

TESI

presentada a

LA UNIVERSITAT DE BARCELONA

per obtenir el grau de:

Doctor en Ciències Físiques

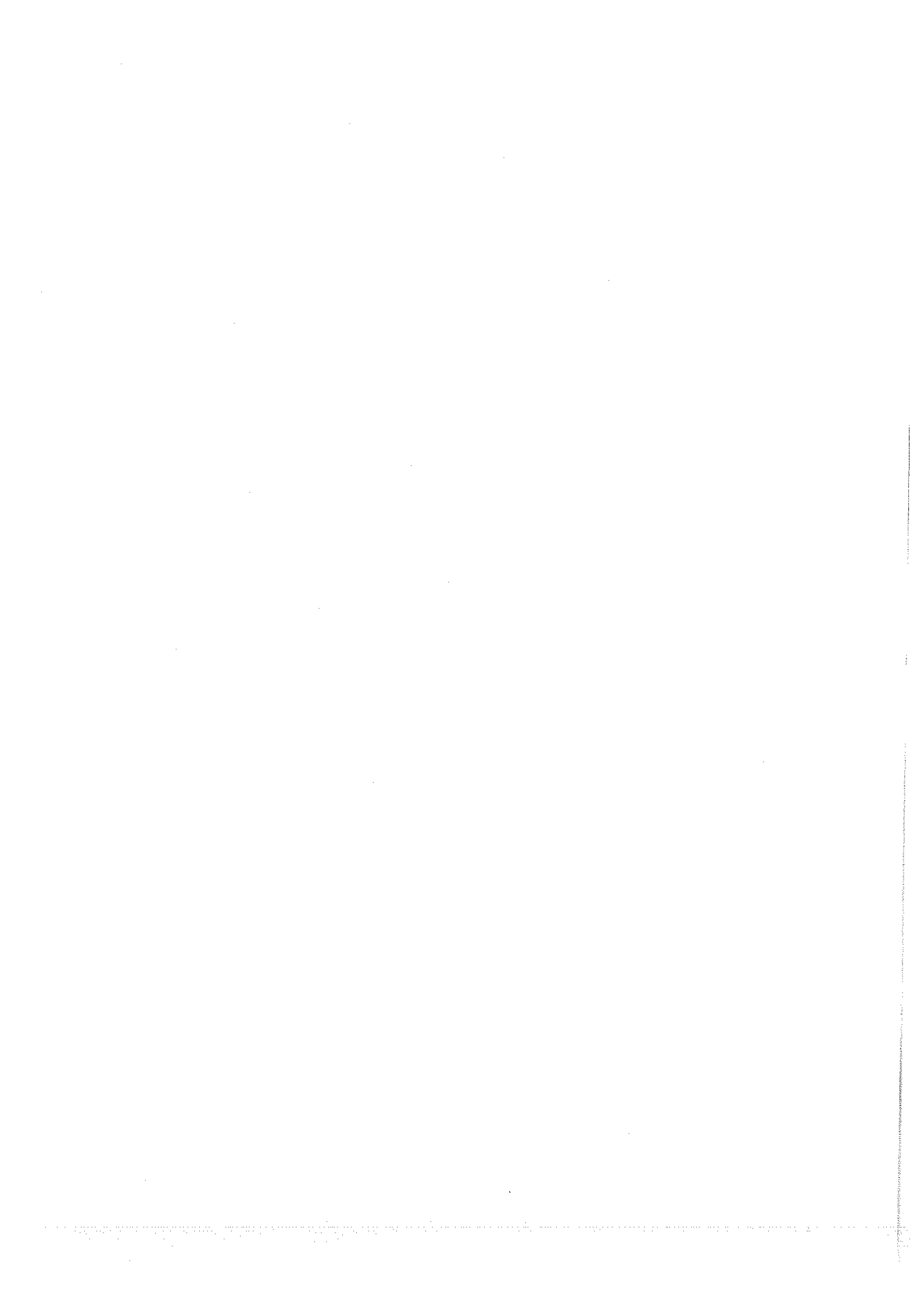
per:

Antoni Isalgué i Buxeda

ESTUDI D'ALGUNES FERRITES HEXAGONALS UNIAXIALS

Anex 1.-

Detecció del punt singular (SPD)



AI.1.- Introducció

De les diferents tècniques utilitzades per determinar l'anisotropia magnetocristal·lina (enregistrament de corbes de moment en funció de l'angle, de magnetització en funció de la direcció, ressonància ferromagnètica...), una part important necessiten disposar de monocristalls. Ara bé, no sempre és possible obtenir monocristalls dels casos sota estudi, amb les característiques desitjades.

Per aquesta raó, darrerament ha crescut l'interés en mètodes de determinació de camps d'anisotropia magnètica per mostres policristal·lines.

En aquest anex, considerem la tècnica de detecció del punt singular (SPD), que consisteix en la mesura de camps d'anisotropia per localització de la singularitat que hi ha a les corbes de magnetització

en funció del camp magnètic aplicat, a $H = H_a$.

La singularitat pot revelar-se derivant la magnetització, mesurada en mostres no monocristal·lines, respecte del camp. L'ordre de derivació necessari per a detectar la singularitat depèn de la simetria del problema i de com s'escriu l'energia d'anisotropia magnetocristal·lina per a cada situació concreta.

