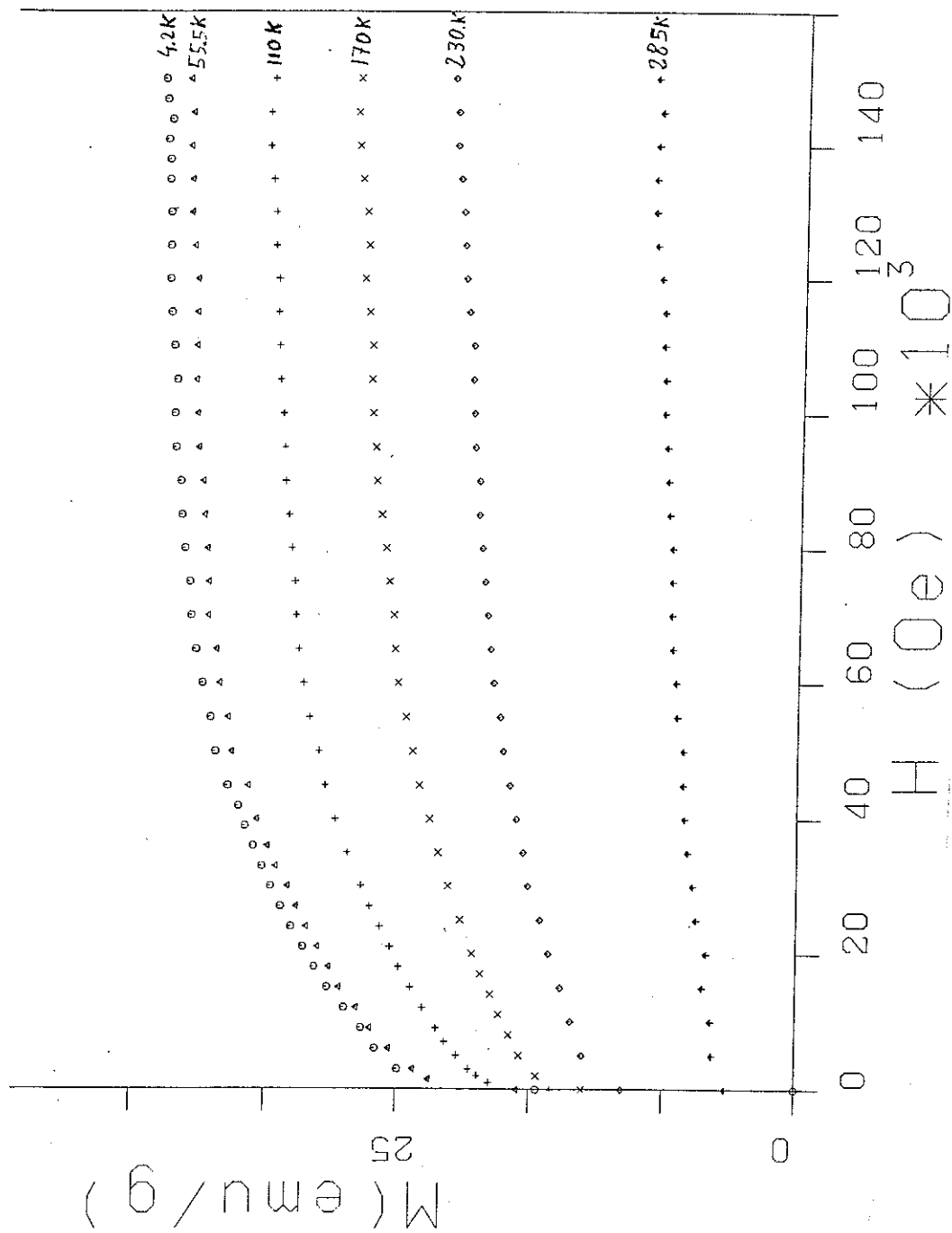


Fig. 6 .- Corbes de magnetització de $\text{BaMn}_2\text{Fe}_4\text{O}_{11}$
a diverses temperatures.



Hem fet un anàlisi de les corbes de magnetització amb una llei d'aproximació a la saturació del tipus (17) (veure l'annex corresponent):

$$M = X \cdot H + M_s \cdot (1 - b/H^2 - c/H^3)$$

S'ha fet l'hipòtesi de que $K_2 \ll K_1$, que, amb el fet de que la simetria sigui hexagonal ens permet agafar els valors de b i c com:

$$b = H_a^2 / 15 \quad , \quad c = H_a^3 \cdot 2 / 105$$

$$\text{On } H_a = 2 \cdot K_1 / M_s$$

Quan l'energia d'anisotropia magnetocristalina s'escriu com: $E = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta$, éssent θ l'angle que forma la magnetització M amb l'eix c .

