

# TESI

presentada a

LA UNIVERSITAT DE BARCELONA

per obtenir el grau de:

Doctor en Ciències Físiques

per:

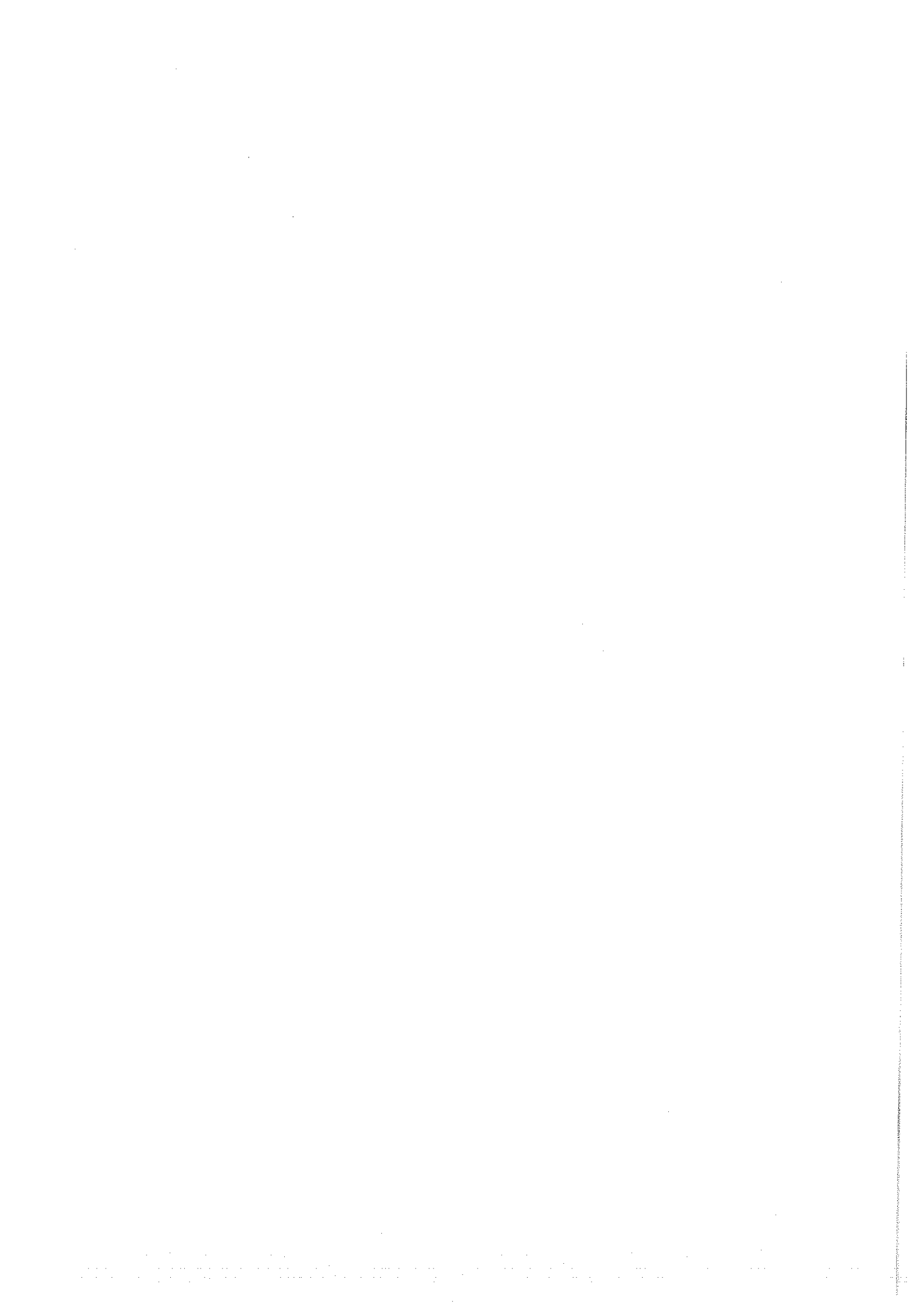
Antoni Isalgué i Buxeda

ESTUDI D'ALGUNES FERRITES HEXAGONALS UNIAXIALS

Capítol 5.-

Caracterització i propietats magnètiques

de la sèrie  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$



### 5.1.- Introducció

En aquest capítol presentem un estudi de la distribució catiónica i les propietats magnètiques de la serie de ferrites hexagonals  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ , que tenen estructura M.

Bertaut va ésser el primer en sintetitzar i estudiar alguns membres d'aquesta serie ( 1).

Les seves mesures magnètiques, tot i estar realitzades amb un camp màxim relativament feble, ja senyalen que la magnetització decreix molt ràpidament amb la substitució, i que l'anisotropia magnètica és força important.

També va realitzar mesures de difracció de neutrons en fase ordenada magnèticament. Aquestes mesu-

res indiquen que la disposició promig dels spins és colinial amb l'eix c, el que sorpren si es considera quan rapidament baixa la magnetització amb la substitució, i la possible distribució de  $\text{Cr}^{3+}$  pels 5 diferents llocs cristal·logràfics de l'estructura.

Aquest trencaclosques ha restat sense possibilitats de comprensió des de llavors fins ara, doncs l'intent de solució proposat per Bertaut, de spin reversal per part d'alguns spins del  $\text{Cr}^{3+}$ , és de difícil justificació en la quantitat necessària per donar els resultats experimentals, i un altre estudi que hi ha d'aquesta serie té una orientació diferent ( 2).

Per aquestes raons, hem représ l'estudi d'aquesta serie. Per un costat, hem trobat la distribució catiònica per diversos membres de la serie, via difracció de neutrons en fase paramagnètica, i via mesures d'espectroscòpia Mössbauer d'absorció. Per altre costat, hem realitzat una anàlisi de les propietats mag-

nètiques, mitjançant l'estudi de les corbes de magnetització en funció del camp, per camps magnètics fins 150 KOe ( $1.88 \cdot 10^9$  A/m), i a temperatures entre 4.2 K i l'ambient.

El nostre coneixement de les interaccions magnètiques entre les diferents subxarxes de l'estructura M (cap. 2), així com el fet de saber on es troba el catió  $d^3 Cr^{3+}$ , fa possible suggerir una explicació dels fenòmens que hom observa, amb les mesures magnètiques i amb l'espectroscòpia Mössbauer d'absorció en fase ordenada magnèticament.

Finalment, donem el resultat que hem trobat amb l'afinament de diagrames de difracció de neutrons a baixa temperatura (4.2 K), que mostren, per un costat, que l'estructura magnètica és colinial amb l'eix c en promig, però que els moments magnètics que corresponen als cations de certes posicions cristal·logràfi-

ques són anormalment baixos.

Això, ademés de donar resultats coherents amb les mesures magnètiques macroscòpiques, està d'acord amb l'interpretació que hem donat per explicar els fenomens observats en les mesures magnètiques i l'espectroscòpia Mössbauer, fenomens produïts en el fons per la diferència entre les interaccions magnètiques Fe - Fe i Fe - Cr (La Cr - Cr ha de jugar menys a baixa substitució).

## 5.2.- Síntesi i raigs X

Hem sintetitzat els productes  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$  per  $x = 0, 0.5, 1, 2, 4, 6$  i  $8$ , a partir de barreges estequiomètriques de  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Un cop pesats els components en forma de pols, els hem posat en un barregador-triturador d'àngata, amb alcohol, per un mínim d'una hora. Després de secats a  $100^\circ\text{C}$ , els productes han estat introduïts en un forn a  $1050^\circ\text{C}$  per un mínim d'un dia, després trets i molguts en sec en un morter amb bola d'àngata durant una hora, i tornats al forn a  $1200^\circ\text{C}$  per un mínim de 2 dies.

Amb aquest procés, tot i repetint el molgut i recuit diverses vegades, no ha estat possible obtenir



$\text{SrFe}_3\text{Cr}_9\text{O}_{19}$ . En el producte resultant s'hi detecta la presència de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , amb difracció de raigs X. Aquest resultat, tot i el trobat a ( 2), és justificable des del punt de vista cristal·loquímic, car el  $\text{Cr}^{3+}$  és un catió  $d^3$ , que presenta una forta estabilització en el camp cristal·lí de llocs octaèdrics poc deformats.

A l'estructura M, el nombre de llocs octaèdrics per fórmula unitat és de 9, si bé hi han dos octàedres que comparteixen una cara, i és d'esperar una distorsió considerable en aquests octàedres. Per tant, es compren que sigui molt difícil arribar a ocupar tots els llocs octaèdrics amb  $\text{Cr}^{3+}$ .

Els productes amb contingut més baix de Cr, els de  $x = 0$  i  $0.5$ , ens han estat més difícils de sintetitzar que la resta. En concret, a  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  ha estat necessari afegir un 5 % de  $\text{Sr CO}_3$  sobre la proporció estequiomètrica per obtenir un producte sense  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Després d'això, hem rentat el producte obtingut amb

$\text{HNO}_3$  al 50 %, calent, per tal d'eliminar possibles restes causades pel excés de Sr ( 3 ).

En tots els casos hem verificat que els productes obtinguts estàn formats per una sola fase (m), amb l'obtenció de diagrames de difracció de raigs X amb llarga exposició.

Hem realitzat la mesura dels paràmetres de xarxa dels productes obtinguts amb l'indexació en el sistema hexagonal de films de difracció de raigs X obtinguts en una cambra de focalització de Guinier-Hägg de 360 mm, amb Si com a patró intern, i utilitzant la radiació monocromàtica  $\text{Fe K}_{\alpha_1}$ . De les dades hem obtingut els paràmetres de xarxa a i c, per afinament amb el programa AFFMA

El resultat en funció de la composició es mostra a les figures 1 i 2; a les figures 3 i 4 podem veure la variació del quocient c/a i del volum de la

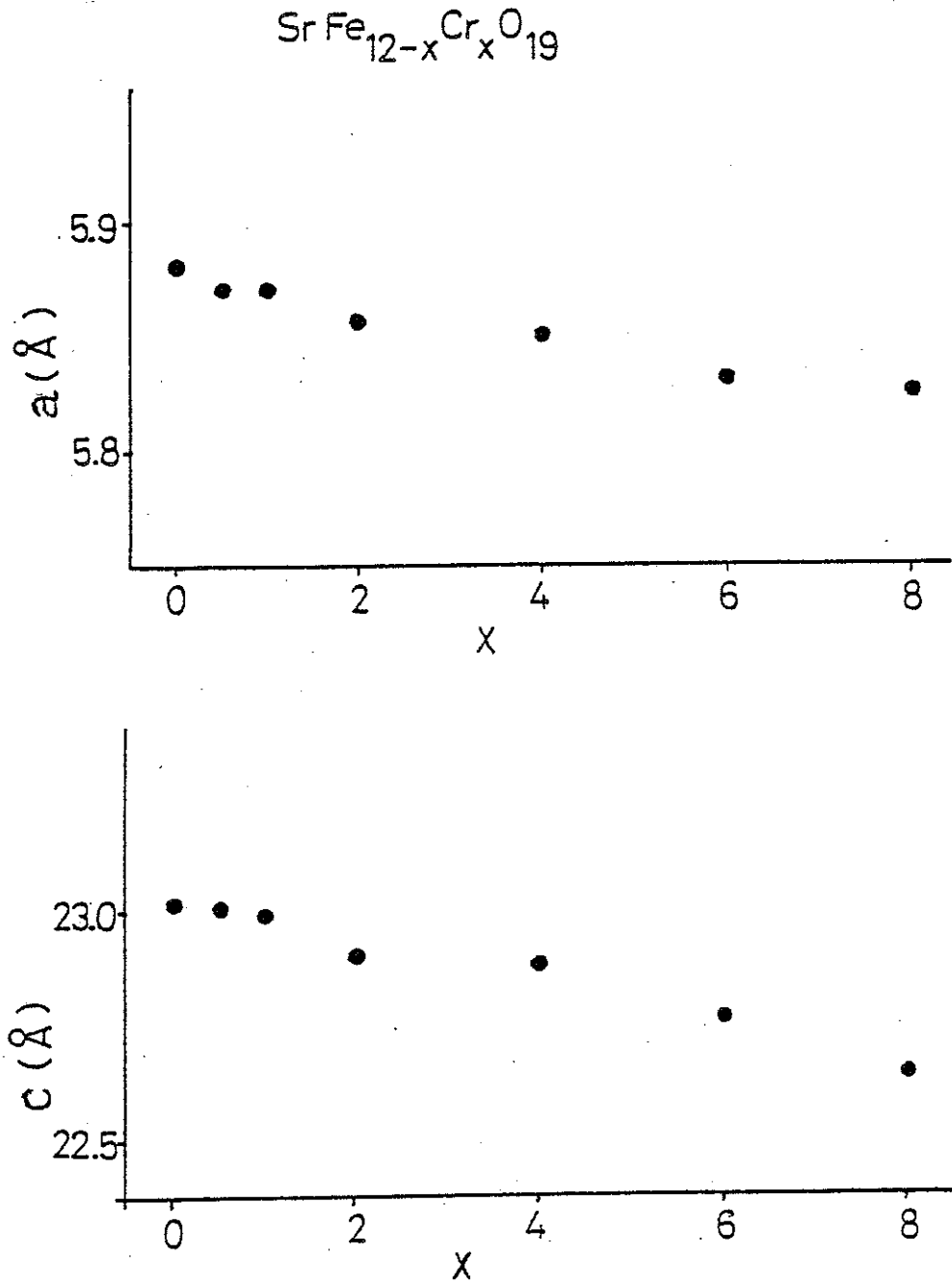


Fig. 1 i 2 .- Variació dels paràmetres de xarxa amb la composició. El marge d'error en tots dos paràmetres és proper a les dimensions dels punts.

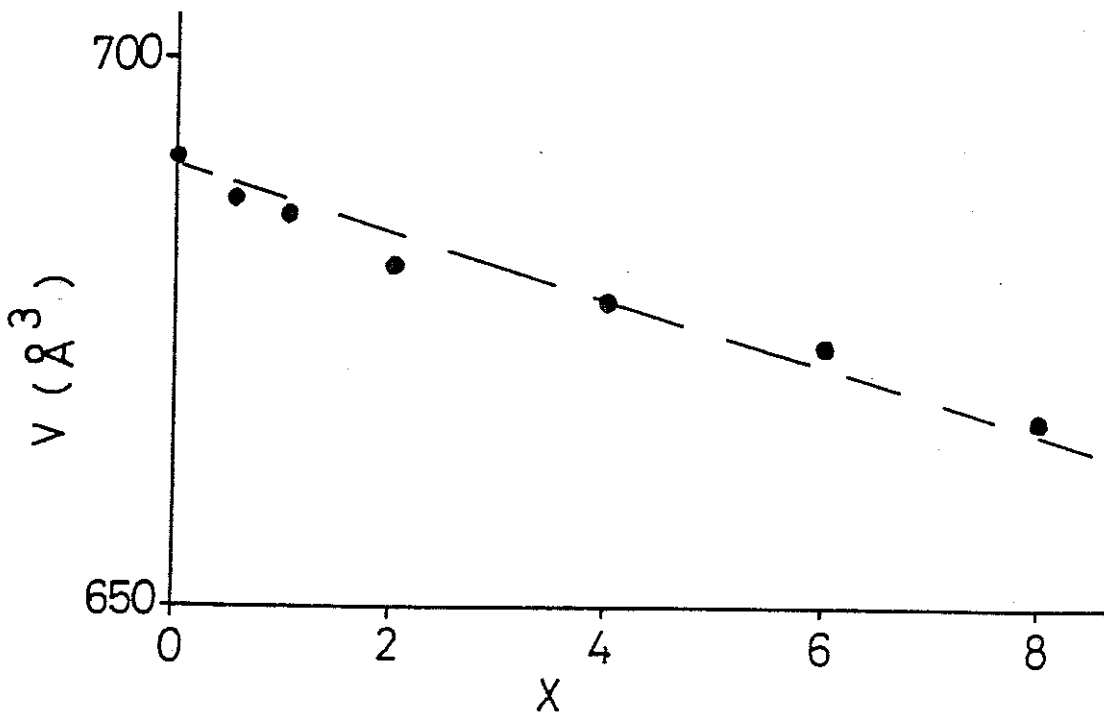
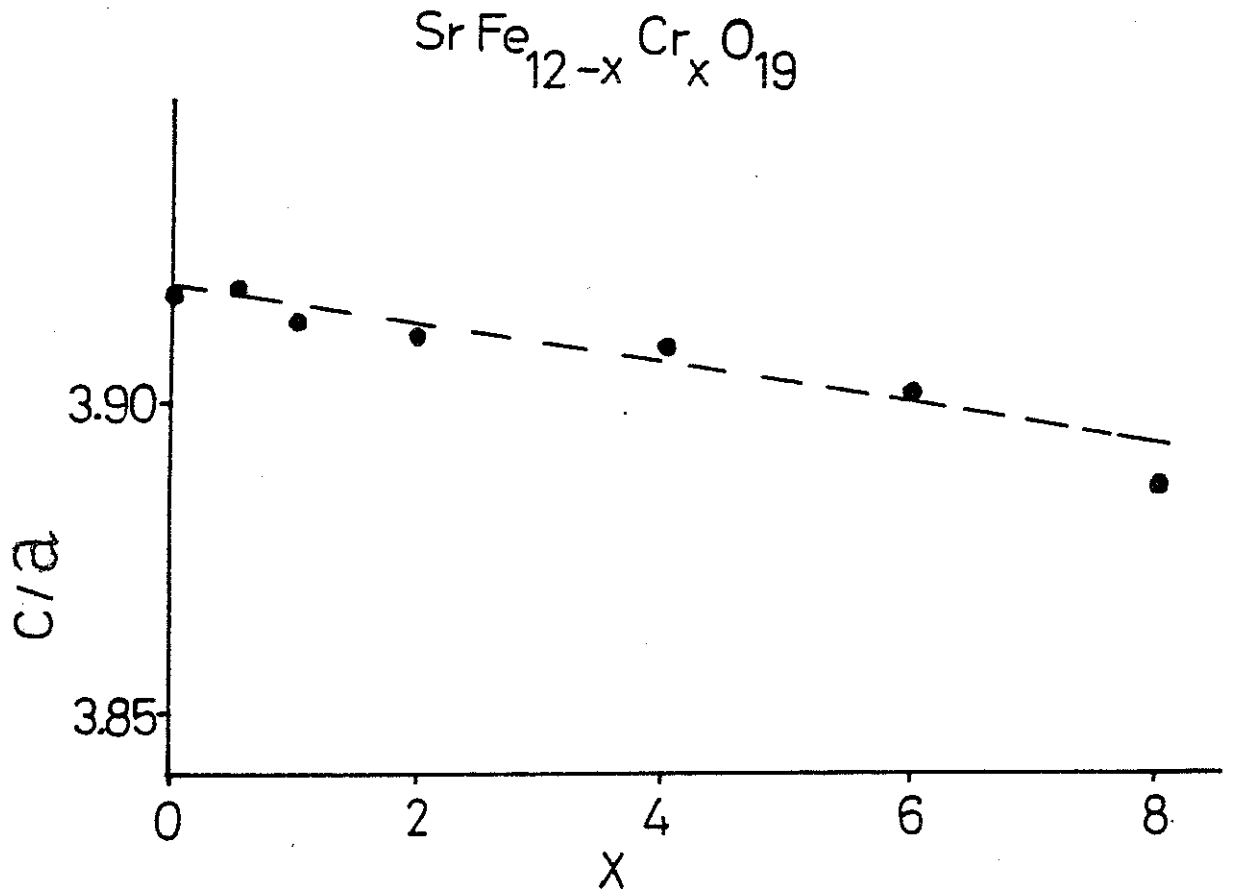


Fig. 3 i 4.- Variació de la raó c/a i del volum de la xarxa unitat en funció de x.

cella unitat ( que conté dues fórmules unitat de producte), en funció del nombre  $x$  de Cr per fórmula unitat.

Cal notar la disminució dels paràmetres de xarxa i el volum de la cel.la unitat amb el contingut en  $\text{Cr}^{3+}$ . Recordem que el radi catiónic del  $\text{Cr}^{3+}$  és inferior al del  $\text{Fe}^{3+}$  ( 4), además de presentar diferent configuració electrònica.

Els resultats obtinguts són essencialment d'acord amb els resultats de ( 1), pels productes allí estudiats.

### 5.3.- Distribució catiònica

Hem obtingut la distribució catiònica entre Fe i Cr, en els diferents llocs cristal·logràfics de l'estructura M, per la serie  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ , amb dues tècniques independents, la difracció de neutrons en fase paramagnètica, i l'espectroscòpia Mössbauer a temperatura ambient i en fase paramagnètica.

Aquestes dues tècniques donen més informació complementaria, com els valors de les distàncies i els angles interatòmics, en la difracció de neutrons, i informació sobre les interaccions magnètiques que tenen els Fe que nosaltres detectem en l'espectroscòpia Mössbauer en fase ordenada magnèticament.

Els resultats obtinguts amb les dues tècniques

són concordants en quan a distribució catiónica, existint una distribució jeràrquica del Cr en els llocs octaèdrics 2a, 12k i  $4f_{VI}$ , en l'ordre esmentat.

### 5.3.1.- Difracció de neutrons en fase

#### paramagnètica

Els espectres de difracció de neutrons dels productes  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$  amb  $x = 2, 4, 6$  i  $8$ , en fase paramagnètica, han estat enregistrats en el difractòmetre per a pols DB1 del Institut Laue-Langevin de Grenoble.

El fluxe disponible de neutrons és d'uns  $10^6$  per segon i  $\text{cm}^2$ ; la longitud d'ona utilitzada és de  $2.518$  Å, obtinguda per difracció selectiva dels neutrons sobre un monocristall de grafit. El detector utilitzat està format per 400 cel·les detectores, disposades cada  $0.2^\circ$  en  $2\theta$ .

Per obtenir un domini angular més gran, s'han realitzat dos enregistraments per producte, des-



plaçant el conjunt detector entre el primer i el segon enregistrament. Sempre s'ha realitzat el desplaçament deixant la suficient superposició per a permetre una correcta colocació i normalització de la segona part respecte a la primera. Amb aquest artifici, el domini angular enregistrat és de  $135^\circ$  en  $2\theta$ .

El difractograma de  $\text{SrFe}_4\text{Cr}_8\text{O}_{19}$  ha estat enregistrat a temperatura ambient; per la resta, ha estat necessari utilitzar un forn, per tal d'obtenir unes temperatures superiors a les temperatures de transició respectives. Això ha motivat que tinguem que excloure certes regions del domini angular del difractograma, perquè contenen alguna línia de difracció provinent del forn. El domini exclòs en total és de  $16^\circ$ , per un domini total del difractograma de  $135^\circ$  en  $2\theta$ .

Per a l'afinament dels diagrames de difracció hem utilitzat dos mètodes: el de les intensitats in-

tegrades, on hom afina sobre els valors de les intensitats de les línies de difracció, i el de l'afinament de tot el perfil del difractograma (mètode de Rietveld, (5)). Les intensitats integrades les hem obtingut afinant localment el difractograma amb pics de forma gaussiana, que és la forma teòrica que ha de tenir els pics de difracció neutrònica (6).

Hem comprovat que els dos mètodes porten a resultats idèntics, i fins i tot amb marges d'error molt semblants, només lleugerament millors pel mètode de Rietveld. Aquest darrer resultat, un tant sorprenent, és produït per dos fets:

a) En el mètode de les intensitats integrades, de fet donem informació quan imposem la forma gaussiana dels pics de difracció; això acostava aquest mètode al de Rietveld.

b) La temperatura a la que s'han enregistrat els diferents diagrames de difracció no és molt més alta que la temperatura de transició en cada cas, el que produeix que hi hagi una part important de fons, que dóna compte de fenòmens d'ordre a curta distància . Això produeix que en el mètode de Rietveld, la part de fons més mal determinada arribi a repercutir en els paràmetres estructurals i en el seu marge d'error.

Els afinaments els hem realitzat en tots els casos partint de les posicions cristal·logràfiques que hom troba a  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  (estructura M), segons el grup espacial  $P6_3/mmc$  (7 ).

Pels afinaments i l'interpretació dels resultats hem utilitzat els valors de les longituds de Fermi del Sr, O, Fe i Cr, que venen donades a (8 ).

El fet de que la longitud de Fermi del Fe sigui 0.95 i la del Cr  $0.352 \sqrt{\frac{10^{-12} \text{cm}}{B}}$  fa que, de l'afinament dels valors de les longituds de Fermi equivalents de les diferents posicions, pugui deduir-se el contingut en Fe i Cr d'aquestes posicions.