Al .2.- Singularitat a les corbes de magnetització

Quan es mesuren les corbes de magnetització, en funció del camp aplicat, per a un monocristall, es troba una forta dependència de la forma de les corbes respecte a la direcció. Això és a causa de l'anisotropia magnètica.(1).

En efecte, hom observa que, per certes direccions, anomenades "facils", la corba de magnetització en funció del camp és com la de la figura 1, on H_d és el camp desmagnetitzant, que depèn de la forma, dimensions i magnetització del cristall.(2).

Aquesta forma ens indica que, per aquestes direccions del camp aplicat H , i suposant que la variació de la magnetització es realitza per rotació dels dominis magnètics, els moments magnètics poden girar fàcilment per posar-se en la direcció del camp.

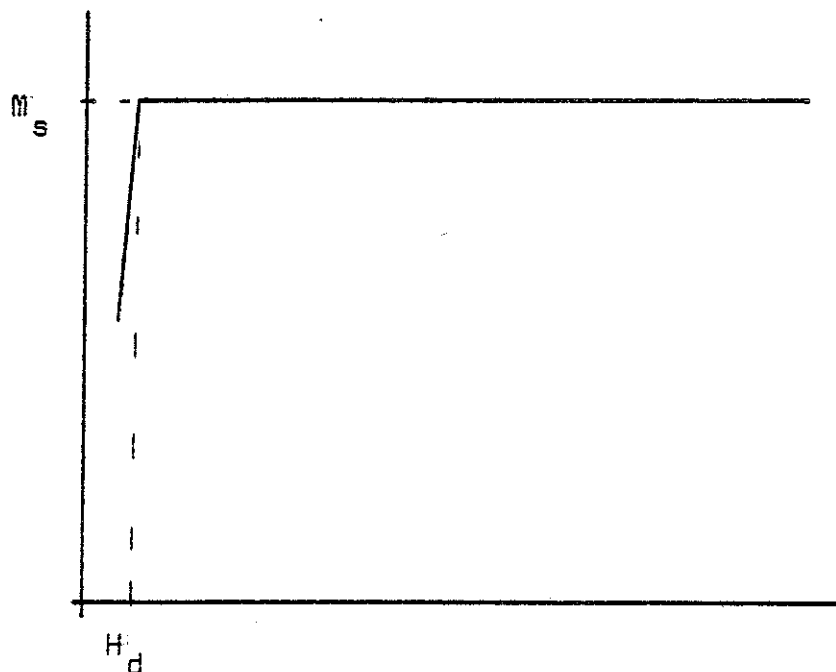


Fig. 1 .- Corba de magnetització per una direcció fàcil.

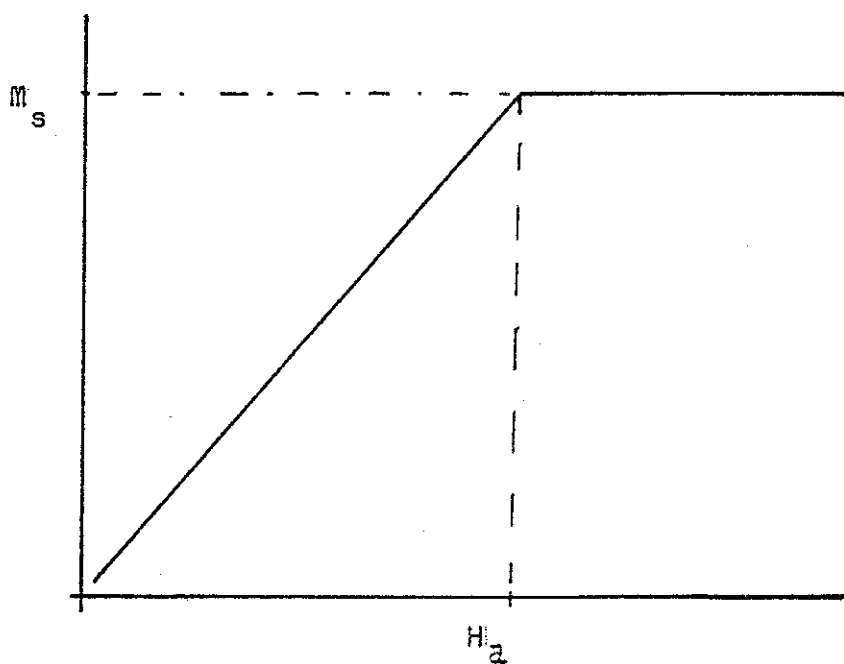


Fig. 2 .- Corba de magnetització per una direcció difícil.

Per altres direccions, anomenades "difícils", la corba de magnetització en funció del camp és de la forma de la de la gràfica de la fig. 2. Aquí, H_a és el camp d'anisotropia magnètica (3).

Això indica que, al contrari del cas anterior, la rotació dels moments magnètics cap a la direcció del camp es fa contra l'anisotropia magnètica. Quan $H = H_a$, el camp exterior arriba a vèncer l'anisotropia.

En canvi, per direccions diferents de les fàcils i difícils, la corba de magnetització en funció del camp és regular, sense donar lloc a punts angulosos a cap valor del camp. La magnetització arriba a valdre M_s , de forma asimptòtica, per camps aplicats molt grans. (fig. 3).