Hem aconseguit verificar que el valor del camp d'anisotropia obtingut amb el mètode de detecció del punt singular, SPD, (18) (veure l'annex corresponent), numèric, sobre la corba de magnetització a més baixa

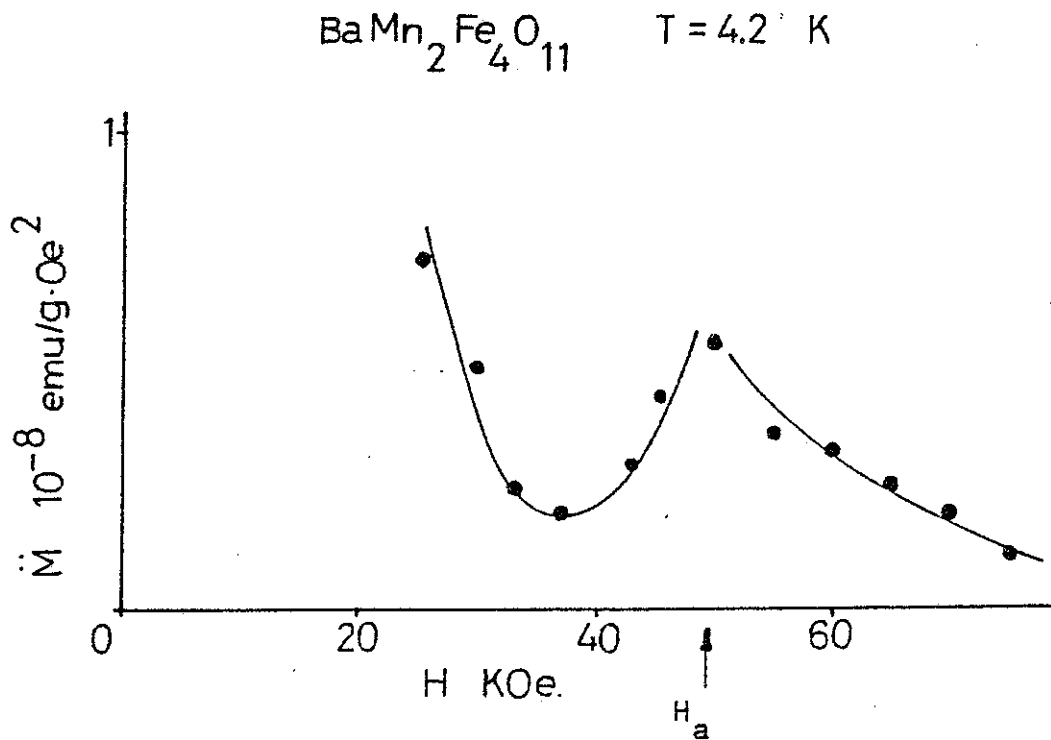


Fig. 7.-

Mètode SPD numèric aplicat a la corba de magnetització de $\text{BaMn}_2\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ a $T = 4.2 \text{ K}$. La singularitat es troba a $H = H_a$, per la derivada segona de la magnetització respecte al camp magnètic.

temperatura (fig.7), es concordant amb el que en deduíem de la llei d'aproximació a la saturació amb les hipòtesis de K_2 petit davant de K_1 i mostra pollicristalina no orientada, el que ens indica l'adequació de l'hipòtesi adoptada.

Hem obtingut els valors de la magnetització a saturació, M_s , del camp d'anisotropia H_a i de la susceptibilitat X amb una regressió lineal sobre les corbes de magnetització a cada temperatura, amb la llei abans mencionada.

Els paràmetres a variar en l'ajust han estat la susceptibilitat, la magnetització a saturació i el coeficient b_1 , restant el valor de c determinat pel de b_1 , amb les hipòtesis abans enunciades. Els resultats de l'afinament es troben recollits a la taula 5.

En primer lloc, cal notar que l'anisotropia magnèticocristalina es força important; el valor del

Taula 5.- Resultat de l'afinament de les mesures magnètiques de $\text{BaMn}_2\text{Fe}_4\text{O}_{11}$.