En tots els casos, ja en els primers estadis dels afinaments, els valors de les longituds de Fermi equivalents pels llocs cristal·logràfics 2 (4e, bipiràmide) i 3 ( $4f_{IV}$ , tetràedres) (vegeu la taula 1 per la descripció de l'estructura), es fan sensiblement iguals als del Fe, independentment del contingut en Cr, el que ha fet que fixés després aquests valors al valor de la longitud de Fermi del Fe.

Aquest fet és d'acord amb l'estabilització del  $\text{Cr}^{3+}$  en camp cristal·lí octaèdric.

Taula 1 .- Àtoms de l'estructura M. Les posicions són d'acord amb les Taules Internacionals de Cristallografia. L'orientació relativa dels spins és segons el model de Gorter (26).

Atom	Posició	Coordinació	Spin
Sr	2d	12	-
M 1	2a	octaèdrica	up
M 2	4e	bipiramidal	up
M 3	4f <sub>IV</sub>	tetraèdrica	down
M 4	4f <sub>VI</sub>	octaèdrica	down
M 5	12k	octaèdrica	up
O 1	4e	-	-
O 2	4f	-	-
O 3	6h	-	-
O 4	12k	-	-
O 5	12k	-	-

Taula 1.- Continuació: Posicions atòmiques a  
 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Dades (per publicar) de ( 9 ).

Àtom	posició	x/a	y/a	z/c
Sr	2d	1/3	2/3	1/4
M 1	2a	0	0	0
M 2	4e	0	0	.2458(3)
M 3	4f <sub>IV</sub>	2/3	1/3	.0272(1)
M 4	4f <sub>VI</sub>	2/3	1/3	.1909(1)
M 5	12k	.1689(1)	2x	.1093(1)
O 1	4e	0	0	.1516(1)
O 2	4f	1/3	2/3	.0552(1)
O 3	6h	.8183(1)	2x	1/4
O 4	12k	.8435(1)	2x	.0527(1)
O 5	12k	.4953(1)	2x	.1508(1)

(Resultats de l'afinament de difracció de raigs X  
a temperatura ambient, sobre monocristall. Factors de  
confiança:  $R = 2.23 \%$ ;  $R_w = 2.30 \%$ ).

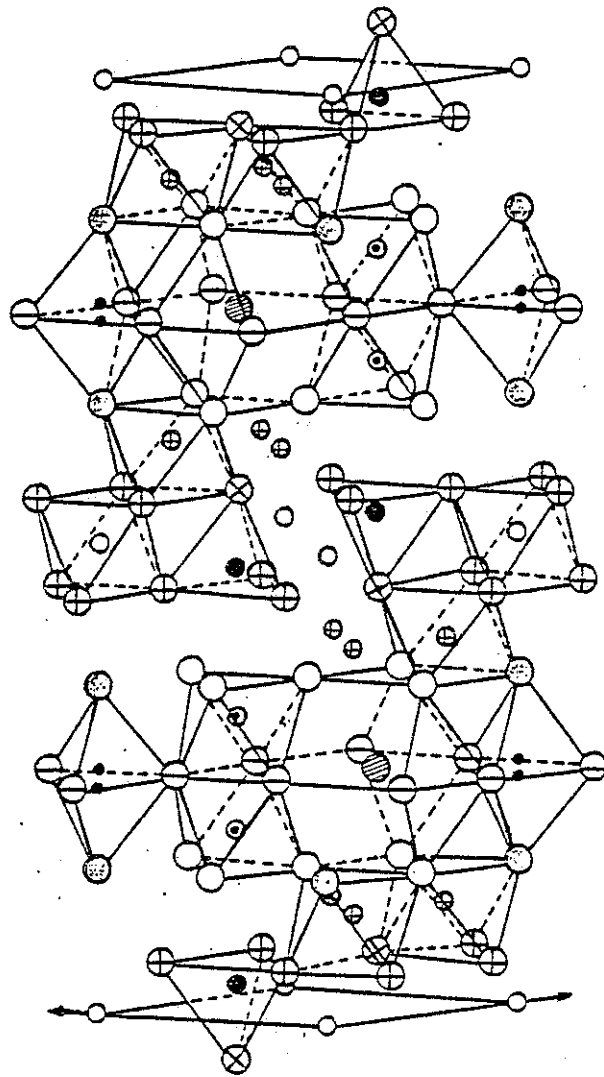


Fig. 5.- L'estructura M, segons l'eix c, en perspectiva.

- M 1
- M 2
- M 3
- ⊙ M 4
- ⊕ M 5
- ⊗ Sr

Amb això, cal afinar 12 paràmetres de posició, i tres ocupacions amb Cr (longituds de Fermi), com a paràmetres estructurals (llevat dels 2 paràmetres de xarxa).

Els factors de temperatura els hem afinat en alguna ocasió: hem comprovat que, del total de 11 factors de temperatura isotrops, el més important és sempre el del Sr, restant en general mal determinats. Per aquesta raó, després d'haver comprovat la poca influència en l'afinament, els hem fixat en algunes ocasions als valors trobats per  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  amb difracció de raigs X sobre monocristall, a temperatura ambient (6).

Quan hem utilitzat el mètode de Rietveld, el millor resultat ha estat obtingut quan hem afinat el fons amb una expressió polinòmica amb sis paràmetres.



Els resultats dels afinaments es troben a les taules 2, 3, 4, 5, per  $x = 2, 4, 6$  i  $8$ .

L'ocupació de les diferents subxarxes catióniques amb Fe, en funció de  $x$ , es troba representada a la fig. 6. L'ocupació relativa amb Cr es troba representada a la fig. 7.

En aquestes dues figures s'observen clarament dos fets:

a) L'ocupació dels llocs octaèdrics amb  $\text{Cr}^{3+}$  té lloc alhora, però amb preferència en el sentit  $2a, 12k, 4f_{VI}$ .

b) El lloc on sempre hi ha més Cr (en nombre d'àtoms) és el  $12k$ .

La justificació cristal·loquímica del punt a) es troba en el fet de que el  $\text{Cr}^{3+}$  presenta una estabi-

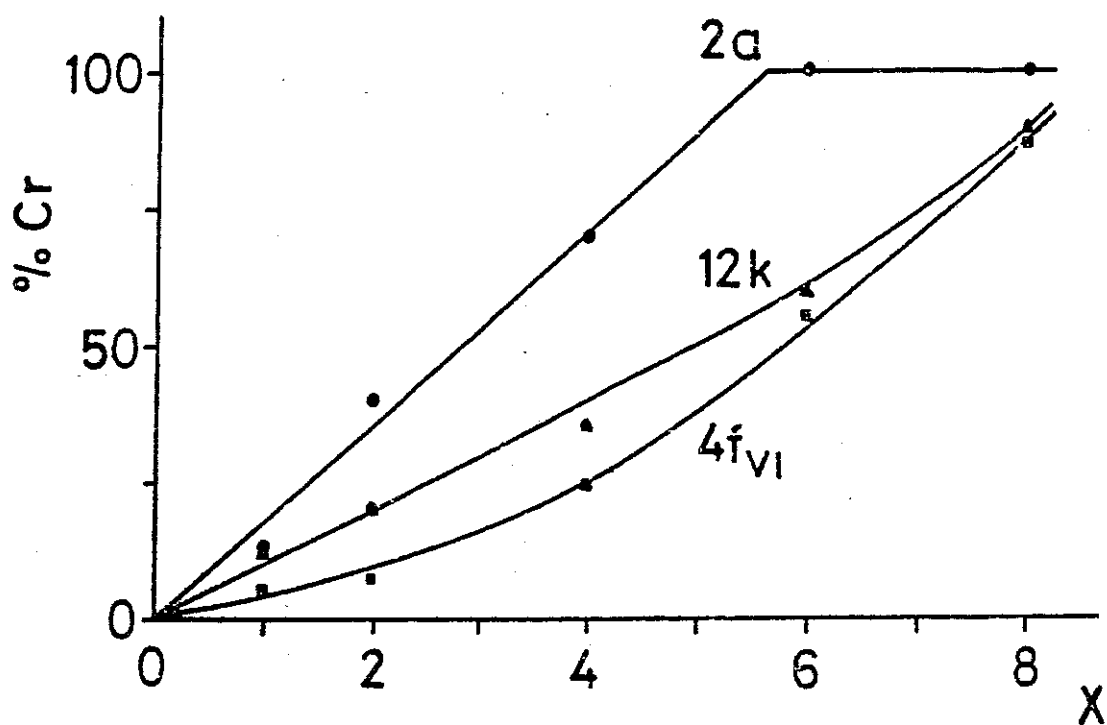
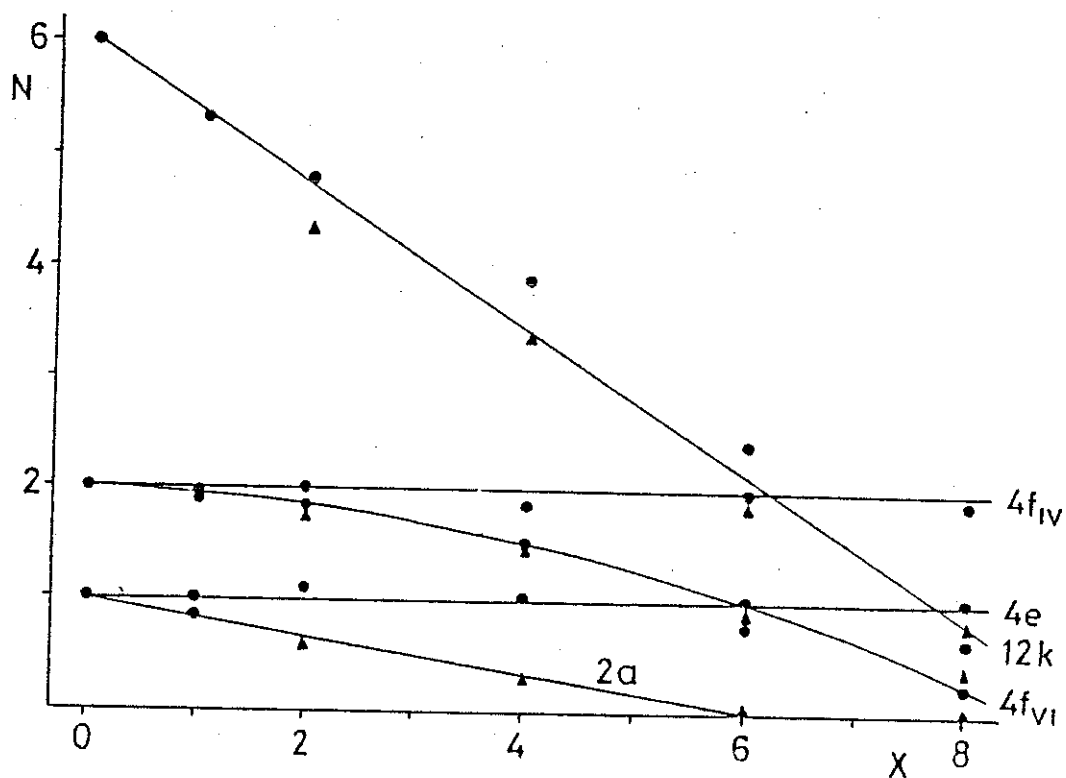


Fig. 6 i 7.- Ocupació amb Fe dels diferents llocs cristal·logràfics (▲ neutrons; ● Mössbauer), i percentatge de Cr en cada lloc octaèdric, en funció de x.

Taula 2 .- Resultat de l'afinament del difractograma neutrònic de  $\text{SrFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}$  a  $400^\circ\text{C}$ .

Mètode utilitzat: Intensitats integrades.

Nombre d'observacions independents: 37

Posicions cristal·logràfiques afinades:

$$z(\text{M } 2) = .2583(18)$$

$$z(\text{M } 3) = .0269(5)$$

$$z(\text{M } 4) = .1906(5)$$

$$x(\text{M } 5) = .1650(10) ; z(\text{M } 5) = -.1096(4)$$

$$z(\text{O } 1) = .1526(9)$$

$$z(\text{O } 2) = -.0569(9)$$

$$x(\text{O } 3) = .1787(17)$$

$$x(\text{O } 4) = .1590(13) ; z(\text{O } 4) = .0522(3)$$

$$x(\text{O } 5) = .5055(11) ; z(\text{O } 5) = .1500(3)$$

Longituds de Fermi (b):

$$b(\text{M } 1) = .717(23)$$

$$b(\text{M } 4) = .865(20)$$

$$b(\text{M } 5) = .772(15)$$

Taula 2 .- (continuació)

Factors de temperatura isotrops (u) (Å<sup>2</sup>):

$$u(\text{Sr}) = 2.9(.99)$$

$$u(\text{M } 1) = 1.28 (\text{fix})$$

$$u(\text{M } 2) = 0.47(87)$$

$$u(\text{M } 3) = 2.1(6)$$

$$u(\text{M } 4) = 0.46 (\text{fix})$$

$$u(\text{M } 5) = 1.0(3)$$

$$u(\text{O } 1) = 1.5(8)$$

$$u(\text{O } 2) = .1(7)$$

$$u(\text{O } 3) = .31(44)$$

$$u(\text{O } 4) = .89(33)$$

$$u(\text{O } 5) = .89(30)$$

Factors de confiança:

$$\text{Factor } R: .029$$

$$\text{Factor } R \text{ pesat } (R_w): .023$$

$$R = \left[ \frac{\sum (I^{\text{calc}} - I^{\text{obs}})^2}{\sum I^{\text{obs } 2}} \right]^{1/2}$$

Paràmetres de xarxa:  $a = 5.894$  ;  $c = 23.105$  (Å.)

Taula 3 .- Resultat de l'afinament del diagrama de difracció de neutrons de  $\text{SrFe}_8\text{Cr}_4\text{O}_{19}$  a

Mètode utilitzat: Rietveld (5(b)).

Coordenades cristal·logràfiques afinades:

$$z(\text{M } 2) = .2568(12)$$

$$z(\text{M } 3) = .0274(3)$$

$$z(\text{M } 4) = .1902(4)$$

$$x(\text{M } 5) = .1662(9) \quad ; \quad z(\text{M } 5) = -.1091(2)$$

$$z(\text{O } 1) = .1521(6)$$

$$z(\text{O } 2) = -.0566(5)$$

$$x(\text{O } 3) = .1825(12)$$

$$x(\text{O } 4) = .1579(11) \quad ; \quad z(\text{O } 4) = .0525(4)$$

$$x(\text{O } 5) = .5040(9) \quad ; \quad z(\text{O } 5) = .1503(3)$$

paràmetres de xarxa:  $a = 5.8625(6)$  ;  $c = 23.006(2)$  Å.

Longituds de Fermi (b):

$$b(\text{M } 1) = .562(17)$$

$$b(\text{M } 4) = .791(13)$$

$$b(\text{M } 5) = .685(7)$$

Taula 3 .- (continuació)

Factors de temperatura isòtrops (u): (fixats)

$$u(Sr) = .57$$

$$u(M 1) = .41$$

$$u(M 2) = .43$$

$$u(M 3) = .42$$

$$u(M 4) = .46$$

$$u(M 5) = .47$$

$$u(O 1) = .61$$

$$u(O 2) = .48$$

$$u(O 3) = .48$$

$$u(O 4) = .56$$

$$u(O 5) = .58$$

Factors de confiança:

Factor  $R_p$  : 3.39 (per cent)

Factor  $R_{wp}$  : 4.73 " Esperat: 0.42 (per cent)

Factor R de Bragg : 3.37 (per cent)

(El baix valor esperat per R és produït per l'existència d'un fons important en els difractograma)

Taula 4 .- Resultat de l'afinament del diagrama de difracció de neutrons de  $\text{SrFe}_6\text{Cr}_6\text{O}_{19}$  a

Mètode utilitzat: Rietveld (5(b)).

Coordenades cristal·logràfiques afinades:

$$z(\text{M } 2) = .2398(12)$$

$$z(\text{M } 3) = .0276(4)$$

$$z(\text{M } 4) = .1893(5)$$

$$x(\text{M } 5) = .1687(4) \quad ; \quad z(\text{M } 5) = -.1096(4)$$

$$z(\text{O } 1) = .1557(8)$$

$$z(\text{O } 2) = -.0561(7)$$

$$x(\text{O } 3) = .1820(13)$$

$$x(\text{O } 4) = .1540(14) \quad ; \quad z(\text{O } 4) = .0528(5)$$

$$x(\text{O } 5) = .5056(11) \quad ; \quad z(\text{O } 5) = .1502(4)$$

$$\text{paràmetres de xarxa: } a = 5.8921(8) \quad ; \quad c = 22.857(2)$$

Longituds de Fermi (b):

$$b(\text{M } 1) = .396(24)$$

$$b(\text{M } 4) = .644(16)$$

$$b(\text{M } 5) = .531(16)$$

Taula 4 .- (continuació)

Factors de temperatura isotrops (u):

Fixats amb els mateixos valors que a  $\text{SrFe}_8\text{Cr}_4\text{O}_{19}$   
(taula 3)

Factors de confiança:

Factor R 3.96 (per cent)

Factor R 5.76 " Esperat: 0.47 (per cent)

Factor R de Bragg: 2.82 (per cent)

(El baix valor esperat per R és produït per l'existència d'un fons important en el difractograma, igual que per  $\text{SrFe}_8\text{Cr}_4\text{O}_{19}$ )



Nota a les taules 3 i 4:

La definició dels factors de confiança  $R_p$ ,  $R_{wp}$ , i  $R$  de Bragg, és la següent:

$$R_p = 100 \sum_i |y_i - y_i^{\text{calc}}| / \sum_i y_i$$

$$R_{wp} = 100 \left[ \sum w_i (y_i - y_i^{\text{calc}})^2 / \sum w_i y_i \right]^{1/2}$$

$$w_i = \text{pes. del punt } i = \frac{1}{y_i^2}$$

$$R_{\text{Bragg}} = 100 \sum |I - I_{\text{calc}}| / \sum I$$

on  $y_i$  és el nombre de comptes a cada canal (a cada punt del difractograma), i  $I$  és calculada per integració sobre el difractograma, i a partir de les dades estructurals afinades. El  $R$  esperat és avaluat prenent consideració de la desviació estadística del nombre de comptes enregistrades, i del nombre de paràmetres afinats.

$$R_E = \left[ \frac{N - P + C}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{1/2}$$

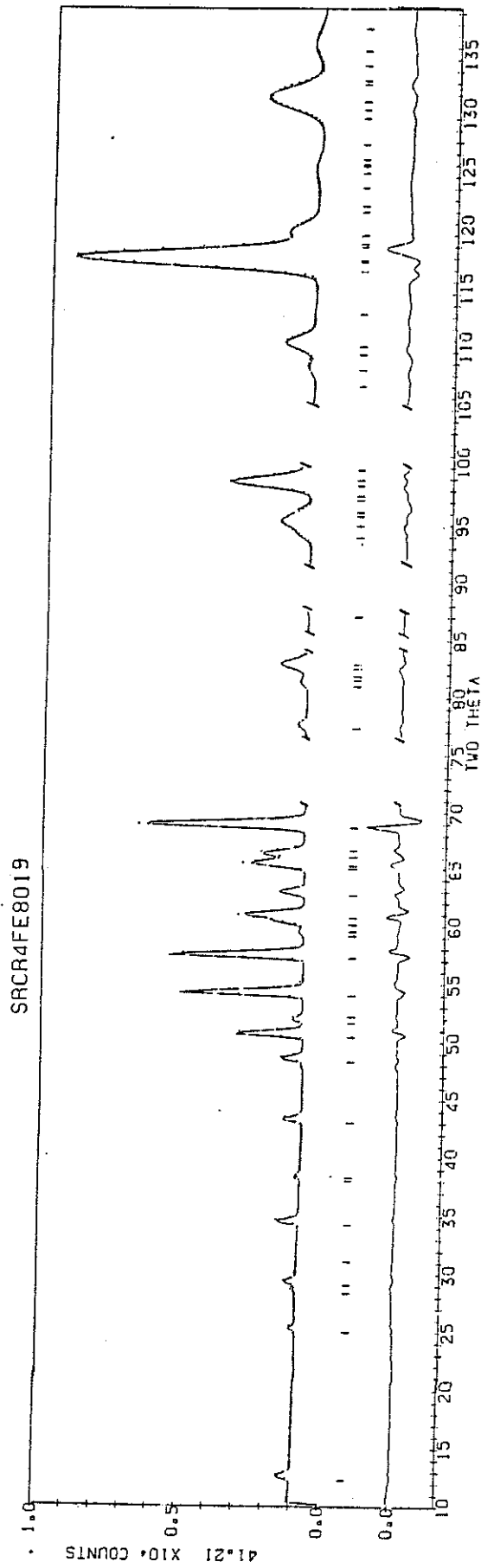


Fig. 22.- Difractograma neutrònic de SrFe<sub>8</sub>Cr<sub>4</sub>O<sub>19</sub>

a alta temperatura, afinat amb el mètode de Rietveld.

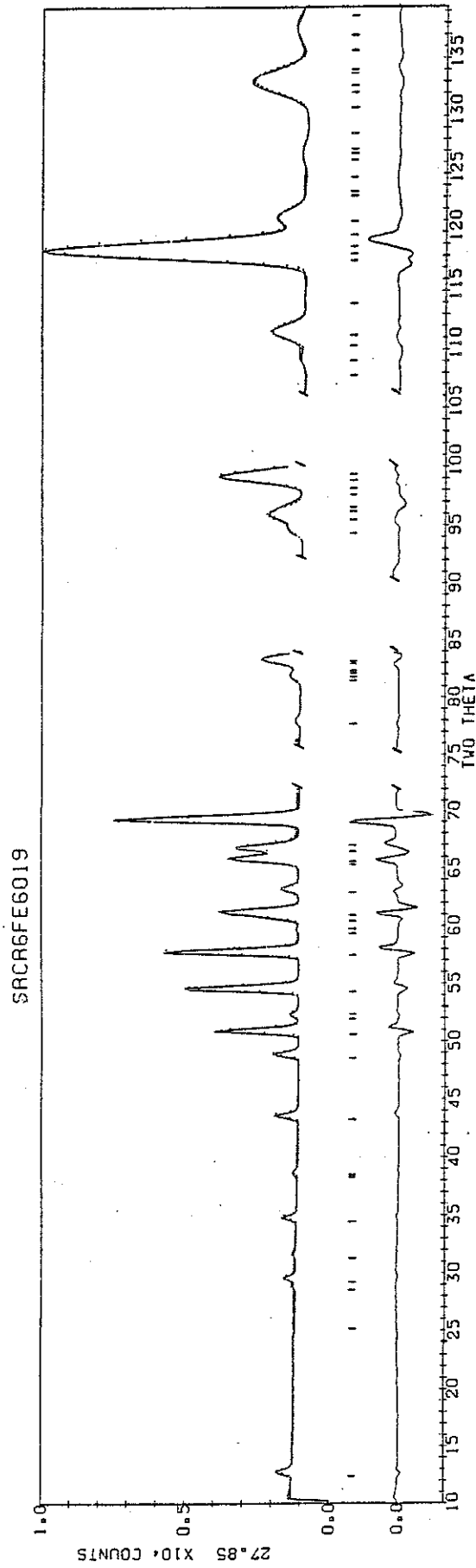


Fig. 23.- Difractograma de neutrons de SrCr<sub>6</sub>Fe<sub>6</sub>O<sub>19</sub>  
afinat pel mètode de Rietveld.

Taula 5 .- Resultat de l'afinament del diffractograma neutrònic de  $\text{SrFe}_4\text{Cr}_8\text{O}_{19}$  a temperatura ambient.

Mètode utilitzat: Intensitats integrades

Nombre d'observacions independents: 29

Posicions cristal·logràfiques afinades:

$$z(\text{M } 2) = .2591(15)$$

$$z(\text{M } 3) = .0286(6)$$

$$z(\text{M } 4) = .1931(10)$$

$$x(\text{M } 5) = .1721(13) \quad ; \quad z(\text{M } 5) = -.1100(5)$$

$$z(\text{O } 1) = .148(1)$$

$$z(\text{O } 2) = -.056(1)$$

$$x(\text{O } 3) = .181(1)$$

$$x(\text{O } 4) = .1521(9) \quad ; \quad z(\text{O } 4) = .0526(4)$$

$$x(\text{O } 5) = .5039(10) \quad ; \quad z(\text{O } 5) = .1523(5)$$

Longituds de Fermi (b):

$$b(\text{M } 1) = .352 \text{ (fix)}$$

$$b(\text{M } 4) = .478(13)$$

$$b(\text{M } 5) = .432(8)$$

Taula 5 .- (continuació)

Factors de temperatura isotrops (u):

fixats tots, iguals als trobats per  $\text{BaFe}_{12}^{0}_{19}$  a temperatura ambient.