Ara bé, estem interessats en que passa quan tenim una mostra policristal·lina. Doncs bé, considerem

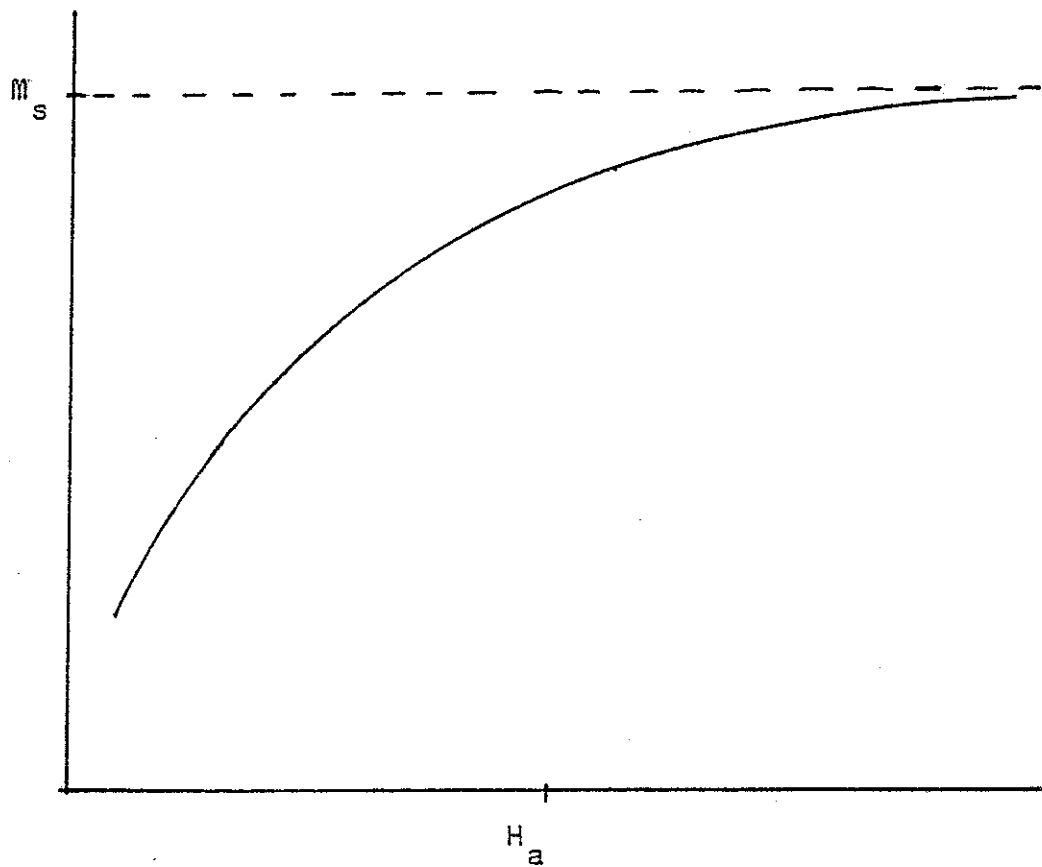


Fig. 3 .- Corba de magnetització per una direcció qualsevols, diferent de les fàcils i difícils.

que la nostra mostra està formada per un conjunt molt gran de microcristallets, que suposem que es porten com monodominis magnètics que interactuen molt feblement entre sí (model de Stoner i Wolfarth, (4)).

La corba de magnetització en funció del camp per a la mostra policristal·lina és el resultat de fer el promig, per a les diferents orientacions dels microcristallets respecte a tota la mostra, de les corbes de magnetització per a cada microcristallet.

En el cas normal, en que no hi han FCMP (processos de primer ordre en la magnetització, que donen discontinuïtats, (5)), en resulta una corba de magnetització com la de la fig. 4.

Com a resultat d'haver fet el promig, la singularitat que hi havia a $H = H_a$, per a les orientacions difícils, resta ara amagada.