T (K)	X (10^{-6} emu/g)	Ms (emu/g)	Ha (KDe)
4.2	8.9	37.5	50.
55.0	10.0	35.8	50.
110.0	16.0	30.3	45.
170.0	20.0	24.2	51.
230.0	26.0	17.5	42.
284.5	17.0	6.7	41.

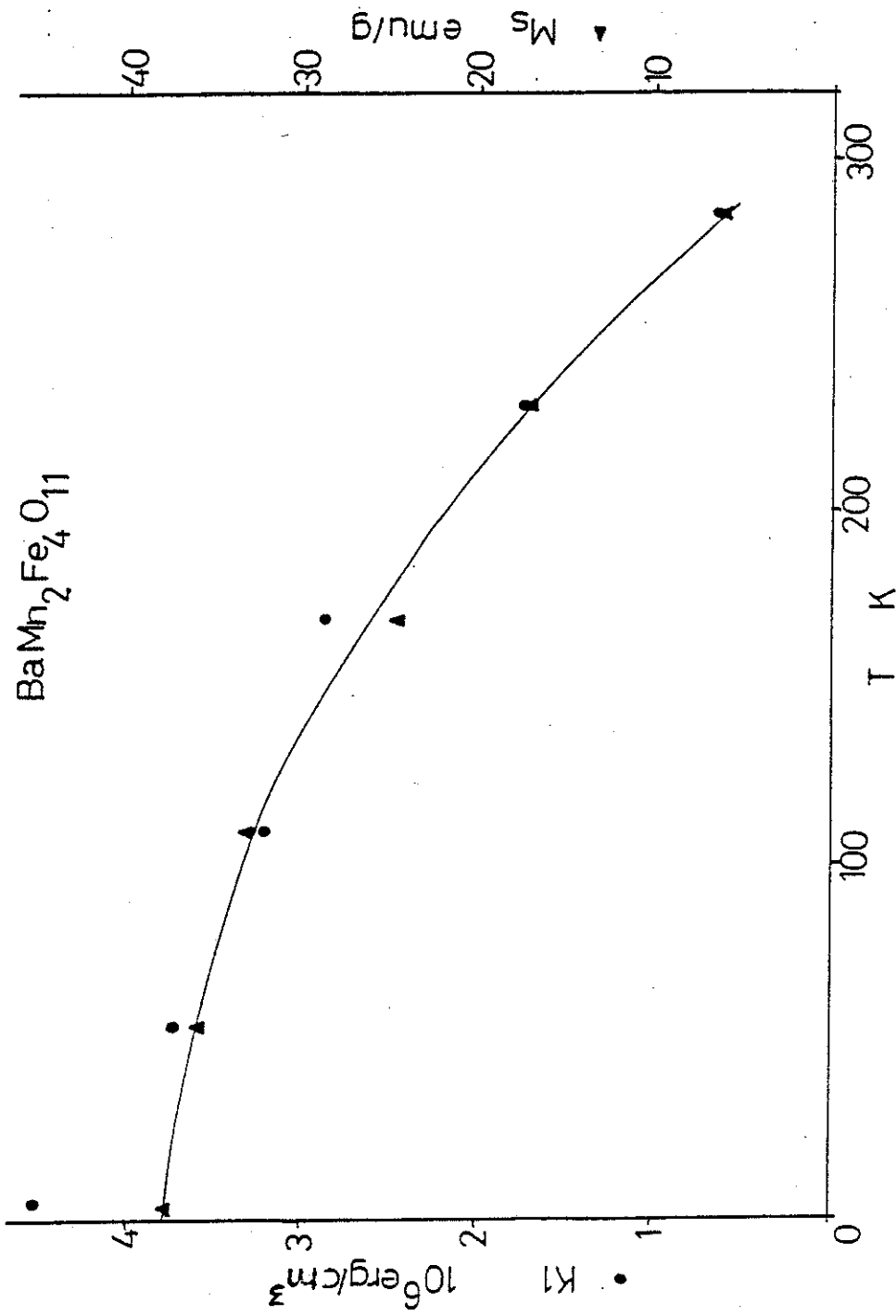


Fig. 8.-

Magnetització a saturació M_s , i constant d'anisotropia K_1 , en funció de la temperatura, per a $BaMn_2Fe_4O_{11}$.

camp d'anisotropia és d'uns 50 KOe, poc variable amb la temperatura. La variació de la constant d'anisotropia K_1 amb la temperatura, juntament amb la de la magnetització a saturació es troben representades a la fig. 8.