Factors de confiança:

Factor R  $\hat{=}$  .055

Factor R pesat ( $R_w$ ) : .075

Paràmetres de xarxa: a = 5.827 ; c = 22.640 A.

lització considerable en el camp cristal·lí octaèdric, com ja hem comentat. Els octàedres 2a són molt regulars, els 12k es troben deformats, i comparteixen arestes entre sí; i els  $4f_{VI}$  presenten una deformació important, al compartir una cara entre sí.

Aquest ordre en la deformació produeix que hi hagin estabilitzacions diferents pel  $Cr^{3+}$ , el que fa que existeixi una preferència en la substitució del  $Fe^{3+}$ .

Dels valors deduïts de l'afinament dels paràmetres de posició dels àtoms dels productes, és possible deduir-ne els valors de les distàncies i angles interatòmics. Donat que els diferents diagrames de difracció estan realitzats a diferents temperatures, a l'efecte de la substitució del Fe amb Cr, cal afegir-hi l'efecte de la temperatura, pel que una comparació directa es fa difícil.

En tot cas, al comparar els valors deduïts per  $\text{SrFe}_4\text{Cr}_8\text{O}_{19}$  (a temperatura ambient) amb els valors trobats per  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , a temperatura ambient, per difracció de raigs X sobre monocristall ( 9 ), hom troba que les reduccions més importants en quan a dimensions, es troben en els octàedres 2a, després en els 12k i en els  $4f_{\text{VI}}$ . Aquest fet està evidentment relacionat amb el radi catiònic del  $\text{Cr}^{3+}$ , que és menor que el del  $\text{Fe}^{3+}$  ( 4 ). També es troba una certa disminució de les dimensions de la bipiràmide (4e), en concret de la dimensió axial .

Les diferències que hi han entre l'estructura M amb Sr (Sr-M) i amb Ba (Ba-M), en línies generals són en el sentit de que la estructura amb Sr es troba més "comprimida", en especial segons la direcció de l'eix c.

Els llocs octaèdrics  $4f_{\text{VI}}$ , tenen la cara compartida entre ells menys reduïda respecte les altres a

Sr-M que a Ba-M. La biperàmide també es troba més comprimida a Sr-M, i el poliedre del catió gros (Ba, Sr), no és gaire més reduït a Sr-M que a Ba-M, observant-se amb raigs X ( 9 ) una vibració tèrmica del Sr relativament important.



5.3.2.- Espectroscòpia Mössbauer en fase  
paramagnètica

Hem enregistrat els espectres Mössbauer d'absorció pels productes  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ , amb  $x = 0, 1, 2, 4, 6$  i  $8$ , en pols, en fase paramagnètica.

Per obtenir la temperatura de l'absorbent necessària per estar en fase paramagnètica, hem utilitzat un forn cilíndric, com està descrit en el cap. 3 d'aquesta memòria.

Els espectres els hem enregistrat amb un analitzador multicanal convencional, amb el drive treballant en el mode d'acceleració constant. La font ha estat de 10 mCi. de  $^{57}\text{Co}$ , en matriu de Rh, mantinguda a temperatura ambient. La calibració en velocitat ha estat obtin-

guda amb la realització d'espectres de Fe metal·lic.

Tots els espectres en fase paramagnètica presenten la mateixa forma general, que és un doblet que té un quadrupolar molt elevat (línies externes de l'espectre), i una altra part, central, que presenta un desdoblament molt menor.

El doblet més extern, de quadrupolar elevat, és produït pels Fe en el lloc bipiramidal 4e (10). La resta, que en ocasions hem pogut separar com dos o fins i tot tres doblets (en aquest darrer cas, amb correlacions relativament importants entre paràmetres), és produïda pels Fe en altres posicions cristal·logràfiques.

A la taula 6 hi han els resultats dels afinaments dels espectres, realitzats amb un programa de mínims quadrats (11). Les fig. 8 i 9 mostren els resultats de l'afinament de dos espectres típics, els de  $x = 4$  i  $6$ .

Taula 6 .- Resultats dels afinaments dels espectres Mössbauer de  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ . A és el quocient entre les dues línies del doblet del lloc 4e, quan l'hem afinat amb intensitats independents. Dels valors de A, pot obtenir-se (15) que el valor de  $k^2(r_{||}^2 - r_{\perp}^2)$  és fins a 2 pels nostres productes ( $k = \frac{2\pi}{\lambda(\text{Möss})}$ )

x	T(°C)	$E_q(4e)$ (mm/s)	Semiamplària mm/s	A	N(4e)
0	530	2.05(3)	.09(2)	-	1.
1	520	2.06(3)	.10(2)	-	1.2(2)
2	520	2.05(3)	.10(2)	-	1.1(2)
4	290	2.16(1)	.130(8)	0.8(1)	0.97(10)
6	160	2.14(1)	.14(1)	0.9(1)	0.9(1)
6	260	2.18(1)	.145(6)	0.8(1)	1.0(1)
6	480	2.02(5)	.24(4)	-	1.1(2)
8	20	2.21(1)	.115(10)	-	1.1(1)

Els valors dels corriments isomèrics (I.S.) són tots típics de  $Fe^{3+}$  (12). Tot i que els espectres estan realitzats a diferents temperatures, es poden reduir els valors dels corriments isomèrics a temperatura ambient, si suposem que la dependència en temperatura dels I.S. segueix el corriment Doppler de segon ordre (12). Com sigui que la temperatura a la que hem enregistrat els espectres és força superior a les temperatures de Debye en aquestes ferrites (13), la dependència del I. S. amb la temperatura ha d'ésser línia.

A la fig. 10 hem representat el valor del I.S. dels Fe de la posició 4e en funció de la composició, un cop reduït el valor a la temperatura ambient.

Podem veure que la dependència del I.S. amb la composició, tot i el marge d'error de les mesures (aprox. .05mm/s), és a disminuir amb la substitució, el que correspon a la disminució dels paràmetres de xarxa i del volum de la cel.la unitat (això ha de fer

augmentar la densitat electrònica en els nuclis de Fe).

El desdoblament quadrupolar dels llocs 4e és, en canvi, relativament poc variable amb la substitució i amb la temperatura.

Hem trobat que, sistemàticament, l'àrea de les dues línies del doblet que correspon als Fe(4e) és diferent, i no igual com ha d'ésser si la pols no està orientada. Una orientació parcial de la mostra (textura) podria produir aquest efecte, però no creiem que en sigui la causa perquè:

a) La part central dels espectres ha estat sempre sensiblement ben afinada amb l'imposició d'àrees d'absorció iguals per les dues línies

b) Amb un mateix absorbent (físicament), realitzant espectres a diferents temperatures, hem obtingut asimetries lleugerament diferents (espectres de

Això ens fa atribuir aquest fenomen a problemes de dinàmica de xarxa, en concret, a un efecte Goldanskii-Karyagin (14), produït per la difusió del Fe(4e) entre dues posicions veïnes (4e), quasitetraèdriques, dins de la bipiràmide. Aquesta difusió seria un procés activat tèrmicament, com ha estat proposat a  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , a partir de mesures de difracció de raigs X (7).

Hem realitzat doncs, els afinaments, tenint en compte la presència d'aquest efecte, on l'estadística dels espectres i la quantitat de l'efecte el fan evident. Pels diferents espectres de  $\text{SrFe}_6\text{Cr}_6\text{O}_{19}$ , l'evolució en temperatura de l'efecte és la que hom ha d'esperar, tractant-se d'un fenomen activat tèrmicament.

Per altre costat, la raó d'àrees d'absorció entre un subespectre i el total ens dona informació sobre l'ocupació amb Fe dels llocs cristal·logràfics que

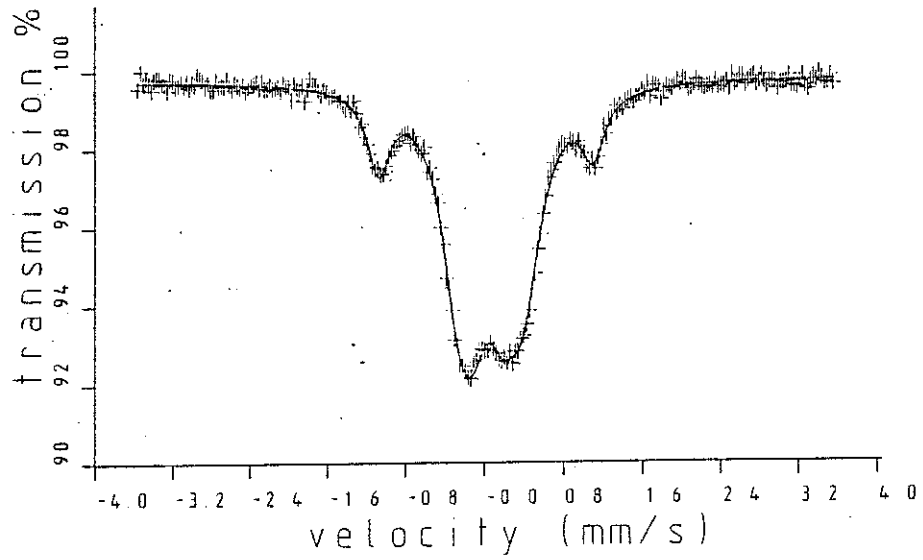
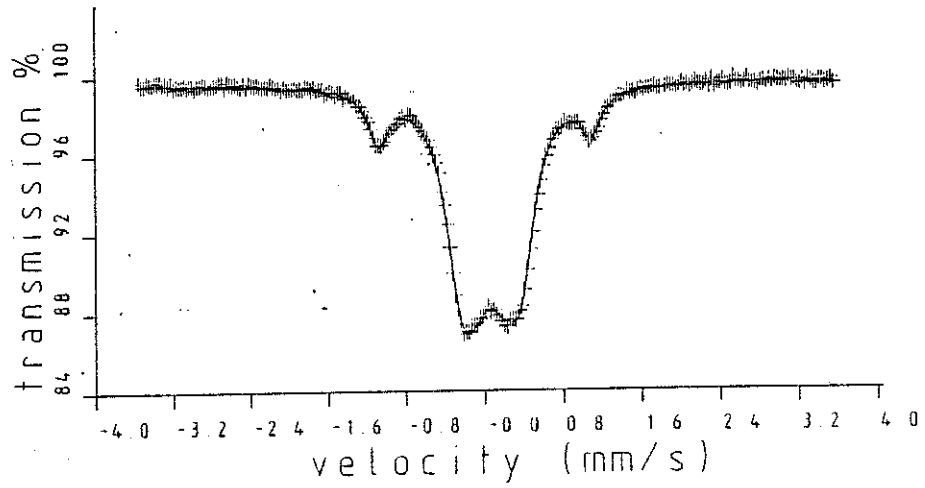


Fig. 8 i 9.- Espectres Mössbauer d'absorció de  $\text{SrFe}_8\text{Cr}_4\text{O}_{19}$  a  $290^\circ\text{C}$ , i de  $\text{SrFe}_6\text{Cr}_6\text{O}_{19}$  a  $260^\circ\text{C}$ .

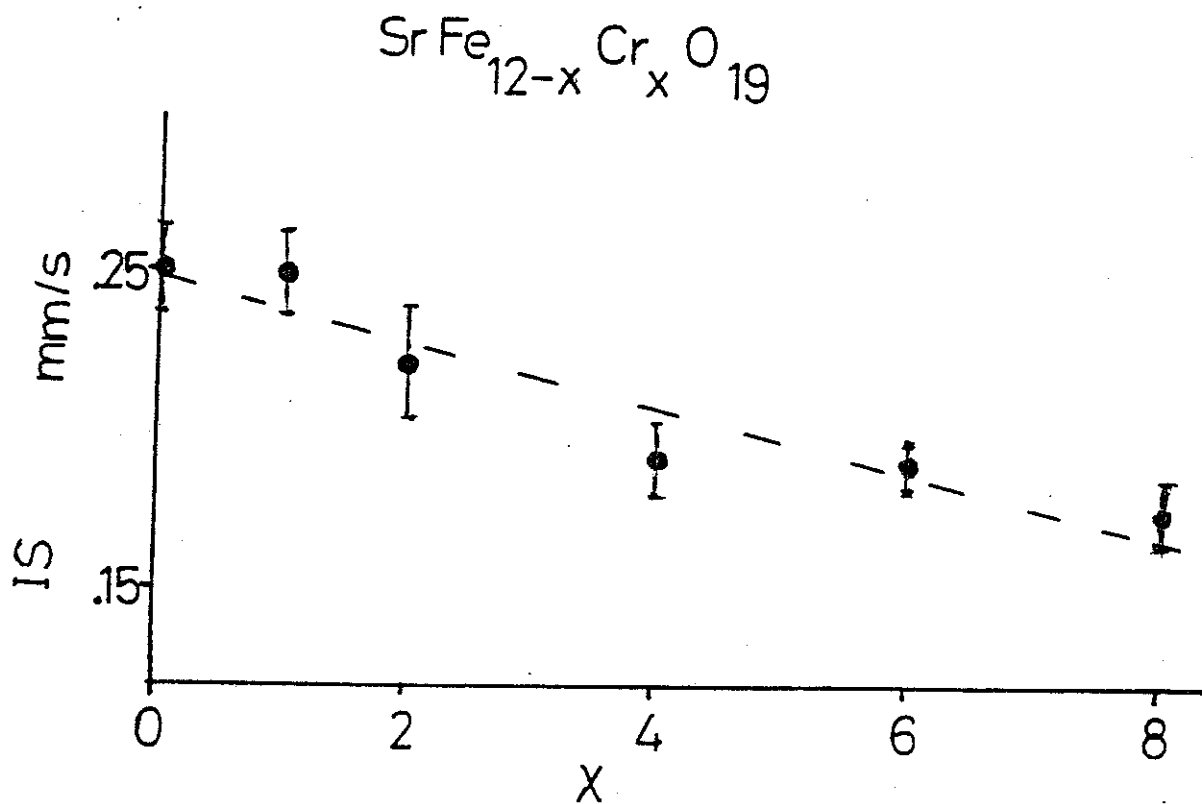


Fig. 10.- Variació del corrent isomèric, I.S., del lloc bipiramidal 4e, en funció de la composició, un cop feta la reducció a temperatura ambient (veure text).



contribueixen al subespectre.

En concret, pel Fe de la posició 4e (bipiramidal),  
tenim:

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

On  $N(i)$  és el nombre de Fe per fórmula unitat en la posició cristal·logràfica  $i$ , i  $f(i)$  és la probabilitat d'absorció ressonant o factor de Lamb-Mössbauer (14), dels Fe de la posició  $i$ .

En la hipòtesi de que  $\sum_i f(i) N(i)$  sigui aproximadament  $(12-x) \bar{f}$ , per  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$  (una hipòtesi equivalent l'hem realitzat en el cap. 3), tenim:

$$\frac{f(4e)}{\bar{f}} N(4e) = (12-x) \frac{\text{Area}(4e)}{\text{Area}(\text{total})}$$

En el cas de que la probabilitat relativa d'ab-

sorció ressonant del lloc 4e,  $f(4e)/\bar{f}$ , sigui poc dependent del grau de substitució, per normalització respecte a  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  (on  $N(4e) = 1$ ), és possible obtenir el valor de  $N(4e)$  per qualsevol membre de la serie  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ .

Els valors obtinguts per  $N(4e)$  en tots els casos són propers a 1, amb un marge d'error que sempre cobreix 1 (el marge d'error més desfavorable, que correspon als espectres enregistrats a temperatures més altes, és proper al 20 %).

Com a conclusió d'aquest fet, podem dir que l'espectroscòpia Mössbauer en fase paramagnètica ens diu que l'ocupació del lloc bipiramidal és sempre amb Fe, per tota la serie.

Per altre part, la probabilitat relativa d'absorció ressonant del lloc 4e,  $(f(4e)/\bar{f})$ , és prop de 0.7. Aquest valor és lleugerament superior al trobat

per  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  a alta temperatura, que és 0.6.

Además, al comparar els resultats dels espectres d'un mateix producte realitzats a diferents temperatures, trobem que aquesta probabilitat relativa d'absorció ressonant pels  $\text{Fe}(4e)$  és poc dependent de la temperatura en el marge estudiat, en el sentit decreixent al pujar la temperatura.

5.3.3.- Espectroscòpia Mössbauer en fase  
ordenada magnèticament

Hem enregistrat també els espectres Mössbauer d'absorció, per a mostres en pols i a diferents temperatures, per diverses composicions  $x$ , de  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ .

El mètode d'enregistrament ha estat el mateix que pels espectres paramagnètics, si bé s'ha utilitzat un criostat pels espectres a baixes temperatures, que han estat enregistrats a la T. U. de Munich.

La forma dels espectres és, en general, complicada, a causa de que a l'estructura M hi han 5 diferents llocs cristal·logràfics ocupats amb Fe.

Els espectres a més baixa temperatura, 4.2 K i

77 K, permeten separar només tres o quatre sextets (subespectres), amb certa correlació (figs. 11 - 13): Un de més intens, associat fonamentalment a Fe(12k), un altre (o dos), gairebé sobreposat amb aquest anterior, i un altre que presenta un quadrupolar considerable, que hem associat a Fe(4e).

A les taules 7 - 10 hi han els resultats dels afinaments dels espectres de  $\text{SrFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}$  i  $\text{SrFe}_8\text{Cr}_4\text{O}_{19}$  a temperatures de 4.2 K i 77 K. A la vista d'aquestes taules, cal senyalar certs fenòmens interessants:

a) Els valors dels quadrupolars ( $1/2 e^2qQ$ ) dels Fe(4e) són de l'ordre de 10 % superiors als obtinguts en fase paramagnètica.

b) El camp hiperfí dels Fe(4e) és considerablement inferior al de la resta de Fe, tal i com ha estat observat a  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  i a  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  ( 10 ).

Taula 7.- Resultat de l'afinament de l'espectre

Mössbauer de  $\text{SrFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}$ , a  $T = 4.2 \text{ K}$

Sextet	Area %	$H_{hf}$ (Tesla)	I.S. (mm/s)	$4E_q$ (mm/s)	Semiamplària mm/s	DH (Tesla)
1 (12k)	70(2)	50.7(1)	.33(1)	.38(1)	.16(1)	.64(8)
2	20(2)	53.9(1)	.38(1)	.26(1)	.18(1)	-
3 (4e)	9(1)	43.4(1)	.30(1)	2.36(4)	.15(2)	-

Chi quadrat = 3.33 ; 51.2 % dels punts dins del marge d'error estadístic

$4E_q$  = quadrupolar efectiu  $\approx 1/2 e^2 qQ$  més possible dependència angular amb l'orientació de  $H_{hf}$  respecte la direcció z (c)

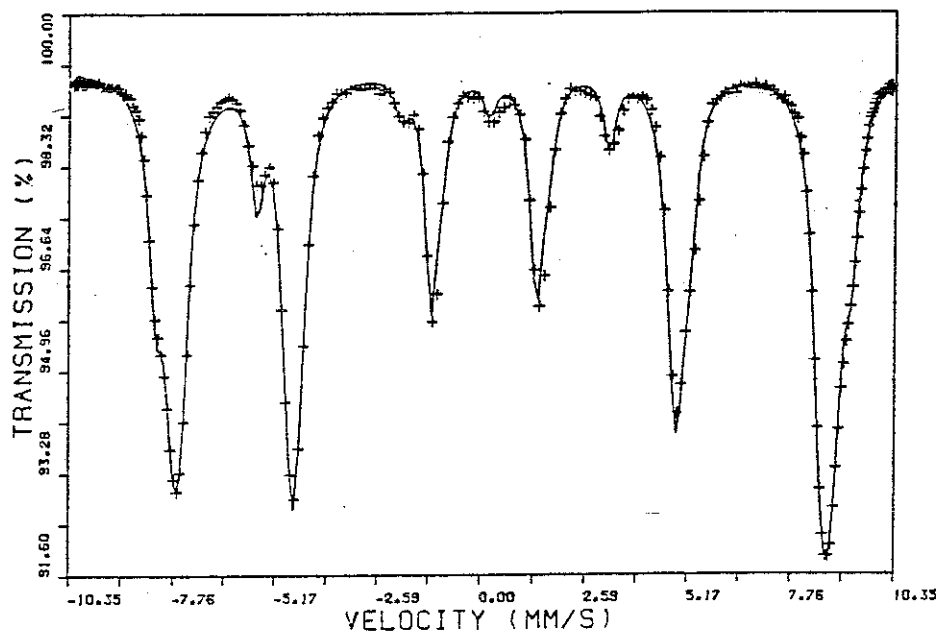
DH és la semiamplicitat de la distribució (lorentziana) de camps hiperfins (vegeu l'anex 3).

Taula 8.- Resultat de l'afinament de l'espectre

Mössbauer de  $\text{SrFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}$ , a  $T = 77 \text{ K}$

Sextet	Area %	$H_{hf}$ (Tesla)	I.S. (mm/s)	$4E_q$ (mm/s)	Semiamplària mm/s	DH (Tesla)
$4F_{VI} + 2a$	22(2)	52.9(1)	.38(1)	.34(1)	.22(3)	-
$4F_{IV}$	16(3)	51.9(1)	.14(1)	.11(1)	.16(4)	-
12k	56(2)	49.7(1)	.28(1)	.44(1)	.22(3)	.25(10)
4e	7(1)	43.1(1)	.24(1)	2.34(3)	.11(6)	-

SRFE8CR4019 T=4.2 K



SRFE8CR4019 T=77K

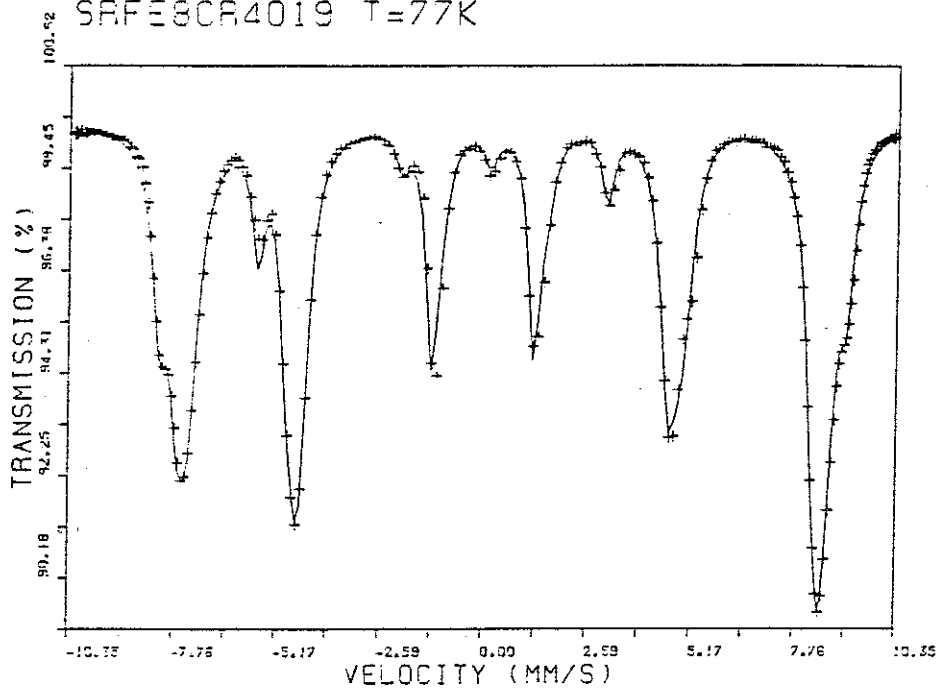


Fig. 11 i 12.- Espectres Mössbauer d'absorció de  $\text{SrFe}_8\text{Cr}_4\text{O}_{19}$  a  $T = 4.2 \text{ K}$  i  $77 \text{ K}$ .