Per a detectar la singularitat en la corba de

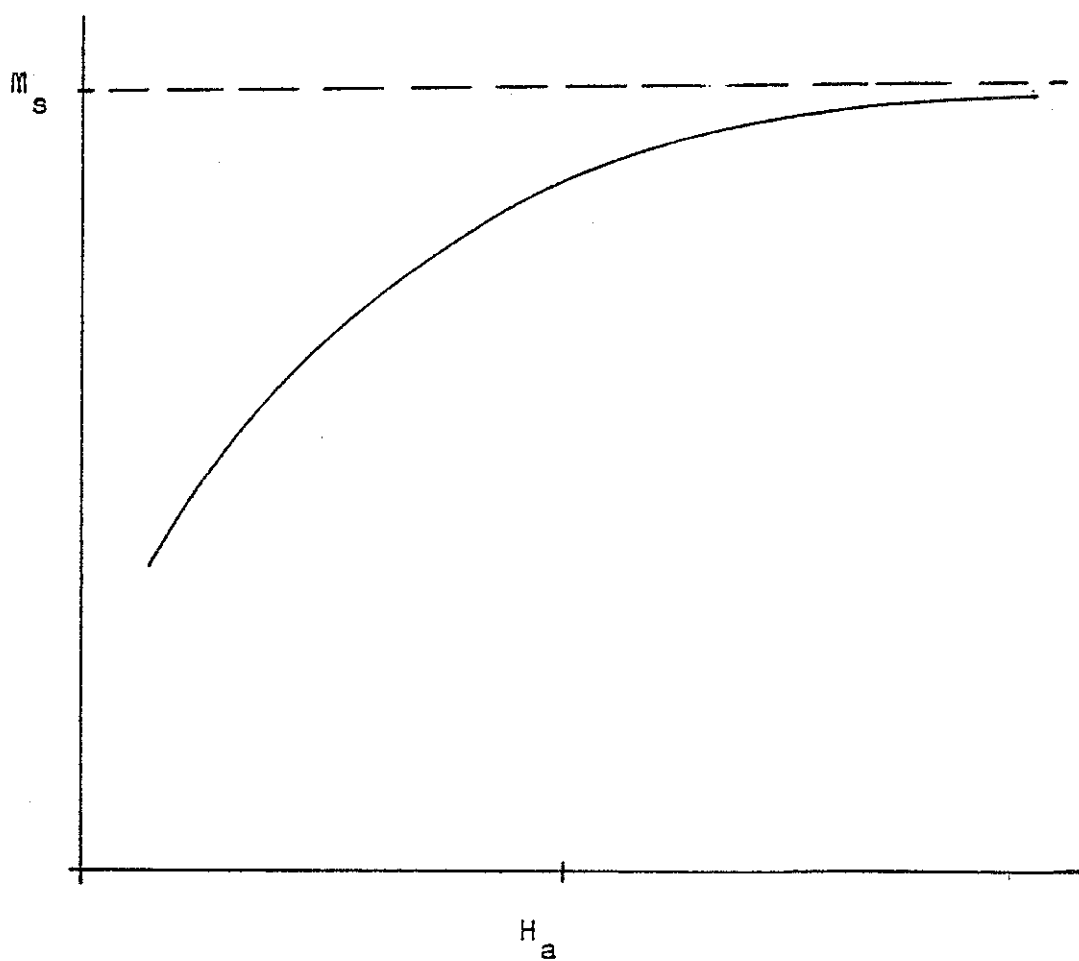


Fig. 4 .- Corba de magnetització per una mostra policristal·lina (pols) (no orientada).

magnetització, que correspon al camp d'anisotropia,
cal tractar aquesta corba.

A1.3.- Detecció de la singularitat

Donem aquí el fonament del tractament per a detectar la singularitat a les corbes de magnetització en funció del camp.

D'entre tots els microcristallets de la mostra, només estem interessats en els que es troben orientats respecte al camp aplicat molt prop de en una direcció difícil. Efectivament, només aquests microcristallets poden donar una contribució singular a $H = H_a$, car la corba de magnetització per qualsevol altre direcció és regular a $H = H_a$.

Fem en primer lloc l'hipòtesi de que l'estat de magnetització de cada microcristallet (o de cada "gra" que poguem considerar com a tal) pot ésser descrit per un vector M de mòdul constant M_s . Es a dir,

considerem essencialment processos assimilables a la variació de la magnetització per rotació de dominis, com en el cas de ferro i ferrimagnets (3).

Suposem també que l'interacció entre els diferents microcristalls ("grans") és menyspreable (model de Stoner i Wolfhart), i que la distribució de les orientacions dels microcristalls ("grans") ve representada per una funció de distribució W regular (W valdria $1/4\pi$ pel cas de distribució uniforme normalitzada a l'unitat).

Llavors, escrivim l'expressió de l'energia E d'un cristallet ("gra") en funció del camp magnètic aplicat H i de la magnetització M , en un sistema de referència que tingui per eix z la direcció difícil. El camp resta especificat pel seu mòdul H i pels cosinus directors, a, b i c , i la magnetització pel seu mòdul M_s i els cosinus directors x, y i z .

L'expressió de l'energia, que depèn de la simetria del problema, es pot escriure com un desenvolupament en serie de x , y , a i b , que són infinitesimals pels cristallets orientats properament a una direcció difícil i per camps propers al camp d'anisotropia H_a .

Construim les variables adimensionals camp reduït (χ), i magnetització, en la direcció del camp, reduïda (t):

$$\chi = (H - |H_a|) / |H_a|$$

$$t = (M_s - M_s \cos(H, M)) / M_s$$

t i χ són infinitesimals segons les nostres hipòtesis.

Les condicions d'equilibri per a M les obtenim minimitzant l'energia amb respecte a x i y . Això ho fem menyspreant els termes d'ordre superior en el de-

senvolupament en serie de l'energia. Obtenim dues equacions, que constitueixen un lligam entre a , b i x , y .

Ara, podem calcular la contribució a la corba de magnetització de la mostra, produïda pels cristalllets orientats gairebé en la direcció difícil, o sia, per valors dels cosinus directors a i b dins d'una petita zona Σ centrada a l'origen:

$$\langle t(\chi) \rangle_{\Sigma} = \int_{\Sigma} t(\chi, a, b) W(a, b) da db$$

Podem avaluar l'integral sense resoldre del tot les equacions d'equilibri, fent el canvi de coordenades de a , b a x , y , resultant:

$$\langle t(\chi) \rangle_{\Sigma} = \int_S t(\chi, x, y) W(0,0) \left| J \begin{pmatrix} a & b \\ x & y \end{pmatrix} \right| dx dy$$

On S és el transformat de Σ pel canvi de coordenades (que depèn de χ), i hem posat $W(0,0)$ al ésser W re-

gular i Σ un domini petit. J és el jacobiana del canvi de coordenades, que pot trobar-se a partir de les condicions d'equilibri per M , i que serà funció de γ .