La magnetització a saturació a 4.2 K es, en magnetons de Bohr per fórmula unitat, de 4.7. De la distribució catiónica deduida dels espectres Mössbauer d'absorció, i prenent per a Fe^{3+} el moment magnètic de spin, 5 magnetons de Bohr per ió, i per a Mn^{4+} el valor de 2.6 magnetons de Bohr per ió (19), em resulta un valor calculat de 5.2 magnetons per fórmula unitat, seguint el model d'ordenació colinial dels spins segons Gorter (21), reduït a aquest bloc estructural. (taula 6).

Aquesta diferència no es gaire gran, si tenim present l'incertesa en el moment magnètic del Mn^{4+} , el que fa força plausible el model colinial per l'orientació relativa dels spins.

Taula 6.- Orientació relativa dels spins a l'estructura R, segons la restricció del model de Gorter.

Lloc cristal.	ions/f.u.	spin	coordinació
4e	2	down	octaèdrica
4f	$2 \times 1/2$	up	bipiràmidal
6g	3	up	octaèdrica

Finalment, hem mesurat la temperatura de transició de $\text{BaMn}_2\text{Fe}_4\text{O}_{11}$, amb una balança de Faraday, a partir de la corba de magnetització a camp constant en funció de la temperatura.

La calibració en temperatura del dispositiu forn més termoparell, s'ha realitzat amb Ni, Fe_3O_4 , YIG i $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, per localització de les respectives temperatures d'ordenament magnètic.

El resultat obtingut per a la mostra (a), ha estat de: 495(5) K.

Aquest resultat pot semblar sorprenent, després de la gràfica de la fig. 8. En tot cas, cal recordar que l'espectre Mössbauer a temperatura ambient (293 K) mostrava uns valors considerables pels camps hiperfins, el que sembla indicar, en tot cas, que la temperatura de transició no pot trobar-se simplement extrapolant la corba de magnetització a saturació.

Ja Néel (28) va preveure que, en certes condicions, fins i tot un ferrimagnet amb dues subxarxes, podia presentar comportaments en la corba de magnetització semblants al que tenim: primer, a baixa temperatura, la magnetització decreix, sembla que s'hagi d'anular a certa temperatura, que podria esser confosa amb la temperatura de transició, i llavors pot anular-se (punt de compensació), o, sense arribar a anular-se, exhibir comportaments "inhabituals".

Per a tenir aquests comportaments, com Néel va senyalar, cal que les magnetitzacions de les diferents subxarxes variïn amb la temperatura de forma diferent.

Aquest fàcilment pot ser el nostre cas, doncs, segons la distribució catiònica que hem trobat, tenim, per un costat, els Fe(4f) (spin up), i els Fe(4e) (spin down) que, si les interaccions d'intercanvi no han estat molt alterades relativament a

$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, tindran comportaments semblants en les magnetitzacions reduïdes ($m_i(T)/m_i(0)$), donant un resultat net d'un spin Fe^{3+} down. Per altre costat, hi ha un Fe en posició 6g, i dos Mn en posicions 6g; ara bé, a $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, la magnetització reduïda que correspon als Fe en els llocs frontera entre blocs, que equivalen als 6g de l'estructura R, decreix molt més ràpidament que la resta al pujar la temperatura (14).

En el nostre cas, pot ser que la magnetització produïda pels Fe i Mn en posicions 6g, al decreixer més ràpidament que la resta al pujar la temperatura, estiguin prop o arribin a quedar compensades pel spin Fe net que quedava, provinent de 4f més 4e.

4.4.1.- Ordre magnetic

L'alteració de les interaccions d'intercanvi existents a l'estructura, degut a la substitució, en aquest cas no sembla afectar fortament a l'ordenament dels moments magnètics. De la distribució catiònica trobada, les interaccions afectades seràn les que impliquin a la subxarxa 6g.

La substitució amb Mn^{4+} portarà, al ésser un catió $3d^3$, a un afebliment de les interaccions 4e - 6g i 4f - 6g, i a una debilitació mes important de les 6g - 6g.

Ara bé, les interaccions són totes antiferromagnètiques, en principi. L'interacció 6g - 6g és contrària a l'ordenament existent, i, per tant, el seu afebliment no ha de produir efectes de canvi a la subxarxa 6g, sino que tan sols esperem que es produeixin una diversitat d'entorns magnètics, que quedarien reflectits en les distribucions de camps hiperfins.