Taula 9.- Resultat de l'afinament de l'espectre de

$\text{SrFe}_8\text{Cr}_4\text{O}_{19}$ , a  $T = 4.2 \text{ K}$

Sextet	Area %	$H_{\text{hf}}$ (Tesla)	I.S. (mm/s)	$4E_q$ (mm/s)	Semiamplicitat mm/s	DH (Tesla)
1 (12k)	61(3)	51.0(1)	.32(1)	.46(2)	.18(1)	.9(1)
2	17(3)	51.9(1)	.29(1)	-.15(3)	.20(2)	-
3	11(2)	51.8(1)	.52(2)	.74(4)	.19(2)	-
4 (4e)	11(1)	43.5(1)	.27(1)	2.27(2)	.18(2)	-

Taula 10.- Resultat de l'afinament de l'espectre

Mössbauer de  $\text{SrFe}_8\text{Cr}_4\text{O}_{19}$ , a  $T = 77 \text{ K}$

Sextet	Area %	$H_{\text{hf}}$ (Tesla)	I.S. (mm/s)	$4E_q$ (mm/s)	Semiamplicitat mm/s	DH (Tesla)
1 (12k)	53(1)	49.2(1)	.29(1)	.54(1)	.15(1)	1.2(1)
2	22(1)	51.0(1)	.22(1)	-.11(3)	.25(2)	-
3	14(2)	51.8(1)	.37(1)	.68(3)	.21(2)	-
4 (4e)	11(1)	42.7(1)	.20(1)	2.21(2)	.19(1)	-



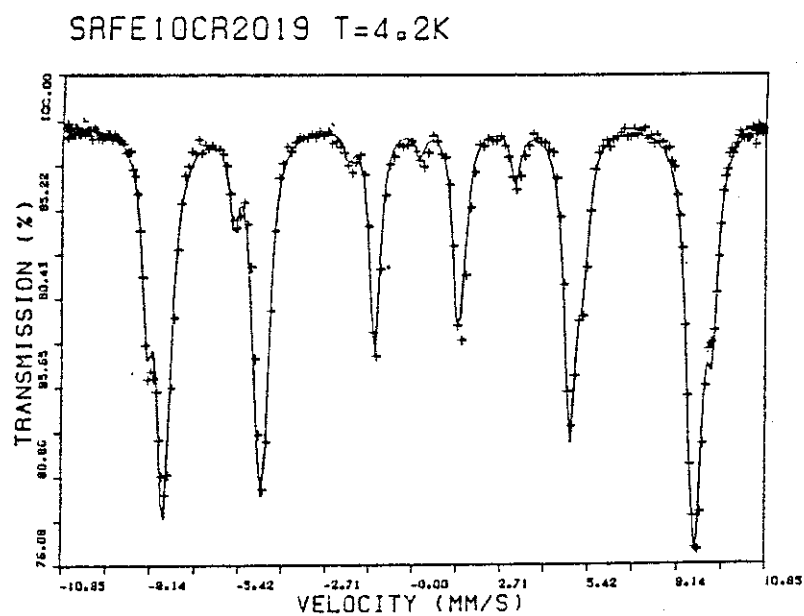


Fig. 13.- Espectre Mössbauer d'absorció de  
 $\text{SrFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}$  a  $T = 4.2$  K.

c) La probabilitat relativa d'absorció dels Fe(4e),  $f(4e)/\bar{f}$ , és molt més prop de 1 que a alta temperatura. Prenent  $N(4e)=1$ , tenim que  $f(4e)/\bar{f} = .9(1)$  per  $\text{SrFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}$  i  $\text{SrFe}_8\text{Cr}_4\text{O}_{19}$  a  $T = 4.2$  K.

O sigui, ens trobem davant d'un fenomen semblant al que hem trobat en el cap. 3 a l'oxid  $\text{LaZnFe}_{11}\text{O}_{19}$ , si bé aquí la variació de  $f(4e)/\bar{f}$  és molt menor.

El fet de que la variació de la probabilitat relativa d'absorció ressonant amb la temperatura no sigui gaire important ens assegura que l'hipotesi realitzada en l'estudi Mössbauer paramagnètic és escaient.

d) L'existència d'una distribució de camps hiperfins pels Fe(12k). Aquest fet l'atribuim a la diversitat d'entorns magnètics que veuen aquests Fe ( 17 ). Pels altres Fe, no ens ha estat possible assignar-hi uns valors correctes, donada la correlació important amb l'amplària de les línies.

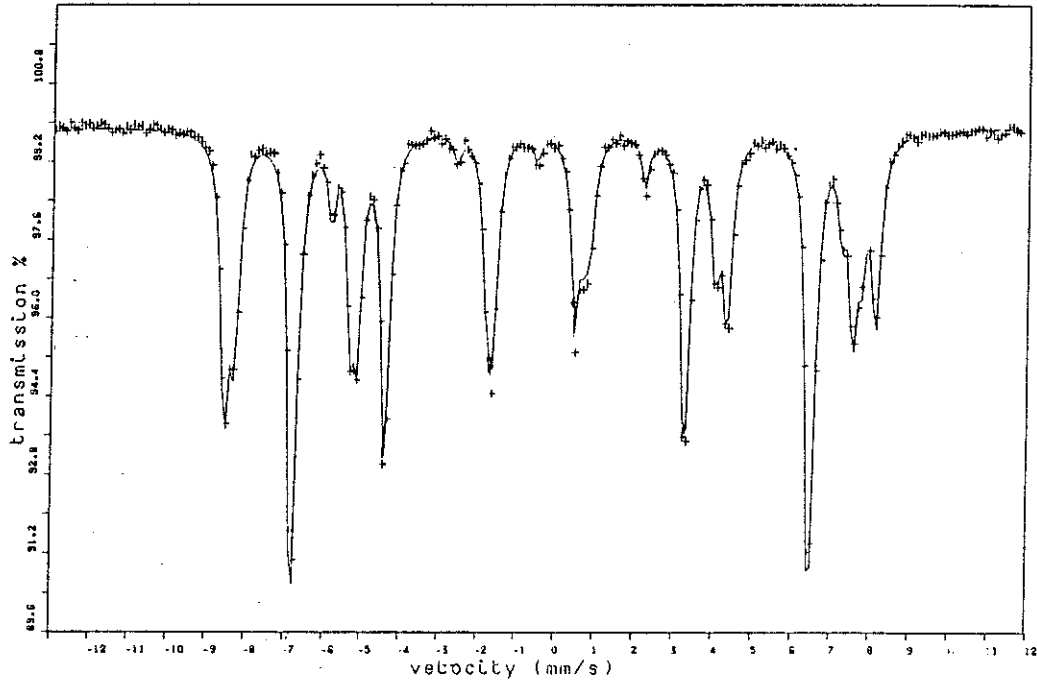
e) La superposició de línies d'absorció impedeix la correcta assignació de subespectres amb els Fe en diferents llocs cristal·logràfics.

Per aquesta causa, per tal de separar les contribucions als espectres dels Fe en diferents llocs, ha estat necessari realitzar espectres a temperatures més elevades.

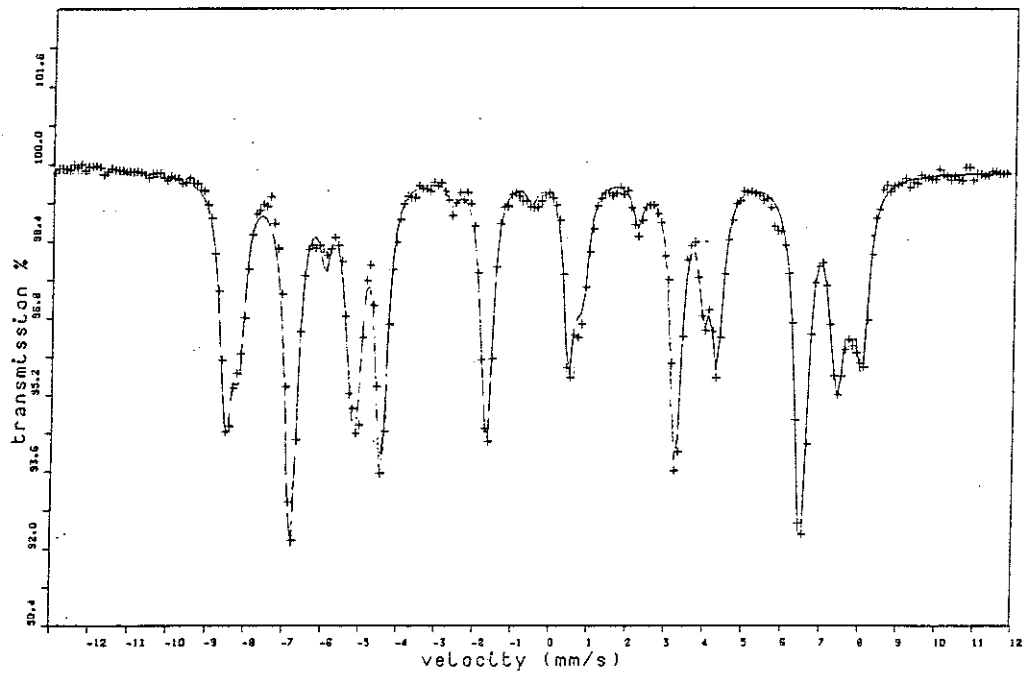
A les fig. 14-18 mostrem els espectres a temperatura ambient, per  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{SrFe}_{11}\text{CrO}_{19}$ ,  $\text{SrFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}$ ,  $\text{SrFe}_8\text{Cr}_4\text{O}_{19}$  i  $\text{SrFe}_6\text{Cr}_6\text{O}_{19}$ . A les taules 11-15 es troben els resultats dels afinaments.

A  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  hem aconseguit separar la contribució dels 5 llocs cristal·logràfics de l'estructura M que estan ocupats amb Fe. L'identificació dels 5 sextets ha estat feta seguint la de la bibliografia sobre espectroscòpia Mössbauer per la fase M (10,12).

SRFE12019 TAMB 5 SEXT BASE = 3788363.



SRCRFE11019 TAMB 5 SEXT. BASE = 3164794.



Figs. 14 i 15.- (veure text)

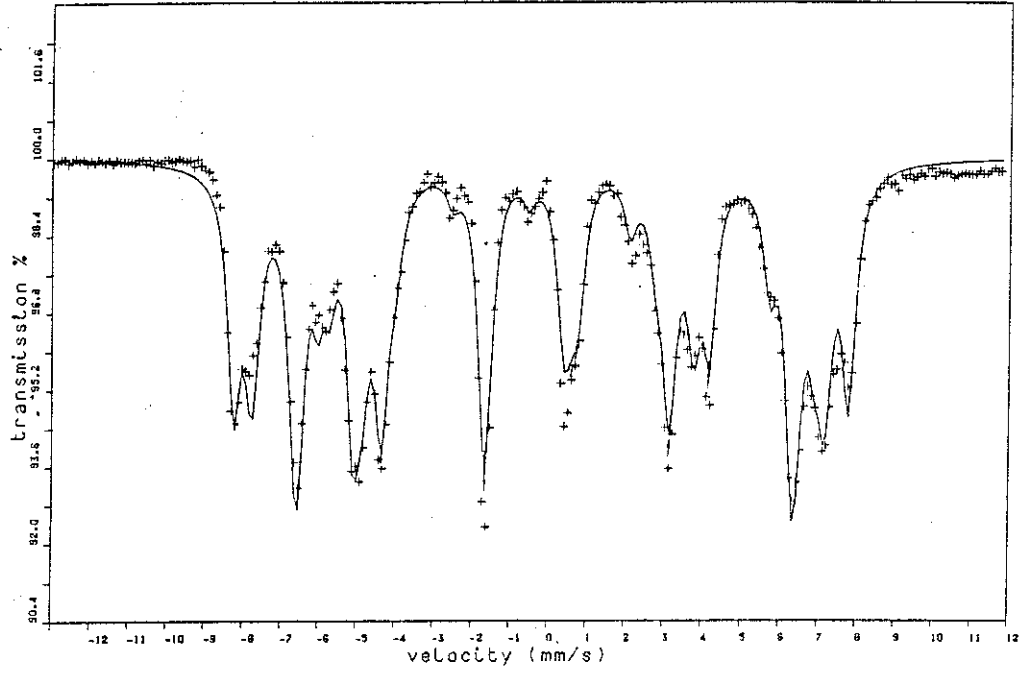
Taula 11.- Resultat de l'afinament de l'espectre  
Mössbauer de  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , a temperatura ambient

Sextet	Area %	$H_{\text{hf}}$ (Tesla)	F.S. (mm/s)	$4E_2$ (mm/s)	Semiamplicària (mm/s)	DH (Tesla)
$4f_{\text{VI}}$	19(2)	51.7(1)	.26(1)	.26(1)	.14(1)	-
$4f_{\text{IV}}$	18(3)	49.0(1)	.15(1)	.18(1)	.13(1)	-
12k	49(1)	41.1(1)	.24(1)	.40(1)	.14(1)	-
4e	6(1)	40.5(1)	.18(1)	2.25(2)	.11(2)	-
2a	8(2)	50.4(1)	.23(1)	.02(2)	.12(3)	-

Taula 12.- Resultat de l'afinament de l'espectre  
Mössbauer de  $\text{SrFe}_{11}\text{CrO}_{19}$ , a temperatura ambient

Sextet	Area %	$H_{\text{hf}}$ (Tesla)	F.S. (mm/s)	$4E_2$ (mm/s)	Semiamplicària (mm/s)	DH (Tesla)
$4f_{\text{VI}}$	20(3)	51.1(1)	.28(1)	.23(2)	.18(2)	-
$4f_{\text{IV}}$	18(3)	48.2(1)	.16(1)	.17(1)	.17(2)	-
12k	47(1)	41.1(1)	.24(1)	.42(1)	.13(1)	0.39(6)
4e	7(1)	40.8(1)	.16(2)	2.20(3)	.15(3)	-
2a	8(1)	50.4(1)	.19(3)	-.00(3)	.15(4)	-

SRCR2FE10019 TAMB 5 SEX.



SRCR4FE8019 TAMB 5 SEX.

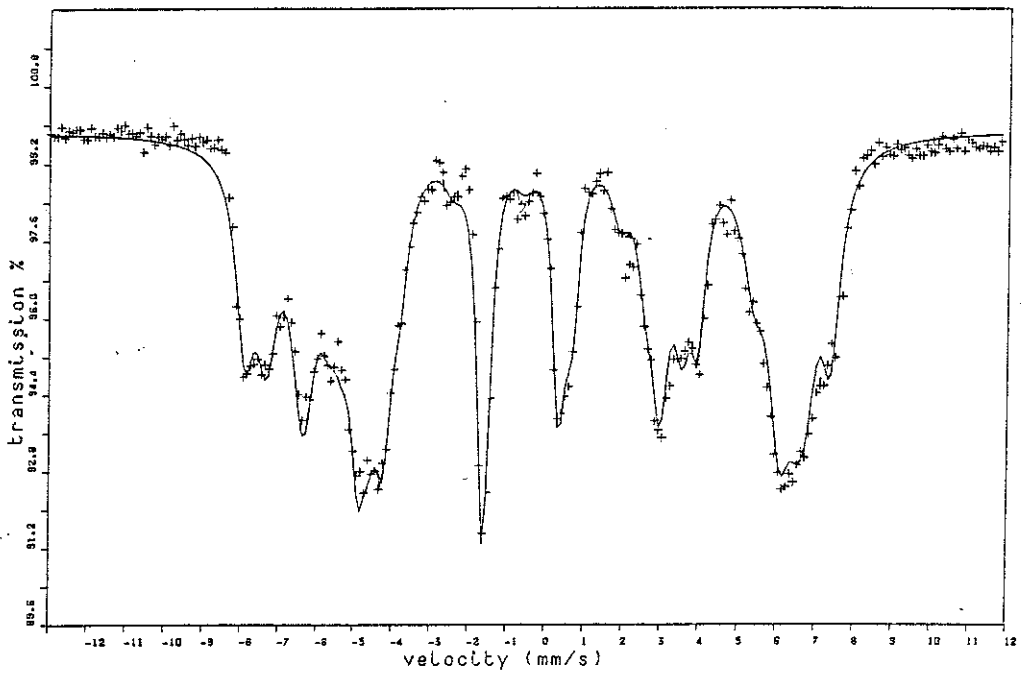


Fig. 16 i E7.-

Taula 13.- Resultat de l'afinament de l'espectre  
Mössbauer de  $\text{SrFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}$ , a temperatura ambient

Sextet	Area %	$H_{\text{hf}}$ (Tesla)	I.S. (mm/s)	$4E_7$ (mm/s)	Semiamplicitat mm/s	DH (Tesla)
$4f_{\text{VI}}+2a$	20(2)	46.2(1)	.26(1)	.23(1)	.13(2)	.48(16)
$4f_{\text{IV}}$	25(3)	46.2(1)	.18(1)	.23(1)	.15(2)	.82(26)
$12k^0$	37(2)	40.1(1)	.24(1)	.48(1)	.12(1)	.85(15)
$12k'$	10(3)	36.3(3)	.24(2)	.48(4)	.09(3)	1.4(5)
$4e$	8(1)	39.2(2)	.14(3)	2.10(4)	.23(4)	-

Taula 14.- Resultat de l'afinament de l'espectre  
Mössbauer de  $\text{SrFe}_8\text{Cr}_4\text{O}_{19}$ , a temperatura ambient.

Sextet	Area %	$H_{\text{hf}}$ (Tesla)	I.S. (mm/s)	$4E_7$ (mm/s)	Semiamplicitat mm/s	DH (Tesla)
$4f_{\text{VI}}+2a$	19(3)	47.3(2)	.25(1)	.20(3)	.15(4)	.8(3)
$4f_{\text{IV}}$	23(4)	43.5(2)	.20(1)	.23(3)	.18(4)	1.0(7)
$12k^0$	33(5)	38.5(1)	.23(1)	.48(2)	.13(2)	1.4(4)
$12k'$	14(4)	34.3(4)	.24(3)	.48(3)	.13(5)	1.5(6)
$4e$	10(2)	36.4(3)	.17(5)	2.08(5)	.30(7)	-

SRCR6FE6019 TAMB 5 SEX. BASE = 2423915.

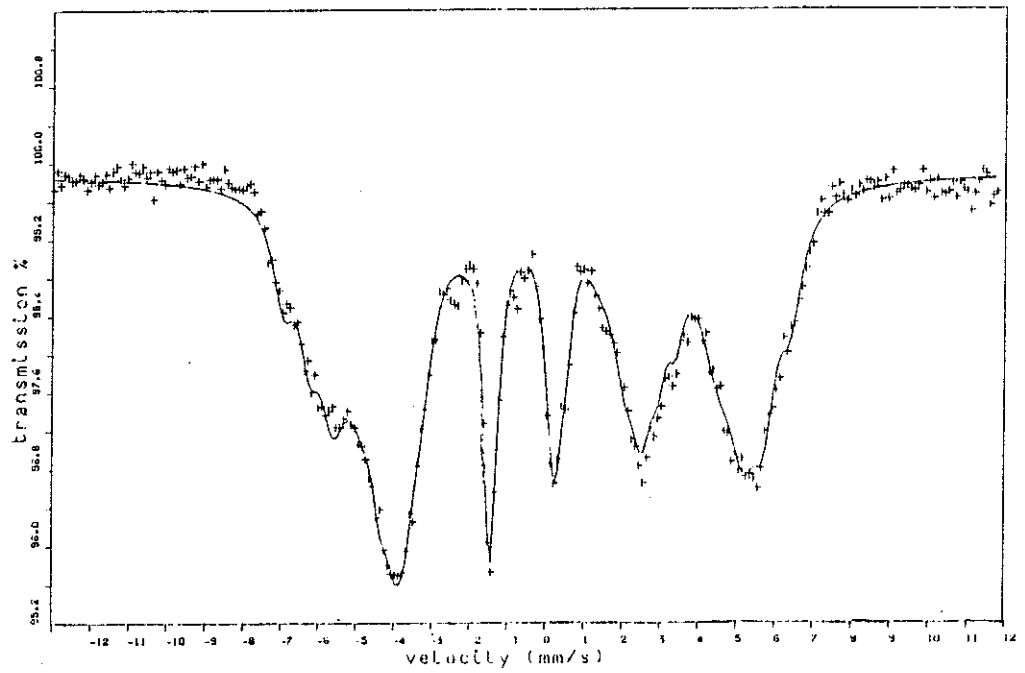


Fig. 18.- Espectre de  $\text{SrFe}_6\text{Cr}_6\text{O}_{19}$  a temperatura ambient.



Taula 15.- Resultat de l'afinament de l'espectre Mössbauer d'absorció de  $\text{SrFe}_6\text{Cr}_6\text{O}_{19}$ , a temperatura ambient.

Sextet	Area %	$H_{\text{HF}}$ (Tesla)	I.S. (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	Semiamplària	DH (Tesla)
1 (12k)	26	33.4(4)	.20(2)	.38(4)	.13(3)	2.0(1.1)
2 ( $4f_{IV}$ )	15	37.0(5)	.20(3)	.24(7)	.16(5)	1.3(1.1)
3 (12k')	35	28.9(7)	.22(3)	.48(8)	.18(5)	3.0(6)
4 ( $4f_{VI}+2a$ )	11(3)	31.4(3)	.20(3)	.20(4)	.14(6)	1.2(7)
5 (4e)	13(4)	30.2(8)	.30(6)	2.24(18)	.54(21)	-

La superposició considerable dels diferents sextets fa que hi hagi una correlació forta entre les intensitats dels sextets 1, 2 i 3, resultant molt difícil separar-los. L'error en les àrees individuals d'aquests sextets és prop del 40 % del seu valor.

Chi quadrat = 3.81 ; 41.2 % dels punts experimentals dins del marge d'error estadístic.

Les línies d'absorció són estretes en aquest cas. Les relacions que guarden les diferents àrees d'absorció entre sí corresponen bé (millor que 10 % de possible discrepància) amb el nombre de Fe en cada posició cristal·logràfica, llevat del lloc bipiramidal 4e, que dona una probabilitat relativa d'absorció,  $f(4e)/\bar{f}$ , de 0.74(9), molt proper del valor a alta temperatura (fase paramagnètica).

Els I. S. (corriments isomèrics) corresponen tots a  $Fe^{3+}$ , separant-se els valors dels llocs octaèdrics (.23-.26 mm/s respecte a la font de  $^{57}Co:Rh$ ), dels llocs tetraèdrics (.15 mm/s) i bipiramidal (.18 mm/s). Els quadrupolars corresponen també a  $Fe^{3+}$ , destacant l'elevat valor del lloc bipiramidal 4e.

A  $SrFe_{11}CrO_{19}$  hem separat també els 5 subespectres que corresponen a Fe en els 5 llocs cristal·logràfics. Ara, notem ja una amplària de línies superior a les de

$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , en especial pels Fe(12k). Per aquest subespectre, hem afinat una distribució lorentziana de camps hiperfins.

Aquí, la probabilitat relativa d'absorció dels Fe(4e) val 0.73(9), concordant amb el valor de  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Hom aprecia una certa disminució en les àrees d'absorció que corresponem a Fe(12k) i Fe(2a), el que ens indica ón és el Cr. Per comparació amb  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , obtenim la distribució catiònica entre Fe i Cr (La distribució catiònica de la fig. 6 l'hem obtingut a partir de l'ocupació amb Fe del lloc bipiramidal, i dels espectres a temperatura ambient).

Per  $\text{SrFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}$ , ja no és possible separar els subespectre dels Fe(2a). Això és produït tant per l'enxamplament progressiu de les línies d'absorció, (produït per la diversitat d'entorns magnètics que veu cada Fe), com per la disminució d'àrea que presenta aquest subespectre. Per aquesta raó, ens cal separar la contri-

bució dels Fe(2a) per diferència, resultant afegits amb els Fe(4f<sub>IV</sub>) (aquests darrers, en posició tetraèdrica, és practicament impossible que siguin substituïts per Cr<sup>3+</sup>, per raons d'estabilització en camp cristal·lí).

La característica més important d'aquest espectre, és que permet separar clarament dos classes de Fe(12k), que anomenen Fe(12k<sup>0</sup>) i Fe(12k').

Tots dos subespectres de Fe(12k) presenten una amplaria considerable; hi afinem sengles distribucions de camps hiperfins.

La interpretació que podem donar d'aquest fenomen és que, ademés de petites variacions dels entorns, magneticament parlant, hi ha variacions més considerables, que donen diferències prou grans com per produir el trencament del subespectre en dos. Les diferències grans poden estar produïdes per Cr<sup>3+</sup> veïns, que arribin a trencar substancialment l'esquema de les interac-

cions d'intercanvi, i les diferències petites poden estar produïdes per entorns amb diferents "clases" de Fe(12k), o per entorns en que les interaccions magnètiques s'han alterat però no s'han desequilibrat fortament.

Amb altres ferrites hexagonals s'han observat també comportaments similars: a  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$  (19,20), a  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$  (21), a  $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$  (22), a  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$  (22), nosaltres a  $\text{LaZnFe}_{11}\text{O}_{19}$  (cap. 3).