En general, cal verificar que en el domini d'integració el Hessià de l'energia es positiu per tots els valors de x i y , per assegurar que la solució de les condicions d'equilibri per M correspon a un mínim de l'energia.

Un cop realitzada l'integració, resulta que hi ha un terme "singular" en $|\gamma|$, que, al derivar successivament respecte del camp, acaba manifestant-se en forma d'una discontinuïtat a una pendent, o una pendent que va a ∞ quan H s'acosta a H_a .

En lloc d'analitzar les diferents possibilitats, donarem el mètode general per obtenir n^* , l'ordre de diferenciació pel qual la derivada n^* -èsima de la magnetització respecte del camp és continua, mentres

que per $n^* + 1$, ja no ho és. Aquest n^* és fins on cal derivar per manifestar la singularitat a $H = H_a$.
(6).

Al minimitzar l'energia respecte x, y , (al cercar la condició d'equilibri), obtenim un sistema de dos equacions, del qual les solucions són funcions homogenies; o sigui, $t = t(\gamma, a, b) \approx ((x-a)^2 + (y-b)^2)$ és una funció homogenia d'ordre 1 respecte a γ^g , a^α i b^β , (6), on g, α i β són índexs que depenen de la dimensionalitat i la forma del problema.

De l'expressió per $\langle t(\gamma) \rangle_\Sigma$, amb les condicions per a les funcions homogenies, suposant que la funció t és suficientment regular, i oblidant-nos de W (posant-hi el valor mig \bar{W} a Σ), tenim:

$$\frac{d^n \langle t(\gamma) \rangle_\Sigma}{d\gamma^n} = \langle t_{\gamma^n}(\gamma=0) \rangle_\Sigma = \bar{W} \int_\Sigma t_{\gamma^n}(\gamma=0, a^\alpha, b^\beta) da db$$

Transformem ara l'integral introduint les coordenades ξ i w definides com:

$$\frac{a}{\rho} = \xi^{1/\alpha} \cos w \quad 0 \leq \xi \leq 1$$

$$\frac{b}{\rho} = \xi^{1/\beta} \sin w \quad 0 \leq w \leq 2\pi$$

On ρ és el radi de Σ .

El Jacobià per a fer el canvi de coordenades és:

$$J \begin{pmatrix} a & b \\ \xi & w \end{pmatrix} = \rho^2 \left(\frac{1}{\alpha} \cos^2 w + \frac{1}{\beta} \sin^2 w \right) \xi^{1/\alpha + 1/\beta - 1}$$

De on:

$$\begin{aligned} \langle t_{\gamma n}(\gamma=0) \rangle_{\Sigma} &= \int_0^{2\pi} dw \int_0^1 d\xi \, t_{\gamma n}(\gamma=0, (\rho \cos w)^\alpha \xi, \\ & \quad (\rho \sin w)^\beta \xi) \cdot J \begin{pmatrix} a & b \\ \xi & w \end{pmatrix} = \\ &= \rho^2 \int_0^{2\pi} dw \, t_{\gamma n}(\gamma=0, (\rho \cos w)^\alpha, \\ & \quad (\rho \sin w)^\beta) \cdot [\alpha^{-1} \cos^2 w + \beta^{-1} \sin^2 w] \cdot \\ & \quad \int_0^1 d\xi \, \xi^{1/\alpha + 1/\beta - 1} \end{aligned}$$

On, per fer l'últim pas hem utilitzat les propietats de les funcions homogènies.

De la condició de convergència de l'integral, suposant que $t(0,a,b)$ és regular a Σ , en resulta:

$$\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\beta} - \frac{n}{g} > -1$$

$$n < (1 + \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\beta}) g$$

El màxim sencer que compleixi aquesta condició serà n^* . La taula I dona els valors dels índexs g , α i β , així com n^* per diverses simetries de la direcció difícil.

A (6) pot trobar-se un resum de les direccions extremes per l'energia d'anisotropia en funció de les relacions entre les constants d'anisotropia, i també l'expressió dels termes singulars per diversos casos, obtinguts derivant les corresponents integrals. Així

Taula 1 .-

Simetria de l'eix difícil	n^*	g	α	β	Exemples	
Binari (pla difícil)	2	2	1	2/3	∞	Pla basal $BaFe_{12}O_{19}$
Binari	2	2	1	2/3	2	110 de Fe
Trigonal	3	5	2	1	1	111 de Fe
Tetragonal	4	3	1	2/3	2/3	100 de Ni
Hexagonal	6	3	1	2/3	2/3	eix c $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$
Cilíndric	∞	3	1	2/3	2/3	eix c $Ba_2Zn_2Fe_{12}O_{22}$
No simetria (pla difícil)	1	3	2	1	∞	con $BaCo_{0.6}Zn_{1.4}Fe_{16}O_{27}$
No simetria (direcció difi.)	1	4	2	1	2	Fe_3O_4 : Co

mateix, a (6) també es donen les condicions per a detectar la singularitat a partir de la susceptibilitat transversal.