L'afebliment de les interaccions $4e - 6g$ i $4f - 6g$, al contrari, podria arribar a produir una estructura cantejada. Ara bé, sabem que l'interacció $4f - 4e$ (21) és molt forta, a favor de l'ordenament, que no hi ha interacció directa $4f - 4f$, i que l'interacció $4e - 4e$, tot i ser important, no és dominant pel seu valor, hi ha un sol veí a contar, i això fa que sigui sobrepassada per l'interacció $4f - 4e$ amb cert marge.

Si prenem, de forma indicativa, com a valors numèrics de les interaccions entre els moments dels diferents llocs els valors que hem trobat a $BaFe_{12}O_{19}$ entre els Fe^{3+} dels llocs que corresponen, i suposem sencillament que el Mn^{4+} interaccionara molt més feblement, un simple càlcul segons un model aproximat de Yafet-Kittel (26), ens diu que estem lluny, a $BaMn_2Fe_4O_{11}$, d'arribar a les condicions de canting.

Tot i que aquest model no reflecteix tota la realitat de la nostre estructura, sembla clar que

um fenomen de canting (canting localitzat, (22)), ha d'ésser poc important, o inexistent, a la ferrita hexagonal $8\text{Mn}_2\text{Fe}_4\text{O}_{11}$, donada la distribució catiònica trobada.

4.4.2.- Anisotropia magnètica

Per esbrinar l'origen de l'anisotropia magnetocristalina a $\text{BaMn}_2\text{Fe}_4\text{O}_{11}$, hem realitzat el càlcul de la contribució dipolar a la constant d'anisotropia K_1 , per suma directa sobre la xarxa de l'energia d'interacció dipolar clàssica.

Hem trobat la suma pels moments dins d'esferes de radi R , centrades en el moment d'interès. Després de la nostre experiència en les sumes realitzades per a l'estructura M , hem pres $R = 118 \text{ \AA}$.

Per a les posicions atòmiques, hem utilitzat les dades per a l'estructura R provinents de l'afinament amb difracció de neutrons de Ti-R (3), amb els paràmetres de xarxa que hem mesurat amb difracció de raigs X a Mn-R.

Per aquesta raó, el resultat ha de considerar-se aproximat, car l'estructura ha de resultar distor-

sionada en un cas respecte a l'altre donats els diferents radis catiónics de Ti^{4+} i Mn^{4+} , i la diferent distribució entre Fe i Ti per un costat i Fe i Mn per l'altre.

El resultat de les sumes es troba recollit a la taula 7, en forma dels coeficients K_{ij} , definits com (29), del desenvolupament:

$$K_1^{(dip)} = \sum_{i \leq j} g_s^2 \cdot \epsilon_i \cdot s_j \cdot K_{ij} \cdot 10^3 \text{ erg/cc}$$

On, per Fe^{3+} , $s = 5/2$, i, si prenem per a Mn^{4+} només el moment magnètic de spin, $s = 3/2$.

Amb els valors de la taula 7, i la distribució catiónica, resulta:

$$K_1^{(dip)}(BaMn_2Fe_4O_{11}) = 4.6 \cdot 10^6 \text{ erg/cc,}$$

mentres que el valor experimental a baixa temperatura es de prop de $4.2 \cdot 10^6 \text{ erg/cc}$ (gràfica 8).

De la comparació d'aquests dos valors, s'em segueixen les suggerències de que:

a) La contribució dipolar es una part molt important de l'anisotropia magnètica;

b) Cal cercar en els cations una contribució planar a l'anisotropia magnètica, en forma d'anisotropia d'io, tal i com és a $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (vegeu el capítol corresponent).

Taula 7.- Coeficients K_{ij} de l'anisotropia magnètica d'origen dipolar per a l'estructura R.

Posició	6g	4e	4f
6g	-118.6	114.5	107.5
4e		58.2	32.0
4f			-4.2

4.5.- Conclusions

Hem realitzat un estudi de la ferrita hexagonal de nova síntesi $\text{BaMn}_2\text{Fe}_4\text{O}_{11}$. Aquesta ferrita està formada pel bloc R.

Hem trobat la distribució catiònica amb ajuda de l'espectroscòpia Mössbauer. El Mn^{4+} presenta una forta preferència pels llocs octaèdrics 6g; la justificació es tant a les dimensions del catió Mn^{4+} , com en el fet d'ésser un catió $3d^3$, que presenta una considerable estabilització en el camp cristal·lí dels octàedres poc deformats.

Les mesures magnètiques realitzades sobre una mostra policristal·lina ens han permès deduir la magnetització a saturació a baixa temperatura. El valor obtingut és proper al calculat en base a la distribució catiònica i al moment magnètic del Mn^{4+} , per

una configuració colinial del spins.