Aquests comportaments estan motivats en tots el casos pel delicat equilibri d'interaccions d'intercanvi que hi ha entre els Fe de l'estructura M, en especial al lloc 12k (cap. 2).

Donat que a baixa temperatura no és possible separar els Fe(12k) magnèticament no equivalents, hem realitzat un altre espectre de  $\text{SrFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}$ , a una temperatura de 160 ° C (utilitzant un forn apropiat),

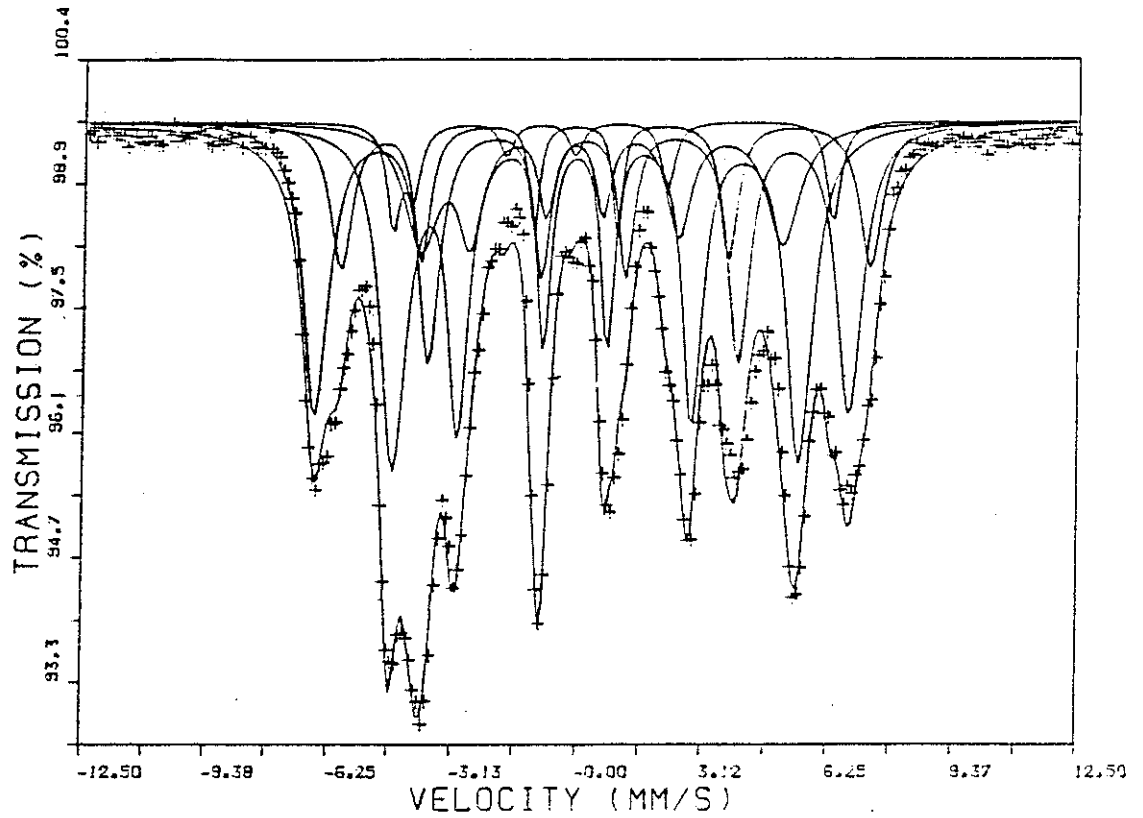


Fig. 19.- Espectre Mössbauer d'absorció de  $\text{SrFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}$ . Es mostren els 5 subspectres identificats.

Taula 16.- Resultat de l'afinament de l'espectre  
Mössbauer d'absorció de  $\text{SrFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}$ , a la tempera-  
tura de 160° C.

Sextet	Area %	$H_{hf}$ (Tesla)	I.S. (mm/s)	$4\epsilon_f$ (mm/s)	Semiamplicitud mm/s	QH (Tesla)
$4f_{VI}+2a$	30(4)	41.3(1)	.12(1)	-.02(5)	.22(3)	1.1(3)
$4f_{IV}$	13(3)	41.0(1)	.25(2)	.74(6)	.12(4)	1.9(7)
$12k^0$	35(4)	31.2(1)	.17(1)	.52(2)	.15(2)	1.5(3)
$12k'$	15(4)	27.6(5)	.26(4)	.72(5)	.19(6)	1.4(4)
$4e$	7(1)	33.8(3)	-.06(4)	1.82(7)	.25(5)	-

per estudiar la dependència en temperatura dels camps magnètics hiperfins ( fig. 20 ).

Els paràmetres resultants de l'afinament d'aquest espectre amb 5 sextets, com el de l'espectre a temperatura ambient, es troben a la taula 16 .

En aquest espectre, observem un augment de les amplitudines i distribucions de camps hiperfins (amplària de les distribucions de camps hiperfins), per un costat, i, per l'altre, la disminució del quadrupolar efectiu (anex 3) dels Fe(4e).

A la fig. 21 podem veure la variació de les magnetitzacions reduïdes,  $H_{hf}^i(T)/H_{hf}^i(0)$ , en funció de la temperatura reduïda,  $T/T_c$ , pels Fe(12k<sup>0</sup>) i Fe(12k') de SrFe<sub>10</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>19</sub>, comparat amb els Fe(12k) de BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> ( 10 ).



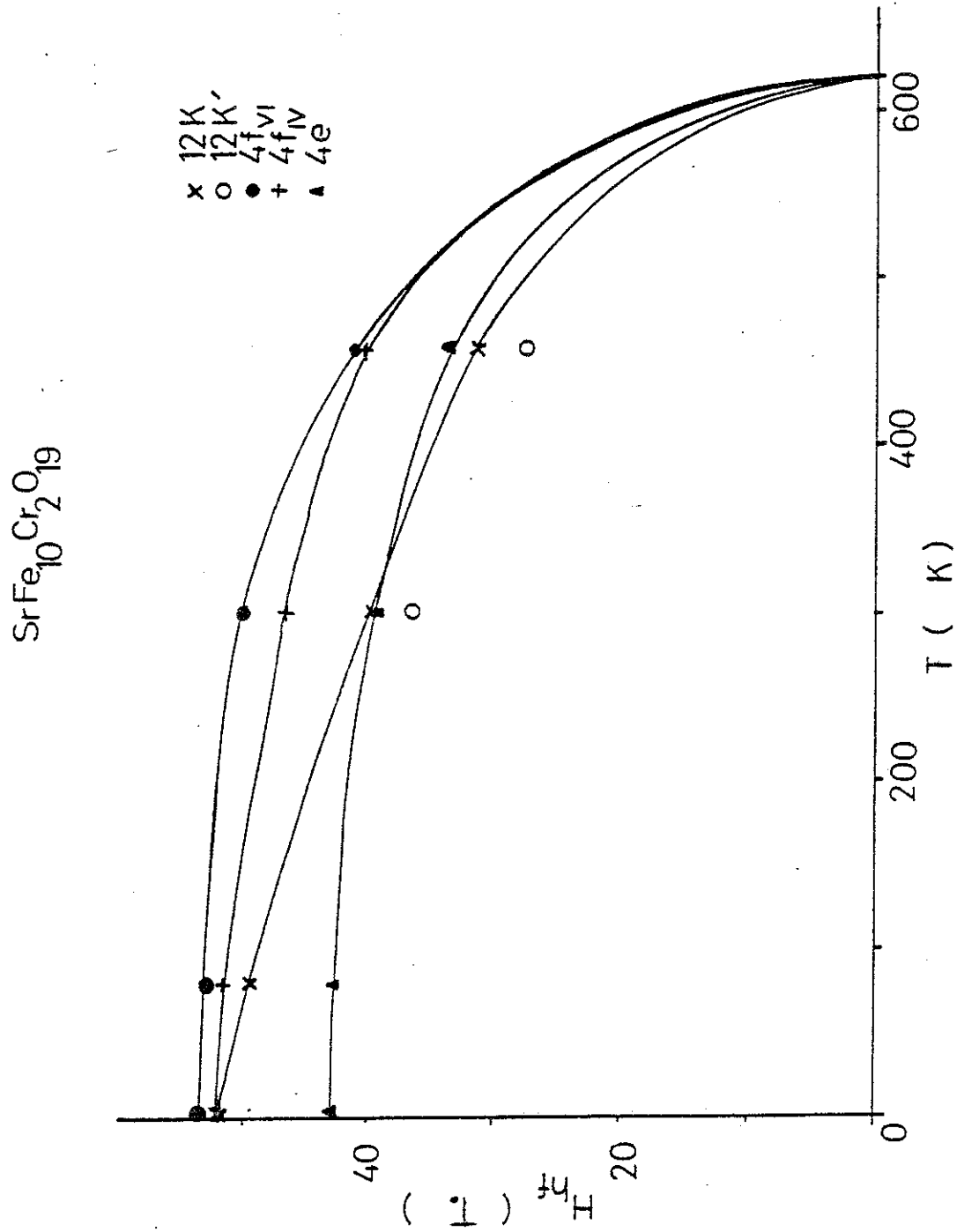


Fig. 20.- Evolució dels camps hipenfins en funció de la temperatura, per  $\text{SrFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}$ .

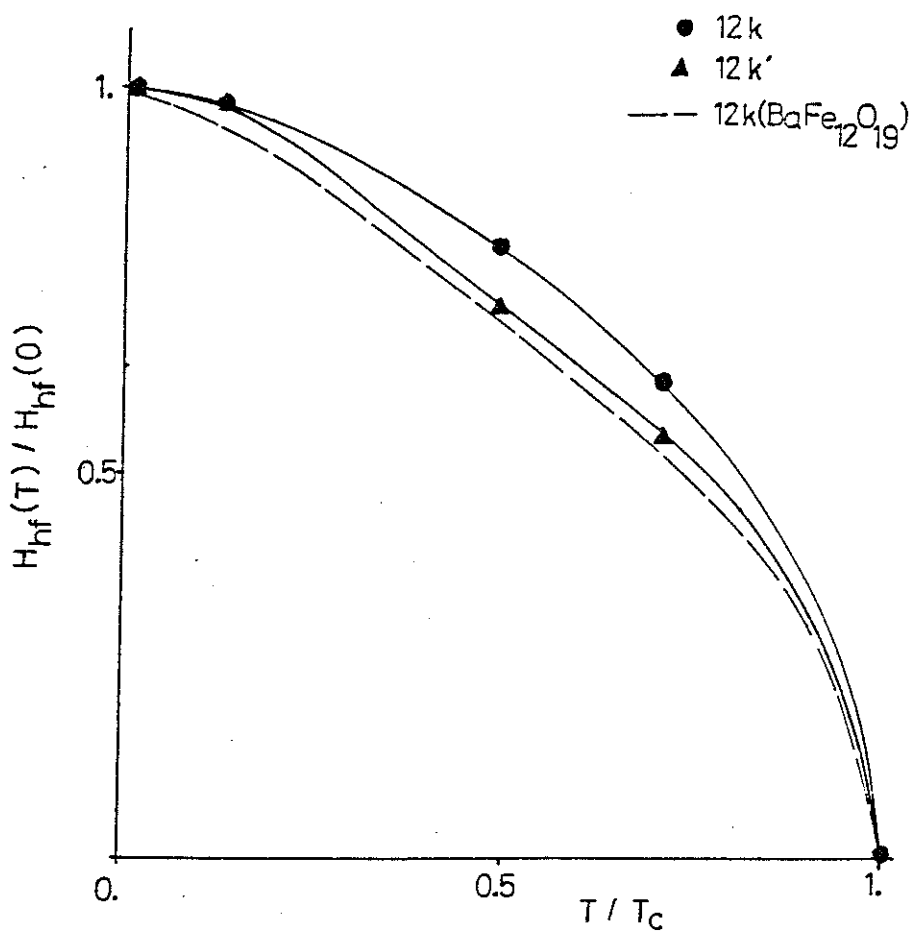


Fig. 21.- Dependència en temperatura de les magnetitzacions reduïdes dels Fe(12k<sup>0</sup>) i Fe(12k')

a SrFe<sub>10</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>19</sub>. Les dades per BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> són de (10)

Es fa evident el diferent comportament de les magnetitzacions reduïdes dels  $\text{Fe}(12k^0)$  i  $\text{Fe}(12k')$ , que interpretem com produïdes per diferències en les interaccions d'intercanvi.

Donada la dependència de la magnetització reduïda amb la temperatura dels  $\text{Fe}(12k')$ , deduïm que aquests Fe han de tenir alguna interacció favorable a l'orientació debilitada. Com sigui que aquest canvi en les interaccions ha d'estar associat a la presència de  $\text{Cr}^{3+}$  en lloc de  $\text{Fe}^{3+}$ , i coneixem els continguts en Cr de cada subxarxa (fig. 6), podrem raonar (apartat 5.5) on recau la responsabilitat del "desdoblament" magnètic dels  $\text{Fe}(12k)$ .

En els espectres de  $\text{SrFe}_8\text{Cr}_4\text{O}_{19}$  i  $\text{SrFe}_6\text{Cr}_6\text{O}_{19}$  a temperatura ambient, s'observen els mateixos fenòmens que en el de  $\text{SrFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}$ , si bé l'amplària de les línies és cada cop més important, i els espectres es-

tàn cada vegada més colapsats, car la temperatura és més propera a la temperatura de transició respectiva.

L'identificació dels subespectres s'ha fet present per referència el producte anterior en la serie, en cada ocasió, car una identificació directe és difícil.

#### 5.4.- Mesures magnètiques

Presentem en aquest apartat el resultat d'una sèrie de mesures magnetoestàtiques dels productes ferrites hexagonals  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ .

Les corbes de magnetització per a camps fins a 150 KOe, i a temperatures entre 4.2 K i l'ambient, han estat enregistrades en el Servei dels Camps Intensos de Grenoble. El camp és generat per una bobina de tipus Bitter, amb refrigeració per aigua. Hom utilitza un criostat per tal d'obtenir temperatures entre el punt de l'heli (4.2 K) i l'ambient.

El mètode de mesura és el de l'extracció axial. La quantitat de mostra en pols utilitzada és prop d'un quart de gram.

A la fig 24 mostrem les corbes enregistrades a 4.2 K, per diversos valors de x, a  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ .

Per a tots els productes mesurats, que contenen Cr substituïnt al Fe, s'observa a alt camp ( $\sim 100$  KOe) l'existència d'una susceptibilitat sobreposada. Per aquesta raó, hem fet una anàlisi de les corbes de magnetització amb la llei d'aproximació a la saturació incloent-hi la susceptibilitat, además de termes d'anisotropia (anex 2 per la llei d'aproximació a la saturació).

Els afinaments que hem realitzat ens donen el valor de la magnetització a saturació,  $M_s$ , de la susceptibilitat  $X$ , i del camp d'anisotropia  $H_a$ .

Hem fet afinaments de les corbes de magnetització amb els termes  $1/H^2$  i  $1/H^3$ , i sols amb terme en  $1/H^2$ . Les diferències entre els dos tipus d'afinaments

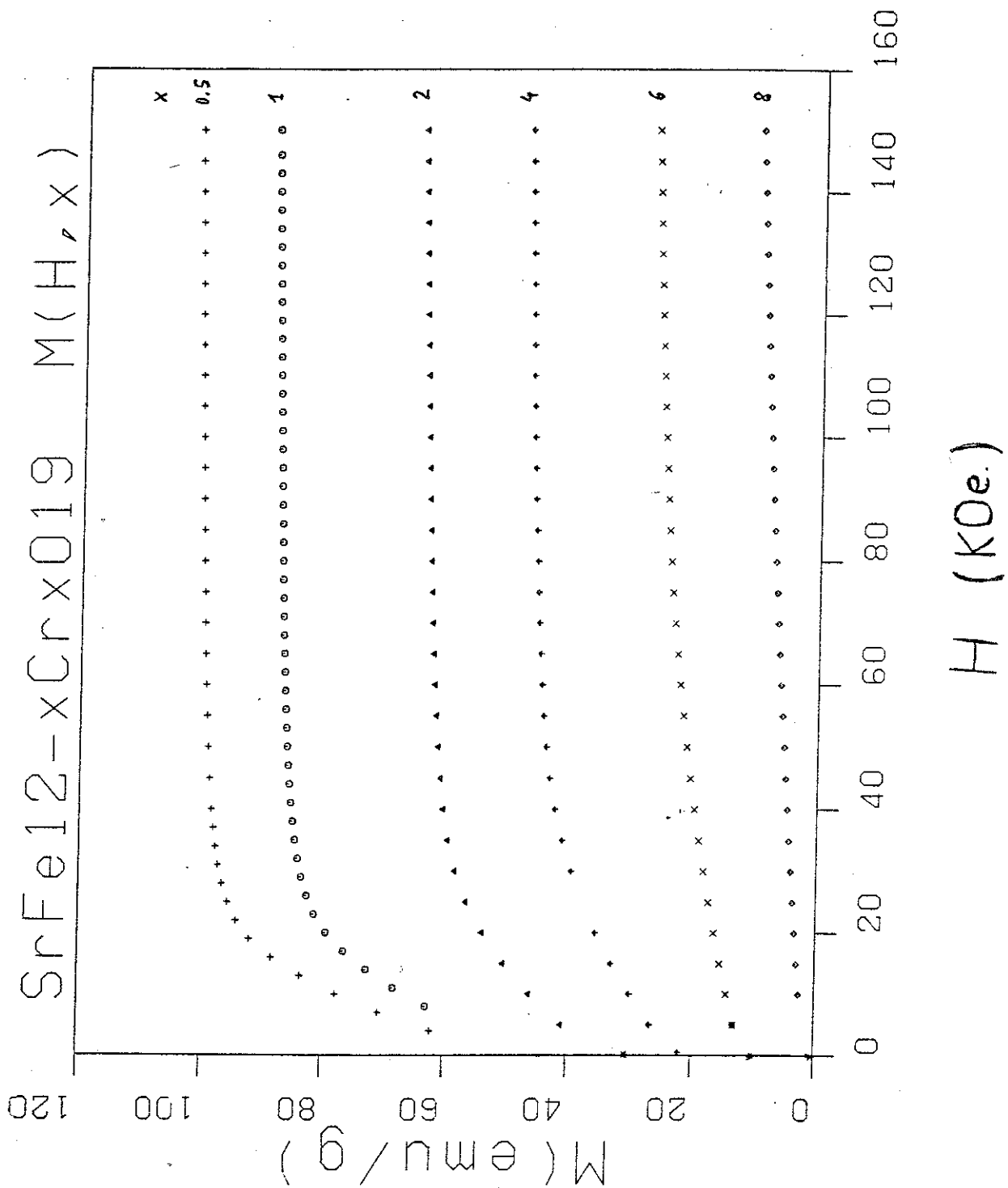
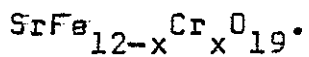


Fig. 24.- Corbes de magnetització, a 4.2 K, per



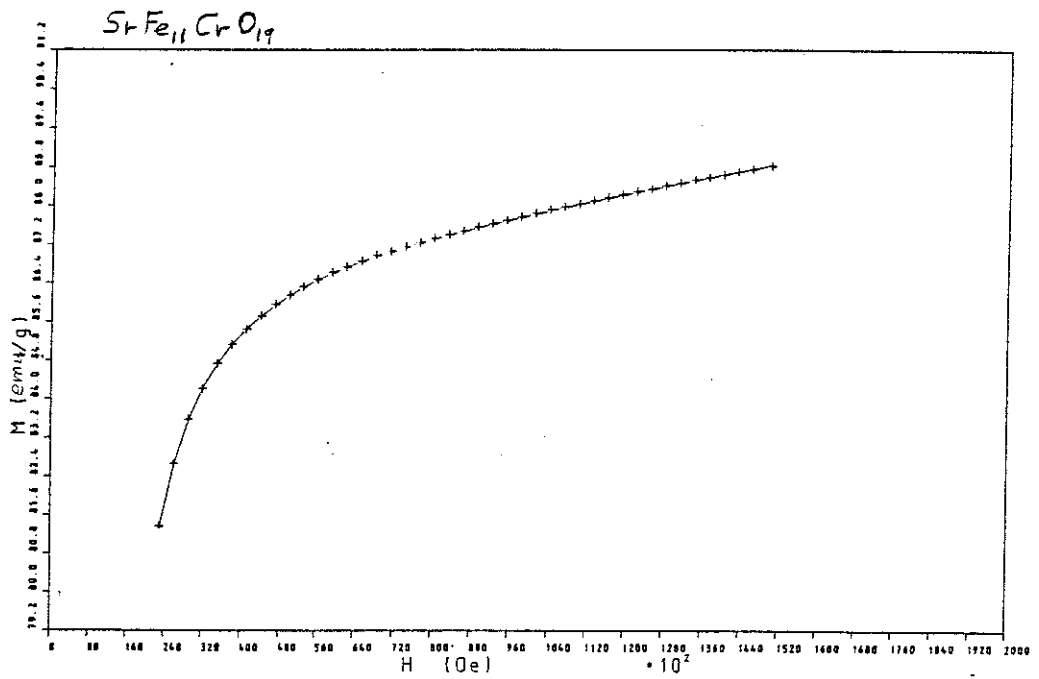
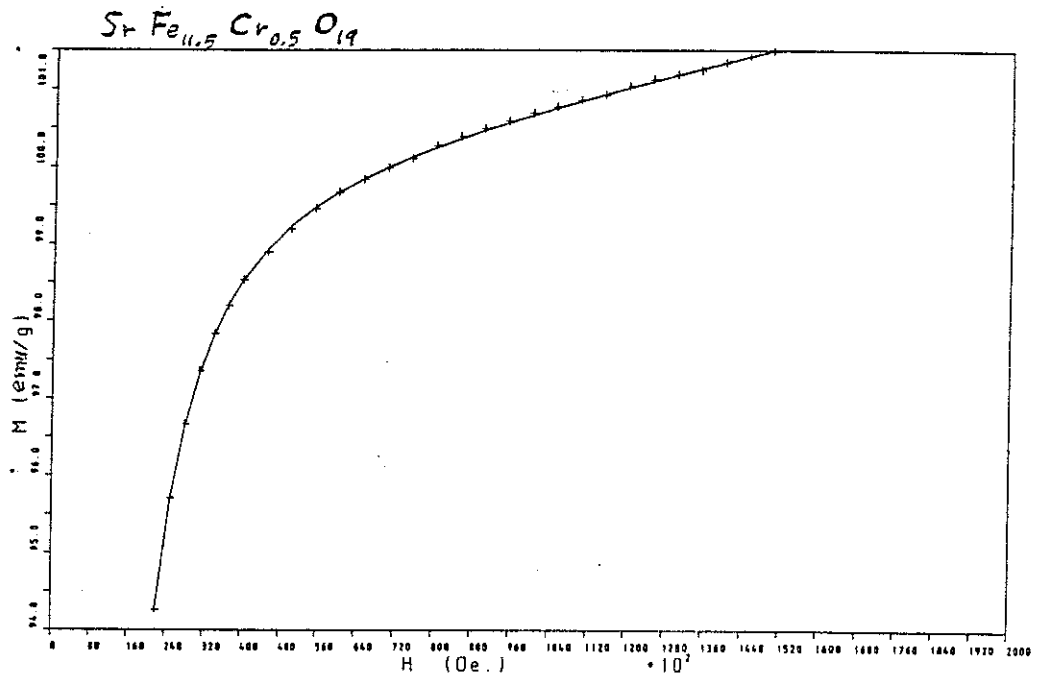


Fig. 25.- Ajust de les corbes de magnetització de  $\text{SrFe}_{11.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_{19}$  i  $\text{SrFe}_{11}\text{CrO}_{19}$ , a  $T = -4.2$  K, amb la llei d'aproximació a la saturació (LAS)