En conjunt, cal recordar que la singularitat es manifesta a vegades com que la pendent de certa derivada de la magnetització respecte del camp es fa infinita, i altres vegades, com un punt en que certa derivada de la magnetització té un canvi finit de pendent. En aquests últims casos, la diferència de pendents hauria de permetre obtenir informació de la constant K_2 de l'expressió de l'anisotropia magnètica. (Així seria, per exemple, en el cas de simetria cilíndrica, o hexagonal, amb pla fàcil i un eix difícil, (13)).

Al .4.- Aplicació

El mètode de detecció del punt singular va ser aplicat per primera vegada en 1972 (7). Després, en 1974, Asti i Rinaldi donaren un tractament més complet, además d'extendre l'aplicació a la susceptibilitat transversal (6). També conseguiren construir un aparell "standard" per la mesura de camps d'anisotropia magnètics.

Nosaltres hem optat per utilitzar el mètode de detecció del punt singular per extreure'n informació de les corbes de magnetització en funció del camp, tal i com s'obtenen a molts llocs amb diversitat d'aparells més o menys standard.

Pel nostre propòsit, necessitem un mètode de

derivació numèrica. Nosaltres hem desenvolupat aquesta aplicació, i en donem també un criteri aproximat de validesa.

El procés que hem seguit consisteix en, a partir dels punts experimentals $M_i(H_i)$, trobar un polinomi que passa per $n+1$ punts (polinomi d'ordre n), derivar analíticament aquest polinomi, i identificar la derivada n -èsima de la corba de magnetització amb la derivada del polinomi, a la zona central dels $n+1$ punts.

En efecte, el polinomi d'ordre n que passa pels $n+1$ punts que considerem és: (formula de Lagrange, 8)

$$P(H) = \sum_i \left[\frac{\prod_{j \neq i} (H - H_j)}{\prod_{j \neq i} (H_i - H_j)} \right] M_i$$

i d'aquí és immediat trobar la derivada m -èsima, amb m més petit o igual que n .

En l'aplicació del mètode numèric per a la detecció del punt singular, hem trobat que és de la màxima importància la precisió de les mesures i la separació en camp entre uns punts i altres.

En totes les ocasions en que hem utilitzat aquest mètode, la derivada a considerar és la segona; per això hem començat comprovant que per $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, el resultat que obtenim és concordant amb els valors del camp d'anisotropia obtinguts amb altres mètodes.

Amb el nostre mètode, per a $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, a temperatura de 4.2 K, hem obtingut $H_a = 16.5 \text{ KOe}$ ($\times 4\pi$) 10^{+3} A/m), en bon acord amb altres determinacions (9). (La corba de magnetització ha estat enregistrada en el laboratori L. Néel del CNRS de Grenoble).

Hem aplicat aquest mètode a les corbes de magnetització de les series $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ (capítol 5 d'aquesta memòria), $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$, i a $\text{BaMn}_2\text{Fe}_4\text{O}_{11}$.