Aquesta configuració colinial, segons l'esquema del model de Gorter reduït a aquest bloc, sembla molt raonable donada la distribució catiònica i les interaccions d'intercanvi entre els Fe d'aquest bloc, que hem trobat previament a l'estudi de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

L'anisotropia magnètica és elevada; hem obtingut pel camp magnètic d'anisotropia valors de 50 KOe.

Hem realitzat el càlcul de la contribució dipolar a l'anisotropia magnètica. Prenent la distribució entre Fe i Mn de l'espectroscòpia Mössbauer, i pel Mn^{4+} el moment de spin, el valor de la contribució dipolar és superior al valor mesurat. D'aquí s'en segueix que la contribució d'anisotropia dels ions ha d'ésser planar.

4.6.- Referències

- (1) F. Haberey, M. Velicescu Acta Cryst. B30,
1507 (1974).
- (2) J. Smit, P. J. Wijn "Ferrites", Philips
Techn. Library Heindhoven (1960).
- (3) X. Obradors, A. Collomb, J. Pannetier, A. Isalgué
J. Tejada, JC Joubert Mat. Res. Bull. 18 ,
1543 (1983).
- (4) K. Iwauchi, Y. Ikeda, N. Koizumi, Y. Bando
J. Mag. Mag. Mat. 31-34, 1384 (1983).
- (5) M.C. Cadée, D.J.W. Ijdo J. Solid State Chem.
36, 314 (1981)
- (6) J. Chemavas. Thèse d'Etat, CNRS - A. D. 8691
Grenoble (1973)
J.J. Capponi Thèse d'Etat CNRS - A. D. 9139
Grenoble (1973).

- (7) R. D. Shannon Acta Cryst. A32, 75 (1976)
- (8) E. W. Müller "Mosfun: a new and versatile
Mössbauer fitting program" Mössbauer effect
Data Center (1981)
- (9) International Tables for X - Ray Crystallography
Kynoch Press
- (10) E. Kreber, U. Gonser, A. Trautwein, FE. Harris
J. Phys. Chem. Solids 36, 263 (1975)
- (11) X. Obradors, A. Collomb, M. Pernet, D. Samaras,
JC. Joubert per aparèixer a J. Solid State Chem.
- (12) X. Obradors, A. Isalgué, M. Pernet, A. Collomb,
J. Tejada, JC. Joubert per aparèixer
- (13) GK. Shenoy, FE. Wagner "Mössbauer Isomer Shifts"
North-Holland (1978)

- (14) JS. van Wieringen, JG. Rensen Z. Angew. Phys.
21, 69 (1966)
- G. Albanese, M. Carbucicchio, A. Deriu
Phys. Stat. Sol. (a) 23, 351 (1974)
- (15) J.M.D. Coey, GA. Sawatzky Phys. Stat. Sol. (b)
44, 673 (1971)
- E. De Grave, A. Govaert, D. Chambaere, G. Robbrecht
Physica 96B, 103, (1979)
- (16) G. Albanese, G. Asti, P. Satti
Nuovo Cimento 54B, 339 (1968)
Nuovo Cimento 58B, 467 (1968)
- G. Albanese, M. Carbucicchio, A. Deriu
Phys. Stat. Sol. (a) 23, 351 (1974)
- (17) A. Herpin "Theorie du magnetisme" Ed. Presses
Univ. de France (1967)
- R. Grössinger Phys. Stat. Sol. (a) 66, 665 (1981)

- (18) G. Asti, S. Rinaldi J. Appl. Phys. 45, 3600
(1974)

- (19) K. Krönmüller, H. Grimm
J. Mag. Mag. Mat. 6, 57 (1977)

- (20) R.L. Mössbauer Z. Physik 151, 124 (1958)
R.L. Mössbauer Naturwissenschaften 45, 538 (1958)

- (21) E. W. Gorter Proc. IEEE 104B, 255 (1957)

- (22) S. Geller J. Appl. Phys. 37, 1408 (1966)

- (23) X. Obradors Tesi Doctoral, Univ. de Barcelona
(1982)

- (24) MC Cadée et al. per apareixer a Solid State
Chem.

- (25) L. Pauling "The nature of the chemical bond"
Cornell U. Press (1960)

- (26) Y. Yafet, C. Kittel Phys. Rev. 87, 290 (1952)

- (27) veure ref. (11)

(28) L. Néel Ann. Phys. 3, 137 (1948)

(29) 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)