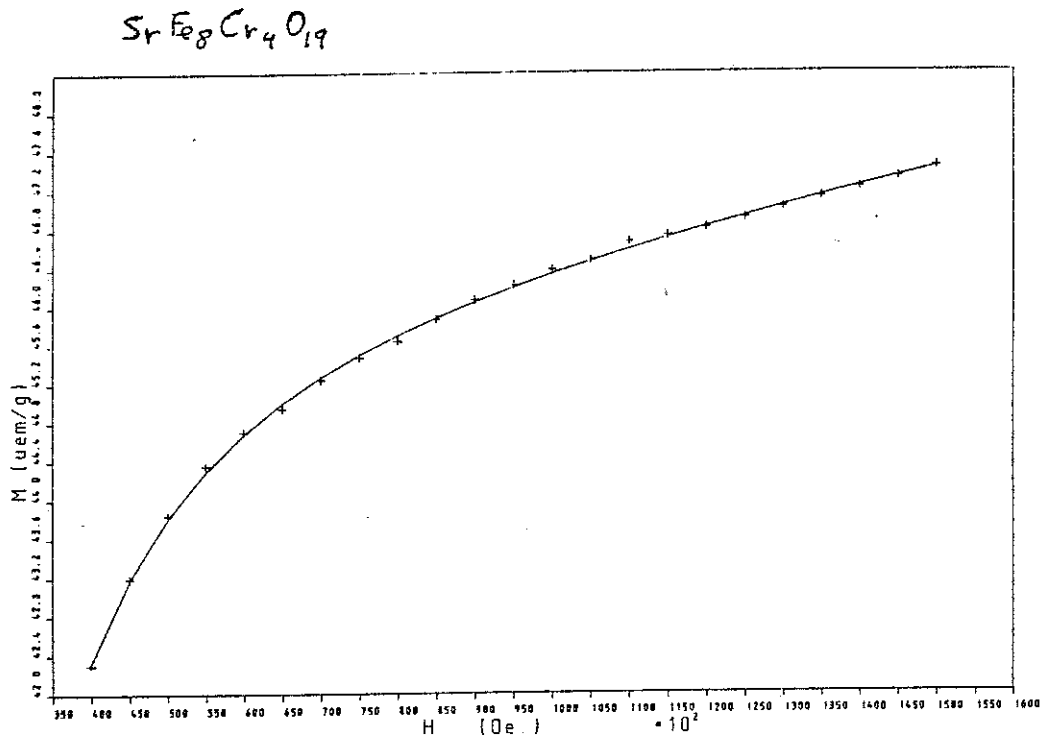
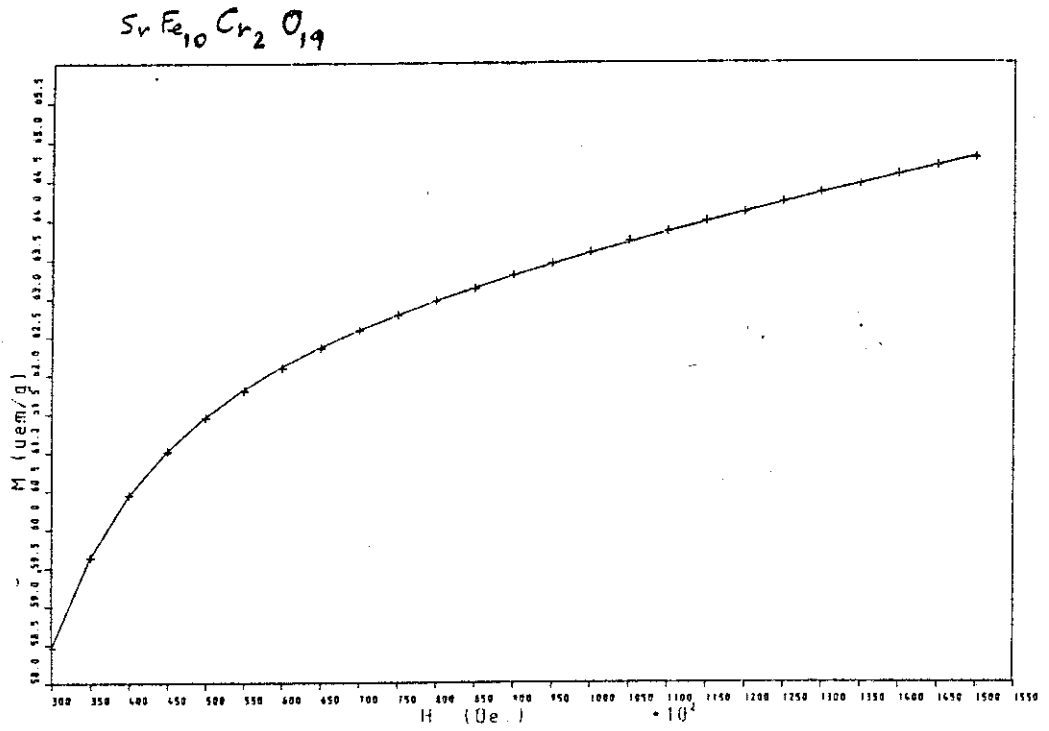


Fig. 26 .- Ajust de les corbes de magnetització de  $\text{SrFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}$  i  $\text{SrFe}_8\text{Cr}_4\text{O}_{19}$ , a  $T = 4.2 \text{ K}$ , amb la llei d'aproximació a la saturació.

són petites, en especial quan el camp mínim que agafem pel afinament és més gran que  $1.3 H_a$ , restant el terme en  $1/H^3$  força mal determinat.

Els valors de la magnetització a saturació en funció de  $x$  i de la temperatura es troben representats a la fig. 27. Per comparació, hem representat també el valor trobat per  $SrFe_{12}O_{19}$ , per (16).

A la fig. 28 podem veure els valors de la susceptibilitat, extrapolats a  $T = 0$ , en funció de  $x$ . A la fig. 29 hem representat els valors de la susceptibilitat en funció de la temperatura, per diferents composicions. El marge d'error en la susceptibilitat, estimat comparant els resultats de diferents afinaments d'una mateixa corba i el mètode gràfic, és de l'ordre de  $10^{-6}$  emu/g.

Com sigui que els valors de l'anisotropia magnètica poden estar afectats d'error greu si l'orientació

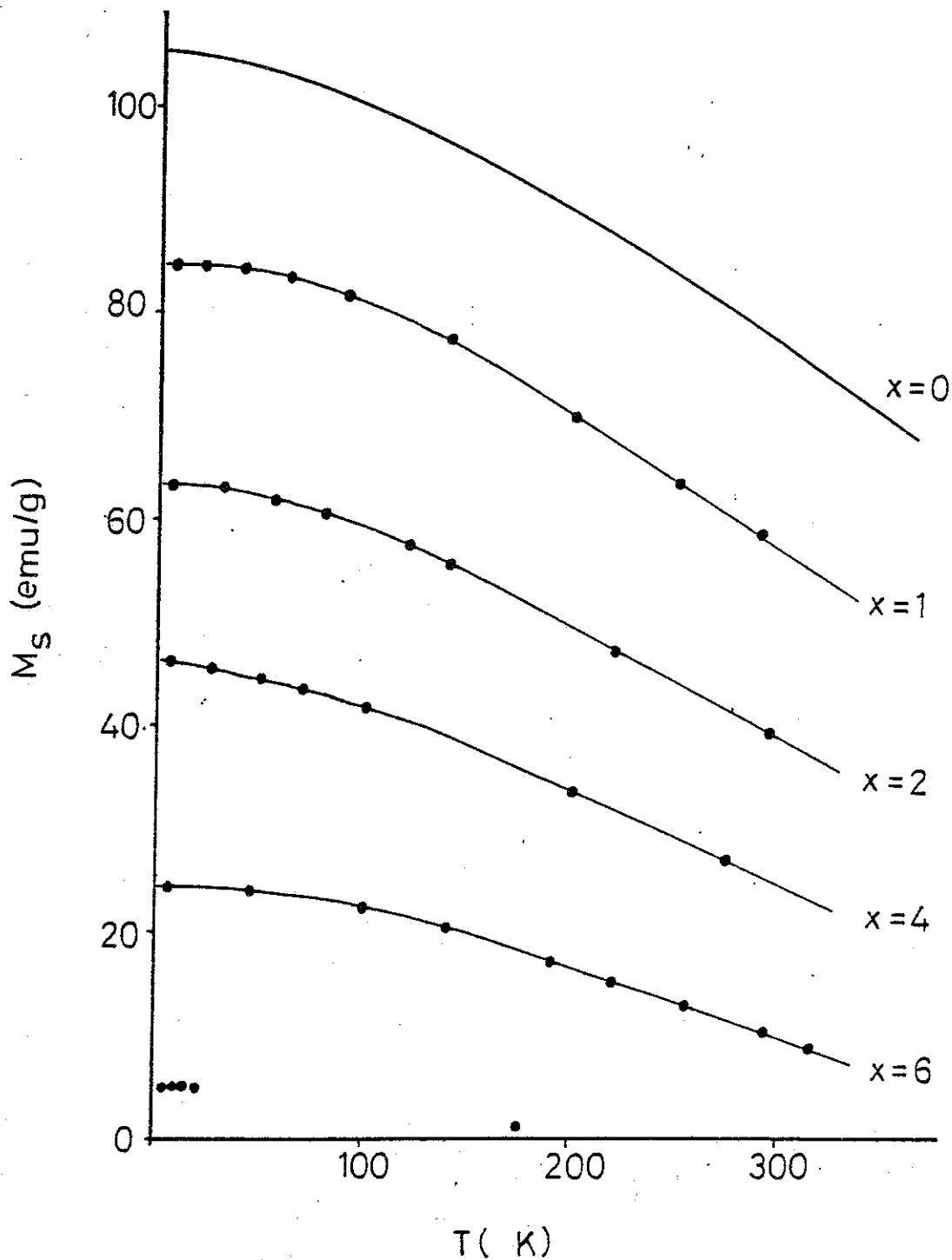


Fig. 27 .- Magnetització a saturació,  $M_s$ , per  $SrFe_{12-x}CrO_{19}$ . Els valors de  $x=0$  són de (16).

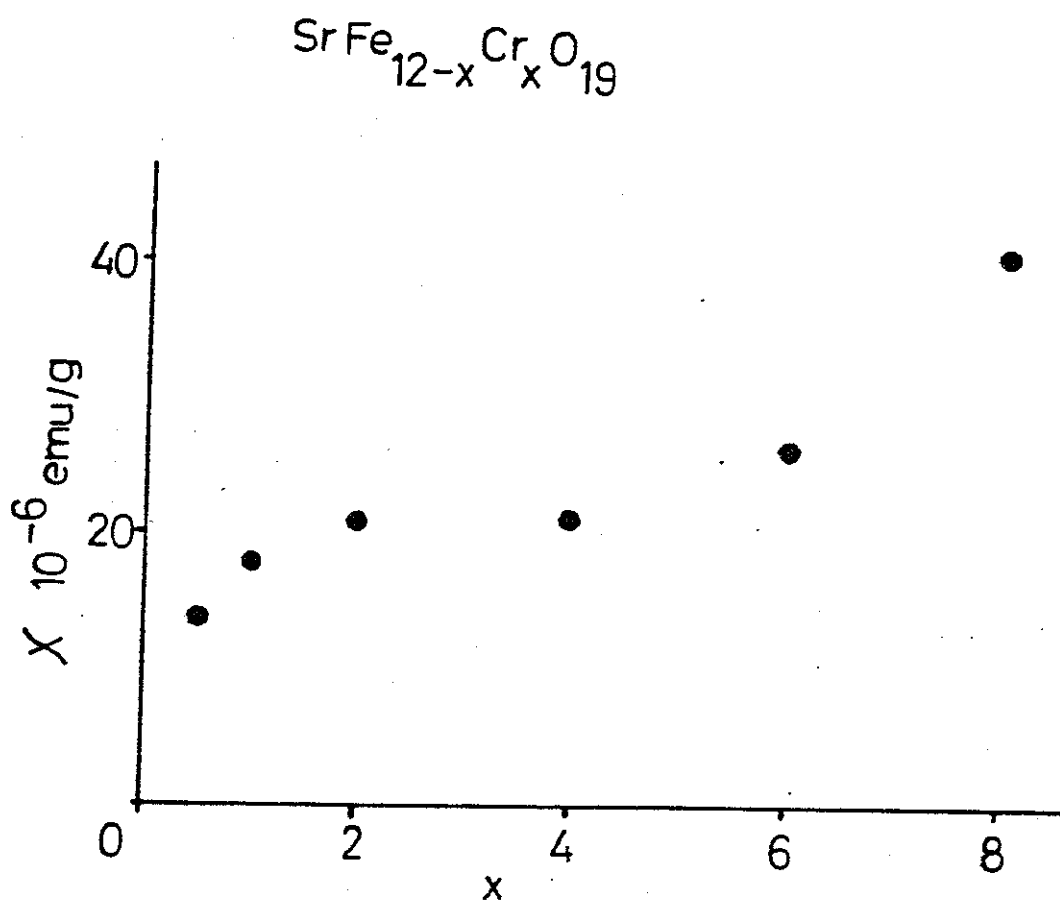


Fig. 28 .- Susceptibilitat, extrapolada a 0 K,  
per  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ .

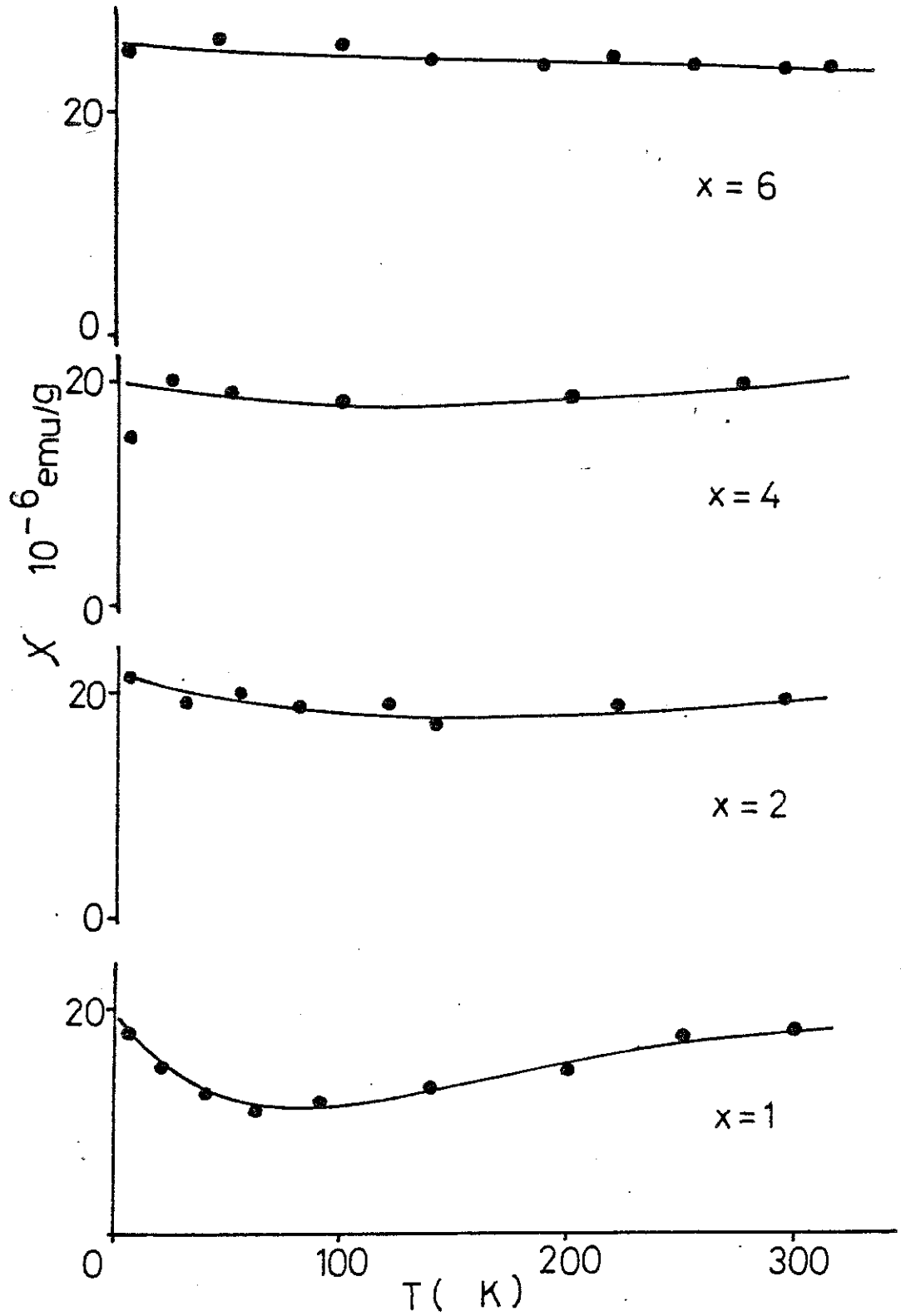


Fig. 29.- Susceptibilitat, en funció de la temperatura, per  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ . Les línies són guies

visuale

de la pols no és completament a l'atzar, hem comprovat que els valors del camp d'anisotropia són correctes, aplicant la tècnica de detecció del punt singular (SPD) numèrica (anex 1), a les corbes de magnetització.

A les fig. 30 i 31 podem veure el resultat obtingut a 4.2 K. Els valors de  $H_a$  són sempre molt propers als obtinguts amb la llei d'aproximació a la saturació, feta amb l'hipòtesis  $K_2 \ll K_1$ , com és a  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  (16).

A la fig. 32 podem veure l'increment que experimenta el camp d'anisotropia  $H_a$  amb la substitució amb Cr, on  $H_a$  és determinat amb les dues tècniques per comparació.

A la fig. 33 representem el valor de  $K_1 = H_a m_s / 2$  en funció de  $x$ , a baixa temperatura. Cal notar que, fins  $x = 6$ , el valor de  $K_1$  és aproximadament constant,

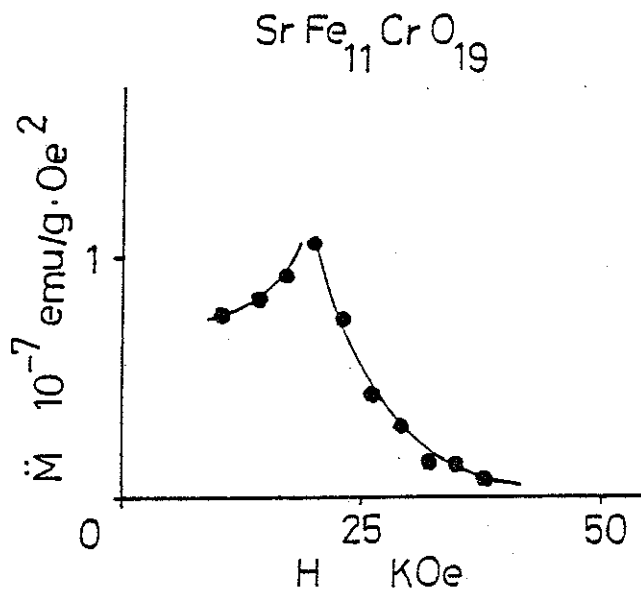
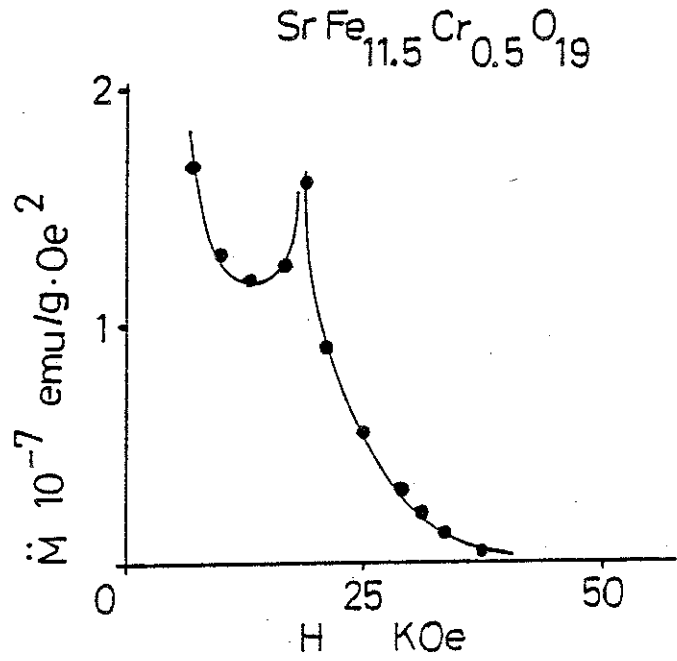


Fig. 30 .- Resultat de l'aplicació de la tècnica SPD a 4.2 K, per  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ .

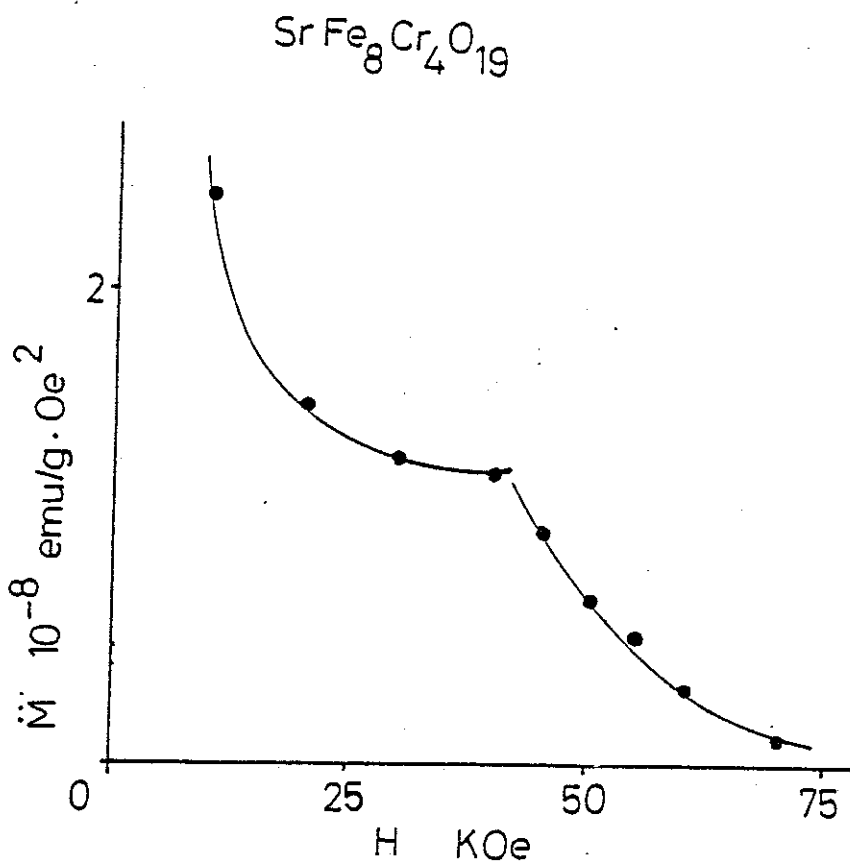
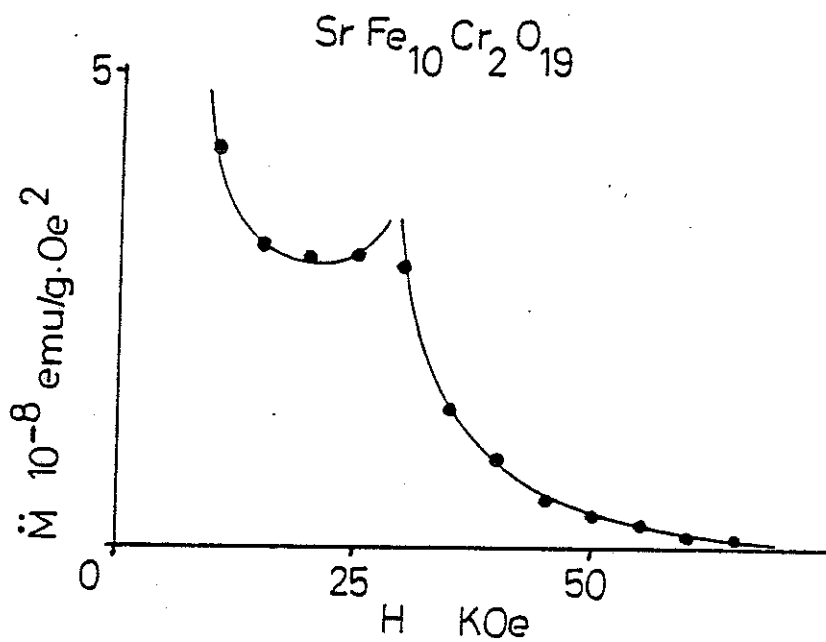


Fig. 31.- Resultat de l'aplicació de la tècnica

SPD a 4.2 K, per  $\text{SrFe}_{10-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$



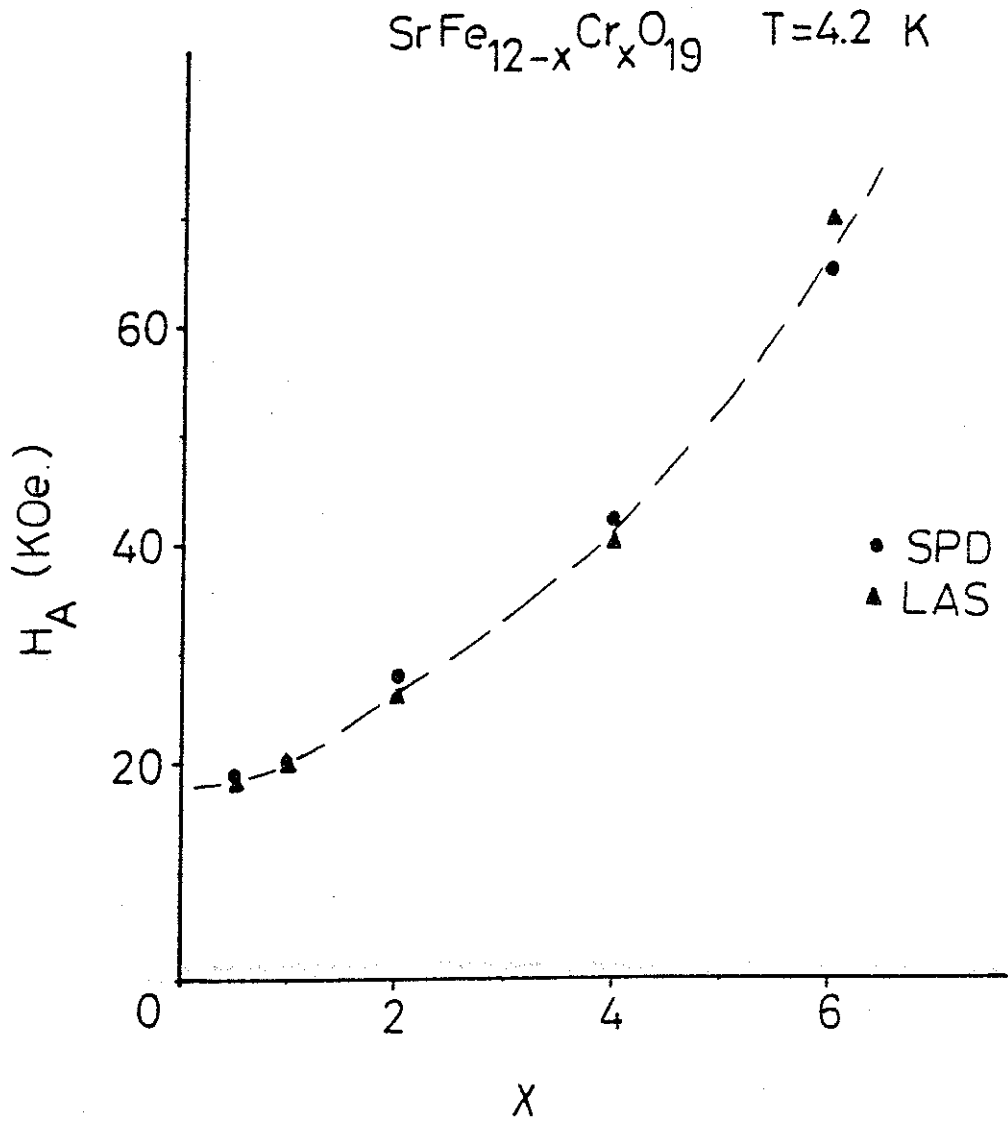


Fig. 32.- Valors del camp magnètic d'anisotropia,  $H_a$ , deduïts pel mètode SPD i per la llei d'aproximació a la saturació (LAS), per  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$  a 4.2 K.