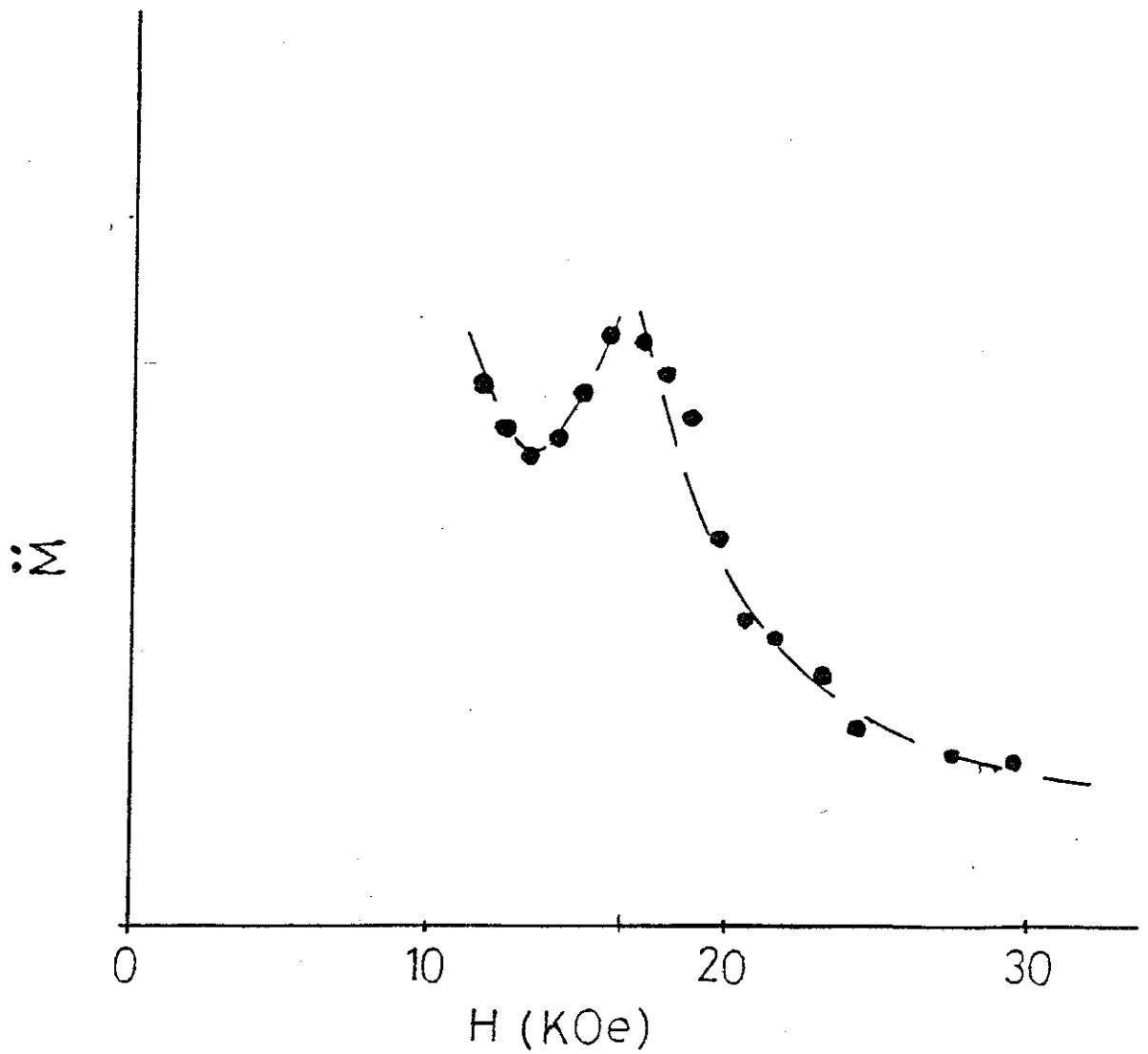


Fig. 1.- Resultat de l'aplicació de la tècnica de detecció del punt singular per $BaFe_{12}O_{19}$ a la temperatura de 4.2 K. La derivada segona de la magnetització respecte del camp, M'' , és en unitats arbitràries.

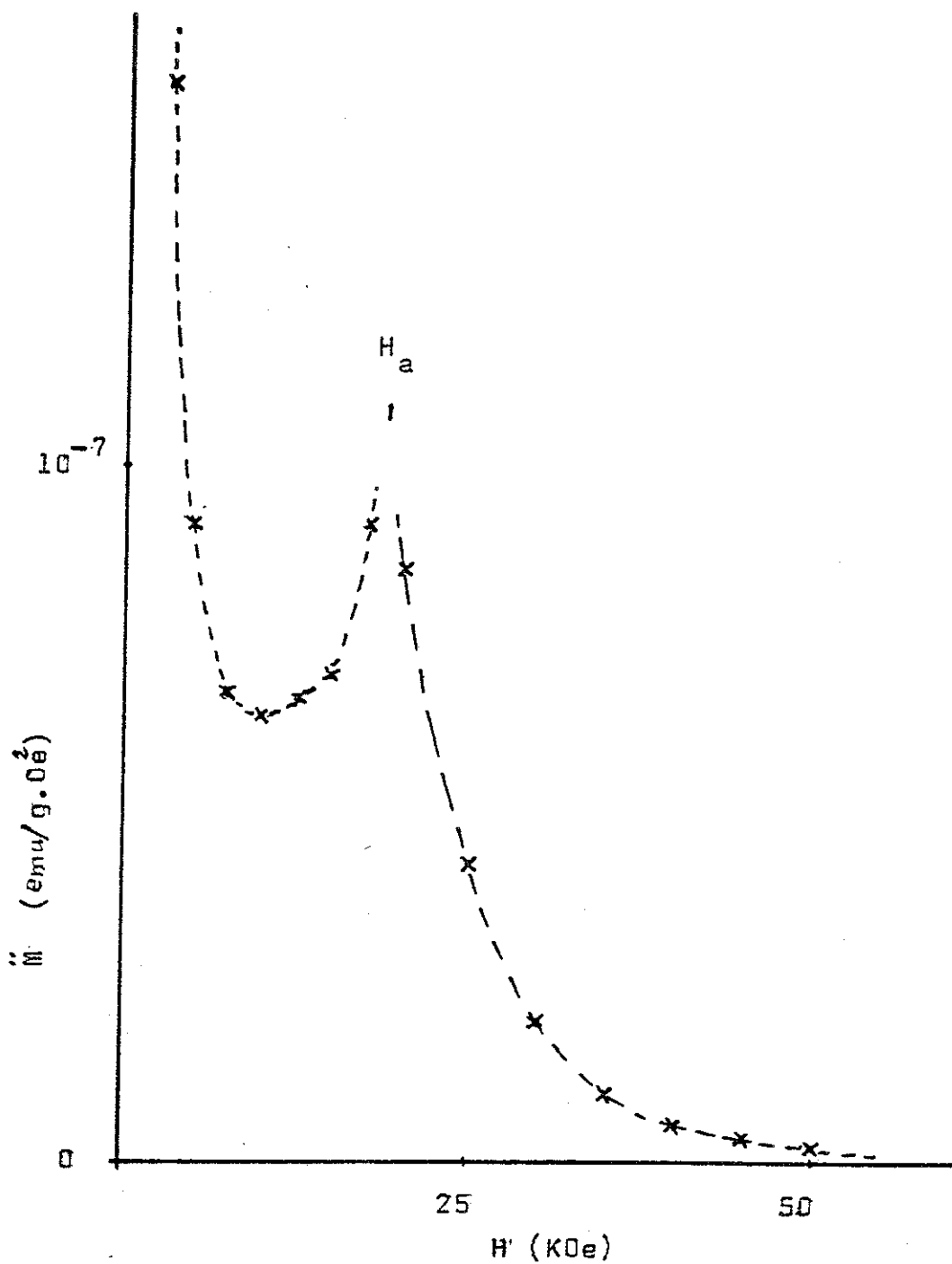


Fig. 2 .- Resultat de l'aplicació de la tècnica de detecció del punt singular (SPD) per $\text{BaFe}_8\text{Mn}_4\text{O}_{19}$ a la temperatura de 4.2 K.