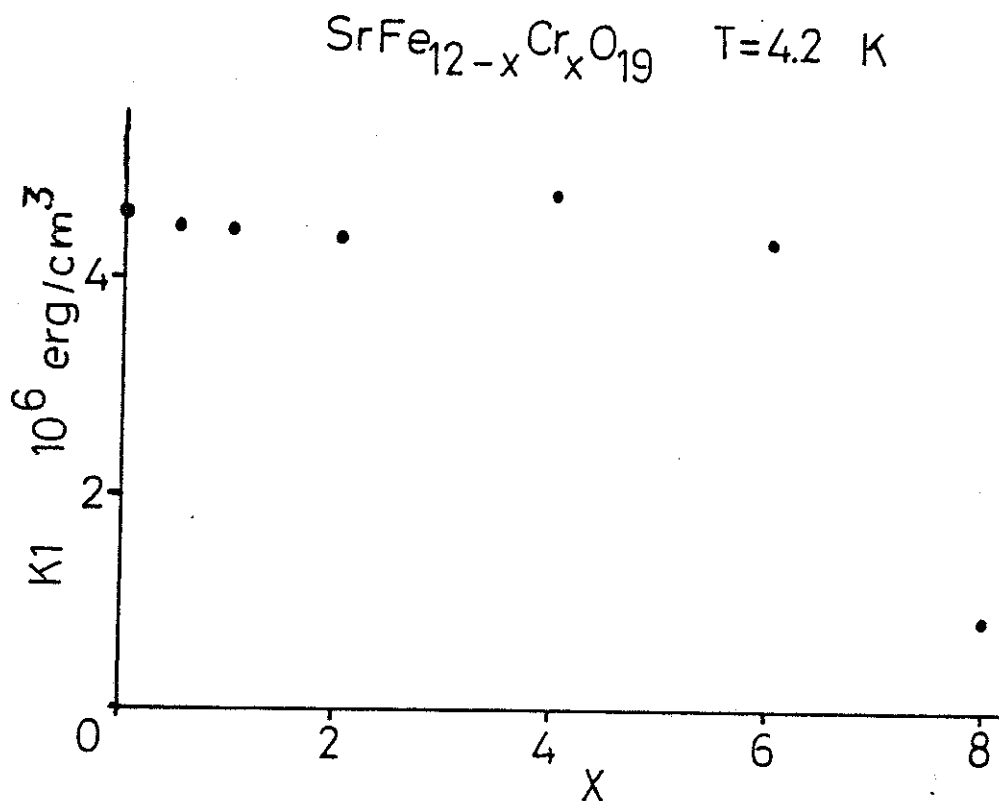


Fig. 33 .- Valor de la constant d'anisotropia  $K_1$ , a  $T = 4.2$  K, per  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ , en funció de  $x$ . Fins  $x = 6$ , el valor de  $K_1$  és pràcticament constant. El valor per  $x=0$  és de ( 16 ).

independent del contingut en Cr.

Per  $x = 8$ , la nostra certesa sobre les dades obtingudes amb la llei d'aproximació a la saturació és menor, donats els valors menors de la magnetització i el més gran error relatiu en la mesura. Per altre costat, el mètode SPD tampoc és operatiu quan l'error relatiu en la mesura és massa important (anex E), i en aquest cas no hem conseguit resultats positius.

En tot cas, el descens de Kl indicaria que, molt probablement, l'ordre magnètic inicial (ordre de l'estructura M amb  $Fe^{3+}$ ), està compromès en aquest límit de alt contingut en  $Cr^{3+}$ .

A la fig. 34 hem representat els valors de Kl en funció de  $x$  i de  $T$ . Les dades per  $x = 0$ , en línia contínua, que representem per comparació, son de (16).

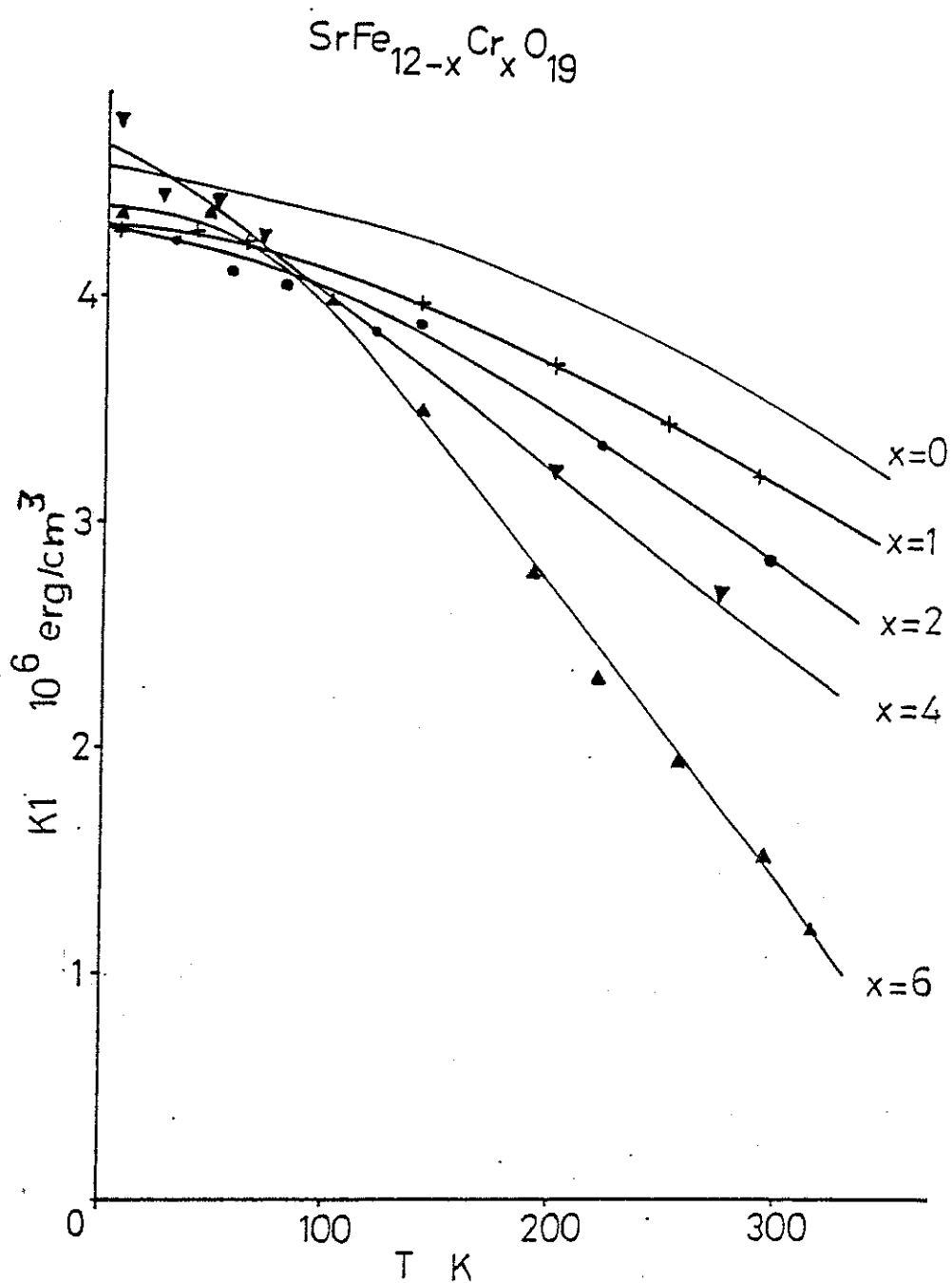


Fig. 34 .- Variació de la constant d'anisotropia  $K_1$  en funció de la temperatura, per  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ . Els valors per  $x = 0$  són de (16).

Hem mesurat també les temperatures de transició, pel mètode de l'enregistrament, amb una balança de Faraday, de les corbes de magnetització a camp constant en funció de la temperatura. El resultat es troba a la fig. 35.

El fort descens de les temperatures de transició amb el contingut en  $\text{Cr}^{3+}$  és produït, sens dubte, per l'alteració de les interaccions magnètiques (interaccions d'intercanvi), a causa de les diferències entre  $\text{Fe}^{3+}$  (electrònicament,  $d^5$ ) i  $\text{Cr}^{3+}$  ( $d^3$ ).

Com a resum, les mesures magnètiques senyalen, per un costat, una ràpida disminució de la magnetització a saturació a baixa temperatura, així com l'existència d'una susceptibilitat sobreposada, al substituir Fe per Cr. Ambdós fets suggerixen l'existència de components de moments magnètics no col·lineals amb l'eix c, que podrien ser produïts per l'alteració de les im-

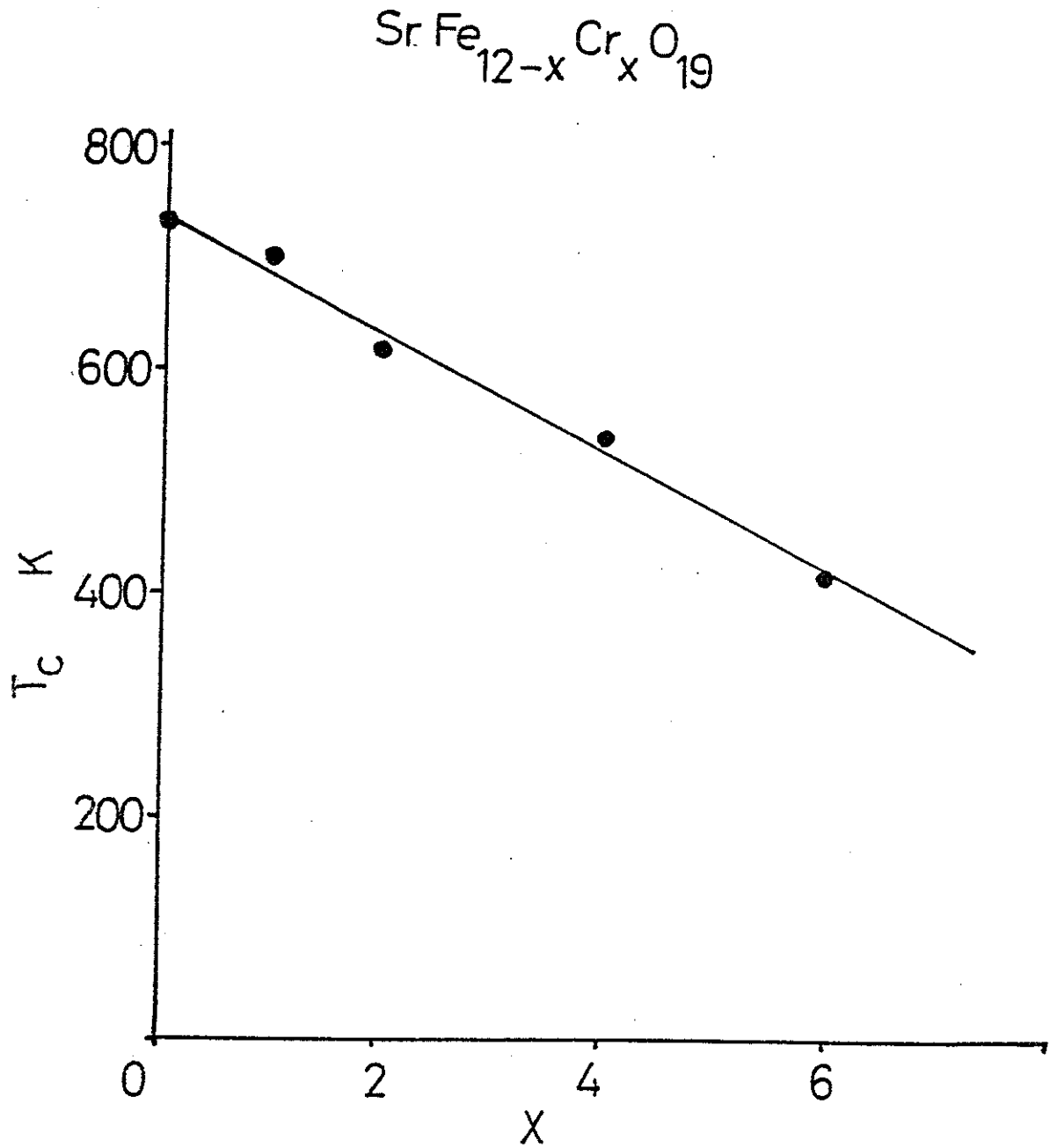
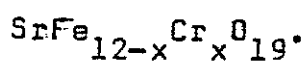


Fig. 35 .- Temperatures de transició per



teraccions d'intercanvi entre els cations dels productes, respecte a les existents abans de substituir Fe per Cr.

La ràpida disminució de les temperatures de transició amb el contingut en Cr, ha d'estar també produït per l'alteració de les interaccions, resultant de la substitució de Fe amb Cr.

Per altre costat, l'anisotropia magnetocristalina, a baixa temperatura, es manté relativament constant amb la substitució, fins a  $\text{SrFe}_6\text{Cr}_6\text{O}_{19}$ .

### 5.5.- Difracció de neutrons a baixa temperatura

Els diagrames de difracció de neutrons a la temperatura de 4.2 K, per  $\text{SrFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}$  i per  $\text{SrFe}_6\text{Cr}_6\text{O}_{19}$ , han estat enregistrats a l'Institut Laue-Langevin de Grenoble. El dispositiu utilitzat és el mateix que pels diagrames en fase paramagnètica, llevat d'un criostat d'heli, per tal d'obtenir la temperatura desitjada.

Hem realitzat l'afinament de l'estructura magnètica d'aquests productes amb un programa escrit per P. Wolfers (23), basat en el mètode de les intensitats integrades.

Donada la gran diferència de temperatures entre els diagrames en fase paramagnètica i els de baixa temperatura, els únics paràmetres que hem mantingut fixats són els de distribució catiònica (longituds de Fermi), car els paràmetres de posició han d'haver-se alterat

al variar tant la temperatura.



Els diagrames enregistrats, tant per  $\text{SrFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}$  com per  $\text{SrFe}_6\text{Cr}_6\text{O}_{19}$ , han estat totalment indexats amb la cel.la hexagonal que correspon a la xarxa cristal.loquímica. Hem observat l'absència sistemàtica de les línies hhl, amb l senar.

Aquests fets ens indiquen que no existeix cap superestructura magnètica, respectant l'ordenament dels spins la xarxa cristal.loquímica.

Per altre costat, en els diagrames de difracció no s'observen en cap cas contribucions magnètiques a les intensitats de les línies (00l) que indiquin components dels moments magnètics en el pla x-y (a-b de les coordenades hexagonals). Això ens diu que els moments magnètics (spins) són colinials amb l'eix c.

Per aquesta raó, hem agafat per l'afinament la disposició dels spins segons el model de Gorter (26) per l'estructura M (verificat per (31) a  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ), com a punt inicial.

En aquest model (Gorter), hom considera que els spins estan orientats paral·lelament a l'eix c, amb els dels llocs 2a, 4e i 12k "up" i els dels llocs  $4f_{IV}$  i  $4f_{VI}$  "down". En el nostre afinament de l'estructura magnètica, les magnituds a variar són els valors del moment magnètic efectiu en cada lloc cristal·logràfic.

Pels afinaments realitzats, hem pres el factor de forma magnètic igual al del  $Fe^{3+}$ , segons (35). Hem comprovat que la diferència entre  $Fe^{3+}$  i  $Cr^{3+}$ , en quan a factors de forma magnètics, és pràcticament nul·la (segons (36)), éssent l'única diferència els valors dels moments magnètics dels cations. Quan en l'afinament hem intentat substituir el factor de forma magnètic del  $Fe^{3+}$  pel valor ponderat entre els factors de forma del  $Fe^{3+}$  i del  $Cr^{3+}$ , segons la distribució catiònica, no hem detectat cap diferència apreciable.

Els afinaments realitzats són pràcticament insensibles pels valors dels paràmetres de vibració tèrmica; tot i donant-hi valor 0, l'afinament resulta indistinguible del realitzat amb valors afinats en forma d'un sol paràmetre "overall" per tots els àtoms. Per aquesta raó, en el cas de  $\text{SrFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}$  hem afinat un sol paràmetre, i a  $\text{SrFe}_6\text{Cr}_6\text{O}_{19}$  els hem fitxat tots al mateix valor.

El resultat final dels afinaments és el de les taules 16 i 17. Cal notar, en tots dos casos, que els valors dels factors de confiança són bons, el que ens indica que l'estructura magnètica proposada és correcta; o sigui, l'ordenació dels spins detectada amb la difracció de neutrons (ordre a llarga distància, promig per  $\sim 1000 \text{ \AA}$ ) és colimial, segons l'esquema de Gorter.

Ara bé, els moments magnètics resultants per fórmula unitat ens donen valors iguals als obtinguts amb les mesures magnetoestàtiques, que són sensiblement més baixos del que hom preveu a partir de la distribució caotònica i el model de Gorter, prenent els moments magnè-

Taula 16.- Afinament del diagrama de difracció  
de neutrons de  $\text{SrFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}$ , a  $T = 4.2$  K.

Mètode d'afinament: Intensitats integrades (23)

Nombre d'observacions independents: 50

Nombre de paràmetres afinats: 19

Posicions:

$$z(\text{M } 2) = .25 \text{ (fix)}$$

$$z(\text{M } 3) = .0253(5)$$

$$z(\text{M } 4) = .1915(5)$$

$$x(\text{M } 5) = .1676(6) \quad z(\text{M } 5) = -.1100(2)$$

$$z(\text{O } 1) = .1543(8)$$

$$z(\text{O } 2) = -.0588(8)$$

$$x(\text{O } 3) = .1776(14)$$

$$x(\text{O } 4) = .153(1) \quad z(\text{O } 4) = .0519(4)$$

$$x(\text{O } 5) = .5059(9) \quad z(\text{O } 5) = .1502(3)$$

Factor de temperatura:  $u = .054(11)$

Moments magnètics:

$$m(\text{M } 1) = 4.02(21) \text{ magnetons de Bohr}/16$$

$$m(\text{M } 2) = 4.10(19) \quad "$$

$$m(\text{M } 3) = -4.16(19) \quad "$$

Taula 16 .- (continuació)

$m(M 4) = -4.73(14)$                       magnetons de Bohr

$m(M 5) = 3.64(7)$     "

El moment magnètic total per fórmula unitat és 12.2(7) u.B.

Factors de distribució catiònica: Imposats dels resultats a alta temperatura.

Paràmetres de xarxa:  $a = 5.875(1)$  Å;  $c = 22.931(5)$  Å.

Factors de confiança:

$$R_w(1.s.) = \left[ \frac{\sum (I_i^{calc} - I_i^{obs})^2 w_i}{\sum I_i^{obs^2} w_i} \right]^{1/2} = 2.86 \%$$

$$R(1.s.) = \left[ \frac{\sum (I_i^{calc} - I_i^{obs})^2}{\sum I_i^{obs^2}} \right]^{1/2} = 2.49 \%$$

$$R_w(abs) = \frac{\sum |I_i^{calc} - I_i^{obs}| w_i}{\sum I_i^{obs} w_i} = 2.55 \%$$

$$R(abs) = \frac{\sum |I_i^{calc} - I_i^{obs}|}{\sum I_i^{obs}} = 2.65 \%$$

$$\text{Chi}^2 = 4.597$$

Taula 16.- (continuació): Resultat de l'afinament de  $\text{SrFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}$ . Contribucions nuclear i magnètica a les línies de difracció de neutrons.

h	k	l	I(nuc)	I(mag)	I(obs)
0	0	2	20.3	0	21.1(8)
0	0	4	39.	0	43(2)
1	0	0	49.	1917.	1913(47)
1	0	1	54.	1422.	1246(49)
1	0	2	0.7	7.6	7.3(1.8)
1	0	3	333.	155.	485(6)
0	0	6	43.	322.	373(5)
1	0	4			
1	0	5	267.	5.	267(5)
1	0	6	355.	25.	378(4)
1	1	0	1298.	840.	2138(23)
0	0	8	306.	0	366(33)
1	0	7	2806.	85.	2808(28)
1	1	4	3811.	218.	4043(48)
2	0	0	291.	141.	337(90)
2	0	1			
1	0	8	2369.	77.	2448(106)
2	0	2			
2	0	3	887.	1130.	2061(32)
1	1	6	1985.	1787.	3730(42)
2	0	4			
1	0	9	1178.	3.	1263(46)
0	0	10	6704.	243.	6716(111)
2	0	5			
2	0	6	5919.	339.	6430(93)
1	0	10			
1	1	8	185.	168.	291(41)
2	0	7	705.	2170.	2910(39)
1	0	11	887.	2352.	3329(36)
2	1	1			
2	1	0			
0	0	12	1627.	80.	1720(35)
2	0	8			
2	1	2			

T. 16 - (cont.)

h	k	l	I(nuc)	I(mag)	I(obs)
2	1	3	132.	130.	291(24)
2	1	4	36.	313.	357(26)
1	1	10			
2	0	9	1433.	240.	1684(40)
1	0	12			
2	1	5	433	19.	455(41)
2	1	6	833	58.	919(35)
2	0	10			
3	0	0	4003.	441.	4391(54)
3	0	1			
3	0	2			
1	0	13	8202.	453.	8787(137)
2	1	7			
3	0	3			
0	0	14	4323.	231.	3858(302)
3	0	4			
2	0	11	640.	18980.	19584(385)
1	1	12			
2	1	8	4625.	282.	4334(203)
3	0	5			
1	0	14	1323.	106.	1862(84)
3	0	6			
2	1	9	5088.	227.	5333(77)
2	0	12			
2	1	10			
2	2	0	37186.	1470.	38896(400)
1	0	15			
3	0	8			
2	2	2	4410.	158.	4477(496)
2	0	13			
3	1	3			
1	0	16			
2	0	14	10592.	900.	11522(105)
2	2	6			
3	1	4			
3	0	10			
2	1	12	3232.	103.	2877(220)
3	1	5			
0	0	16			
1	1	14	655.	455.	1332(781)
2	2	4			
3	0	9			
2	1	11	811.	1094.	1845(596)
3	1	0			
3	1	1			

Taula 17.- Afiament del diagrama de difracció  
de neutrons de  $\text{SrFe}_6\text{Cr}_6\text{O}_{19}$ , a  $T = 4.2$  K

Mètode d'afinament: Intensitats integrades (23)

Nombre d'observacions independents: 49

Nombre de paràmetres afinats: 19

Posicions:

$$z(\text{M } 2) = .2417(15)$$

$$z(\text{M } 3) = .0254(5)$$

$$z(\text{M } 4) = .1937(8)$$

$$x(\text{M } 5) = .1672(11) \quad z(\text{M } 5) = -.11098(4)$$

$$z(\text{O } 1) = .1514(8)$$

$$z(\text{O } 2) = -.0597(7)$$

$$x(\text{O } 3) = .1793(15)$$

$$x(\text{O } 4) = .1538(10) \quad z(\text{O } 4) = .0513(5)$$

$$x(\text{O } 5) = .504(1) \quad z(\text{O } 5) = .1502(3)$$

Paràmetre de temperatura:  $u = .054$  (fix)

Moments magnètics: (en magnetons de Bohr per ió)

$$m(\text{M } 1) = 4.16(50)$$

correlació = -.92

$$m(\text{M } 2) = 2.23(46)$$

$$m(\text{M } 3) = -3.54(19)$$



Taula 17.- (continuació)

$m(M: 4) = -3.32(12)$  magnetons de Bohr/ $i\sigma$

$m(M: 5) = 1.89(8)$  "

Moment magnètic total per fórmula unitat: 3.8(8) u. B.