Els resultats obtinguts pel camp d'anisotropia magnètic són, en tots els casos, propers als valors que poden deduir-se aplicant la llei d'aproximació a la saturació (10) (anex d'aquesta memòria), si bé en el cas de $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ hi ha una lleugera diferència al pujar x (11). Aquesta diferència, però, pot ser causada per característiques de la substància, doncs el mètode de detecció del punt singular mesura el valor de l'anisotropia magnètica quan $H = H_a$, mentre que la llei d'aproximació a la saturació permet determinar un valor promig de l'anisotropia, respecte valors del camp entre H_a i el valor màxim de la mesura.

Anem a donar un criteri aproximat d'aplicació a partir del marge d'error a les mesures de la magnetització. Com sigui que l'aplicació del mètode de detecció del punt singular ha estat centrada sobretot en casos en que la derivada segona revela la singularitat (12), i molt poques vegades s'ha aconseguit aplicar-ho amb la derivada tercera (13), desenvolupem el

critèri sols per la derivada segona.

Suposem, per simplificar, que la mesura del camp no introdueix cap error apreciable. Si els punts són aproximadament equiespaiats en camp, l'error associat a la derivada segona que determinem serà del ordre de:

$$4 \Delta M / (\Delta H)^2$$

On ΔM és l'error en la magnetització
 ΔH és l'interval entre punts.

Per estimar el valor de la derivada segona, fem l'hipòtesi de que és vàlida la llei d'aproximació a la saturació, en la seva versió més simplificada (i que, per tant, caldrà considerar com una aproximació més):

$$M = M_s (1 - d (H_a)^2 / (H)^2)$$

On d és un coeficient numèric.

Llavors, derivant dos vegades, i prenent l'ordre de magnitud tan sols, ens resulta:

$$\ddot{m} = \frac{d^2 m}{dH^2} \approx m_s / H_a^2$$

i, per a poder detectar la singularitat, l'error en el valor ha d'ésser inferior, diguem per un factor 5, al valor mateix. D'aquí, la condició aproximada d'aplicació del mètode de detecció del punt singular per anàlisi numèric de la corba de magnetització, quan els punts estan separats entre sí de ΔH (el que significa que la determinació del camp d'anisotropia es fa amb una fiabilitat de l'ordre de ΔH) és:

$$10 \cdot \Delta m / m_s \lesssim (\Delta H / H_a)^2 \quad (\Delta m \text{ error a } m)$$

On el factor 10 ha de interpretar-se com indicatiu de l'ordre de magnitud.

De fet, la nostra pràctica ens diu que, aquest valor és raonable, al analitzar les series $BaFe_{12-x}Mn_xO_{19}$ i $SrFe_{12-x}Cr_xO_{19}$

En aquestes series, tot i que el valor del camp d'anisotropia augmenta al pujar la x . (a baixa temperatura), la magnetització a saturació baixa molt rapidament amb x , i, així, amb les corbes enregistrades amb el mateix aparell (mateix error ΔM , aproximadament), el mètode deixa de ser aplicable per $x= 8$ i $x = 6$, respectivament.

A1.5.- Referències

- (1) A. Herpin "Theorie du magnetisme" Ed. Presses
Univ. de France (1968)
- (2) J. Crangle "The magnetic properties of Solids" Ed.
Arnold London 1977
- (3) F. Chikazumi "Physics of magnetism"
J. Wiley (1966)
- (4) E.C. Stoner, E.P. Wohlfarth Philos. Trans.
R. Soc. London A240, 599 (1948)
- (5) M. Acouarone, S. Rinaldi J. Phys. Chem. Solids
39, 333 (1978)
- (6) G. Asti, S. Rinaldi J. Appl. Phys. 45, 8,
3600 (1974)

- (7) G. Asti, S. Rinaldi Phys. Rev. Lett. 28, 1584
(1972)
- (8) S. Rios "Calculo Infinitesimal" Ed. Paraninfo
(1974)
- (9) HBG Casimir, J. Smit, V. Enz, JV. Fast, JJ de
Jongh, HPS Wijn, EW. Gorter, AJW Duyvesteyn,
JD. Fast J. de Physique et le Radium, 20, 360
(1959); també J.Smit, PJ. Wijn "Ferrites" (1959), i
L. Jahn, H.G. Müller Phys. Stat. Sol. 35, 723
(1969)
- (10) R. Grössinger Phys. Stat. Sol. (a) 66, 665 (1981)
- (11) X. Obradors, A. Isalgué, M. Pernet, A. Collomb,
J. Tejada, JC Joubert per aparèixer
- (12) G. Albanese, G. Asti, M. Carbucicchio Appl.
Phys. 11, 81 (1976)
veure també (10)
- (13) F. Solzoni, F. Leccabue, L. Pareti Appl. Phys.
Lett. 37, 7, 651 (1980)