Distribució catiònica: Imposada dels resultats de alta temperatura.

Paràmetres de xarxa:  $a = 5.859(1)$  Å;  $c = 22.827(6)$  Å

Factors de confiança:

$R_w$  (least square) = 2.60 %

$R$  (least square) = 8.10 %

$R_w$  (absolut) = 2.56 %

$R$  (absolut) = 5.80 %

$\text{Chi}^2 = 3.009$

Taula 17.- (continuació): Contribucions nuclear i magnètica al diagrama de difracció de neutrons de  $\text{SrFe}_6\text{Cr}_6\text{O}_{19}$   
a. T = 4.2 K

h	k	l	I(nuc)	I(mag)	I(obs)
0	0	2	100.	0	102(4)
0	0	4	12.	0	18(8)
1	0	0	12.	780.	804(15)
1	0	1	26.	459.	475(17)
1	0	2	16.	56.	66(23)
1	0	3	97.	39.	140(3)
1	0	4	26.	205.	229(3)
0	0	6			
1	0	5	196.	14.	209(4)
1	0	6	236.	39.	273(6)
1	1	0	837.	277.	1118(19)
1	1	2	155.	2.	173(21)
0	0	8			
1	0	7	1452.	58.	1507(8)
1	1	4	2058.	25.	2083(18)
2	0	0	38.	106.	181(19)
2	0	1			
1	0	8	1649.	43.	1707(22)
2	0	2			
2	0	3	281.	216.	489(23)
2	0	4	1667.	613.	2268(42)
1	1	6			
0	0	10	1452.	2.	1491(44)
1	0	9			
2	0	5	4278.	92.	4356(47)
1	0	10	3811.	174.	3984(87)
2	0	6			
1	1	8	11.	75.	96(14)
2	0	7	191.	610.	793(16)
2	1	0	682.	858.	1573(28)
2	1	1			
1	0	11	1479.	45.	1568(34)
0	0	12			
2	0	8	1479.	45.	1568(34)
2	1	2			

T. 17. (cont).

h	k	l	I(nuc)	I(mag)	I(obs)
2	1	3	0.4	32.	37(13)
2	1	4	6.	212.	287(36)
2	0	9			
1	1	10	720.	37.	813(52)
1	0	12			
2	1	5	305.	18.	487(74)
2	1	6	580.	57.	685(35)
3	0	0			
2	0	10	2443.	93.	2462(45)
3	0	1			
3	0	2			
3	0	3			
2	1	7	5258.	104.	5223(100)
0	0	14			
1	0	13			
3	0	4	2016.	8.	2107(172)
2	0	11	11218.	59.	11674(207)
1	1	12			
2	1	8	2196.	50.	2116(132)
3	0	5			
1	0	14	325.	13.	390(69)
3	0	6			
2	1	9	2646.	11.	2769(86)
2	0	12			
2	1	10			
2	2	0			
1	0	15	23672.	76.	25265(445)
3	0	8			
2	2	2			
2	0	13	2115.	3.	3939(537)
2	2	4			
0	0	16			
3	0	9			
3	1	0	1234.	231.	1312(163)
3	1	1			
3	1	2			
2	1	11			
3	1	4			
2	2	6			
2	0	14	6316.	177.	6361(129)
1	0	16			
3	0	10			
2	1	12	1340.	10.	598(159)
3	1	5			

tics de spins per  $\text{Cr}^{3+}$  (3 magnetons de Bohr per ió) i per  $\text{Fe}^{3+}$  (5 magnetons de Bohr per ió) (fig. 37).

Aquest tipus de fenomen ha estat detectat per altres autors (1,34) en òxids que contenen Fe i Cr.

Aquest fet ens indica que, per un costat, alguns spins han de formar un cert angle diferent de 0 respecte la direcció de l'eix  $c$  (no colinialitat) (això també és suggerit per la susceptibilitat a alt camp), i, per altre costat, les nostres mesures imposen que la component d'aquests spins perpendicular a  $c$  no està ordenada (no es detecta en els diagrames de difracció).

Si comparem els moments magnètics per les diferents posicions cristal·logràfiques, els valors obtinguts per (31) an l'afinament de l'estructura magnètica de  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , amb els valors que hem obtingut nosaltres a  $\text{SrFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}$  i  $\text{SrFe}_6\text{Cr}_6\text{O}_{19}$  (taula 18), notem que el lloc més afectat, amb molt, és el 12k (lloc 5).

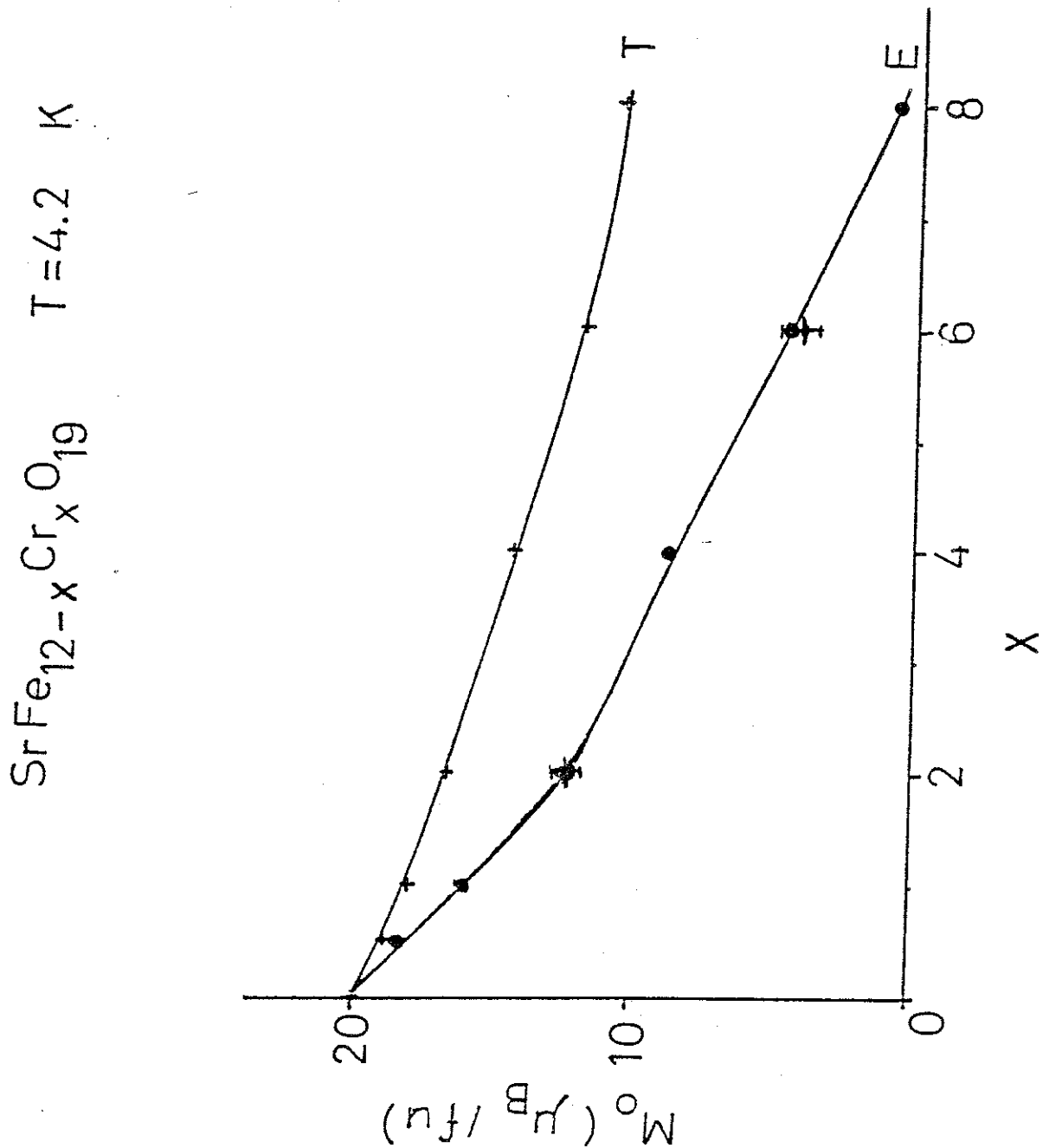


fig. 37 - Magnetització a saturació a 4.2 K, per  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ . E, valors experimentals (marge d'error menor que les dimensions dels punts); T, valors segons l'ordenament dels spins amb el model de Gorter;  $\times$  valors segons la difracció de neutrons a 4.2 K. (v. text).

Taula 18.- Moments magnètics, per unió en cada lloc cristal·logràfic, a T = 4.2 K, obtinguts amb difracció de neutrons. Els resultats es donen en magnetons de Bohr per ió ( els valors de BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> són menors de 5 m. B. a causa de la covalència, que té per efecte rebaixar lleugerament el valor del moment magnètic que contribueix a la difracció).

	m(M 1)	m(M 2)	m(M 3)	m(M 4)	m(M 5)
BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> (3l)	4.1(3)	4.7(3)	-4.6(2)	-4.2(2)	4.9(1)
SrFe <sub>10</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>19</sub>	4.0(2)	4.1(2)	-4.2(2)	-4.7(1)	3.6(1)
SrFe <sub>6</sub> Er <sub>6</sub> O <sub>19</sub>	<u>4.2(5)</u>	<u>2.2(5)</u>	-3.6(2)	-3.3(1)	1.9(1)
	(correlació)				

En efecte, el moment magnètic que hi hem afinat és molt baix; de fet, proper al que produiria el  $\text{Fe}^{3+}$  que hi ha en aquesta posició sol ( fig. 6 per la distribució catiònica), el que suggereix una no-intervenció aparent del  $\text{Cr}^{3+}$ , com discutim en el proper apartat.

### Apendix: Difracció de neutrons

En la difracció coherent dels neutrons pels sòlids, hi han dos processos elementals: - Una difracció nuclear, produïda per l'interacció nucli atòmic-neutró, i - Una difracció magnètica, produïda per l'interacció del spin del neutró i el moment magnètic atòmic.

En el estat paramagnètic, la difracció resultant serà sols la produïda pels nuclis, mentres que en el estat magnèticament ordenat, una difracció magnètica s'afegeix a la difracció nuclear.

La intensitat total observada, per una línia de difracció que correspon a un pla  $(hkl)$ , sota la temperatura d'ordre magnètic, s'escriu com: (6,24)

$$I = I_n + I_m, \text{ on:}$$



$$I_n = \rho \cdot |F_n|^2$$

$$F_n = \sum b_j \exp[2\pi i \bar{H} \cdot \bar{r}_j]$$

$$I_m = \rho \left[ \bar{F}_m \bar{F}_m^* - d^2(hkl) (\bar{F}_m \cdot \bar{H}) (\bar{F}_m^* \cdot \bar{H}) \right]$$
$$= \rho |\bar{F}_m|^2 \sin^2 \alpha, \quad \alpha \equiv \text{angle } \bar{F} - \bar{H}$$

( $\alpha \equiv$  angle spins- $\bar{H}$  si els spins són colinials)

$$\bar{F}_m = 0,27 \cdot 10^{-12} \sum_j \bar{s}_j f_j \exp[2\pi i \bar{H} \cdot \bar{r}_j]$$

$b_j$  = longitud de Fermi (atom j)

$f_j$  = factor de forma magnètic (atom j)

$\bar{s}_j$  = moment magnètic (en magnetons de Bohr, pel factor que incloem en la fórmula), pel atom j

$\bar{H}$  = vector de difusió del pla hkl:  $\bar{H} = h\bar{a}^* + k\bar{b}^* + l\bar{c}^*$

on  $\bar{a}^*$ ,  $\bar{b}^*$ , i  $\bar{c}^*$  són els paràmetres de la

xarxa recíproca

$d(hkl)$  = distància reticular del pla hkl.

### 5.6.- Discussió dels resultats

Les mesures de difracció de neutrons en fase paramagnètica, i d'espectroscòpia Mössbauer, ens han permès obtenir la distribució catiònica entre Fe i Cr a  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ . Aquesta distribució, com ja hem dit, és d'acord amb l'estabilització del catió  $\text{Cr}^{3+}$  en llocs octaèdrics.

Les mesures magnètiques ens donen, en primer lloc, el fort decreixement de la magnetització a saturació. A la fig. 36 podem veure el valor que pren la magnetització a saturació a  $T = 4.2 \text{ K}$ , en funció de  $x$ . Els valors experimentals ( $E$ ) són sempre molt menors que els valors que hom pot deduir a partir de la distribució catiònica (fig. 6), el model d'ordenament col·linal dels spins segons Gorter, prenent pel  $\text{Cr}^{3+}$  el moment magnètic de spin, 3 magnetons de Bohr per ió, i per  $\text{Fe}^{3+}$ , 5 m. B. per ió.

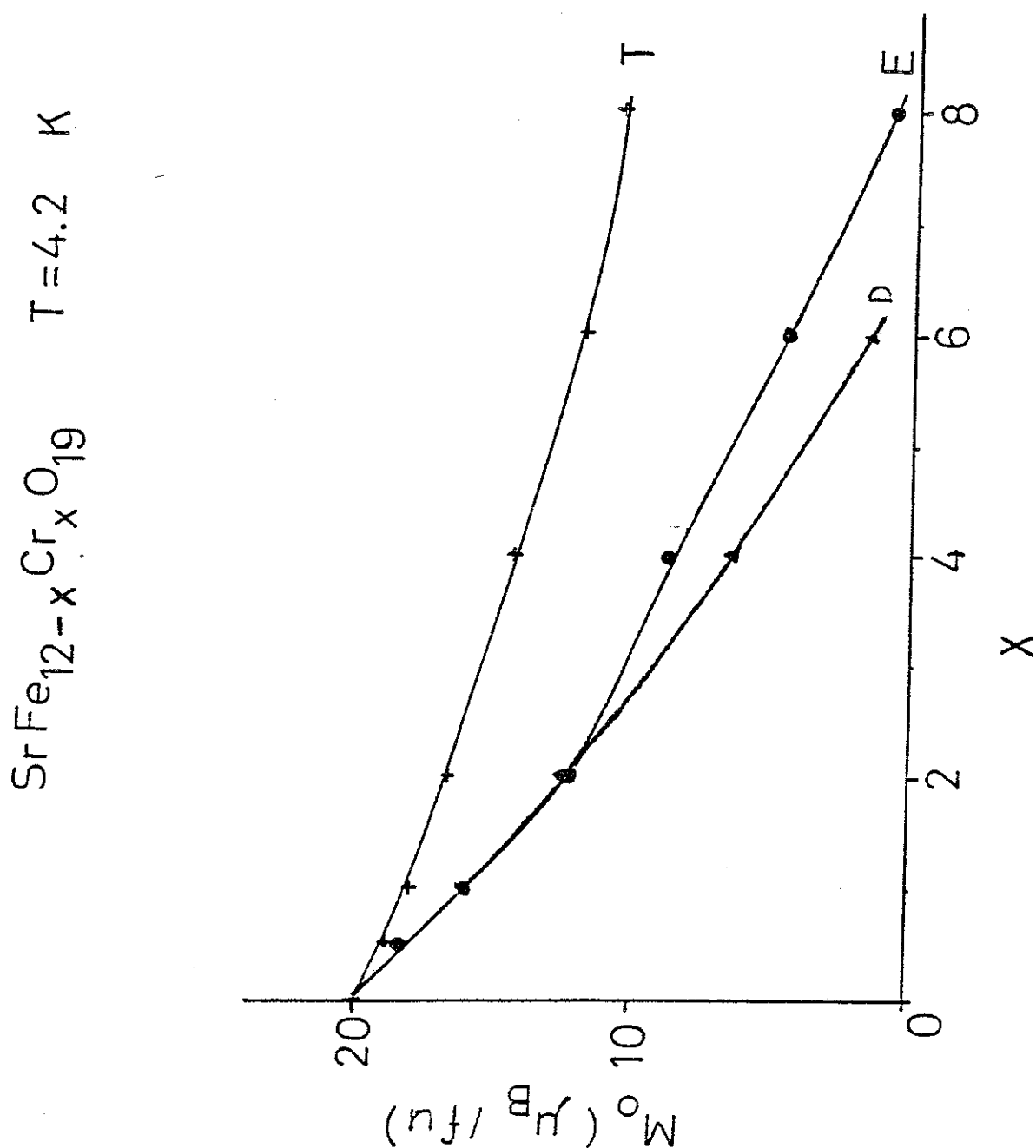


fig. 36.- Magnetització a saturació a 4.2 K, per  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ . E, valors experimentals (marge d'error menor que les dimensions dels punts); T, valors segons l'ordenament dels spins amb el model de Gorter; D, valors considerant que els  $\text{Cr}^{3+}$  no contribueixen (v. text).

Això ens indica, necessàriament, l'alteració de l'ordre magnètic colinial.

Ademés, el fet de que ens apareixi una susceptibilitat, ens indica la no colinialitat dels spins.

Els espectres Mössbauer a temperatures superiors a 78 K, en fase ordenada magnèticament, ens mostren que, quan el contingut en Cr és més gran o igual que 2, podem separar clarament dos tipus de Fe(12k). Això ja ho hem atribuït a la presència de Cr en els llocs  $4f_{VI}$ .

En efecte, si realitzem el càlcul del nombre de Fe que observem en (12k'), i el comparem amb el nombre de Fe(12k) que veuen 1 o 2 Cr en els llocs  $4f_{VI}$ , (el nombre de llocs  $4f_{VI}$  que veu un catió 12k és de 3) realitzant el càlcul d'acord amb la distribució binomial de probabilitats, resulta que el nombre de Fe(12k') és proper al nombre de Fe en llocs 12k que tenen algun veí  $4f_{VI}$  Cr (taula 19)

Taula 19.- Nombre de Fe(12k') segons la llei binomial (1 o 2 veïns  $4f_{VI}$  Cr), i segons l'espectroscòpia Mössbauer

x	1	2	4	6
12k' (bin.)	0.3(1)	1.2(1)	1.6(2)	1.9(2)
12k' (Möss)	-	1.0(3)	1.2(3)	2.1(8)

En tot cas, l'indicació que ens dóna és que part dels Fe(12k), els Fe(12k'), degut a la presència de Cr en llocs  $4f_{VI}$  veïns, presenten una alteració considerable de les seves interaccions d'intercanvi. Tenint present que l'interacció  $Fe^{3+} - Cr^{3+}$  ha d'ésser més feble que la  $Fe^{3+} - Fe^{3+}$  en aquesta situació ( $4f_{VI}$ -12k, angle  $\theta$  de més de  $120^\circ$ ), segons les regles de Goodenough-Kanamori (cap. 2); a causa del delicat equilibri dels Fe(12k) (cap. 2, taula 4), el resultat hauria d'ésser el canting dels spins dels Fe que hem anomenat 12k'.

Ara bé, aquest darrer resultat és massa simplista; no té present el fet de que també hem substituït amb Cr un nombre considerable de Fe(12k).

En termes de les regles de Goodenough-Kanamori, l'interacció d'intercanvi (superintercanvi) entre un ió  $d^3$  (el Cr) i un  $d^5$  (el Fe), serà relativament comparable a l'interacció  $d^5-d^5$  quan l'angle M-O-M sigui de  $90^\circ$  (interaccions 12k-12k,  $4f_{VI}-4f_{VI}$  sense terme directe, 2a-12k). Pel contrari, per angle de  $180^\circ$ , l'interacció  $d^3-d^5$  passaria a ser ferromagnètica. Els angles que ens apareixen a l'estructura M (taula 5 del cap. 2) són de prop de  $130^\circ$ , per les interaccions dominants.

Així, el canvi de signe de l'interacció  $d^3-d^5$ , per angle entre  $90$  i  $180^\circ$ , ens diu que l'interacció a  $130^\circ$  serà molt més feble que la  $d^5-d^5$  pel mateix angle, i això ha de portar conseqüències notables al ser aquestes interaccions les dominants.

Estudis en perovskites amb  $Cr^{3+}$  i  $Fe^{3+}$  indiquen que l'interacció d'intercanvi entre aquests dos cations,

quan l'angle M-O-M és menor que uns  $160^\circ$ , és encara antiferromagnètica (27).

El que això ens diu, pel nostre cas, és que les interaccions d'intercanvi  $4f_{VI}-12k$ ,  $4f_{IV}-12k$ ,  $2a-4f_{IV}$ , i  $4e-4f_{VI}$ , resultaran fortament rebaixades quan un dels dos cations sigui  $Cr^{3+}$ .

Ara bé, si tenim un  $Cr^{3+}$  en qualsevol de les posicions que pot ocupar ( $2a$ ,  $12k$ ,  $4f_{VI}$ ), en el límit de dilució, en que no sigui apreciable el nombre d'interaccions Cr-Cr, el descens de les interaccions Fe-Cr (a  $130^\circ$ ) que hem senyalat, només pot portar una d'aquestes conseqüències:

a) Si el Cr està en un lloc  $12k$ :

Cap dels Fe que interaccionen amb ell es troba compromès en el seu equilibri per la forta disminució d'aquesta interacció; per tant, no es modificarà la seva ordenació magnètica.

En canvi, pel Cr(12k), si totes les interaccions segueixen éssent antiferromagnètiques, les interaccions que inicialment eren competitives (12k-12k, 2a-12k) permaneixeran del mateix ordre de magnitud, mentres que les que eren dominants pel Fe ( $12k-4f_{VI}$ ,  $12k-4f_{IV}$ ), han estat fortament disminuïdes. El resultat és una forta frustració, que es donaria a les subxarxes 2a i 12k, però més important encara pels llocs 12k, ja que les interaccions competitives eren importants a la subxarxa 12k pel Fe (taula 5 cap. 2).

Això portarà com a resultat una situació en la que el Cr està afectat per interaccions d'intercanvi oposades, amb una resultant molt petita, o interacció neta pràcticament nul·la en primer ordre. La situació seria el que Coey anomena "speromagnetisme" (28): una serie de spins es troben dins d'una matriu, ordenada, però aquests spins, tot i interaccionar amb relativa força amb els altres, tenen una interacció neta nul·la, per la qual cosa, tot i que individualment estiguin en certa direcció (local, determinada per efec-



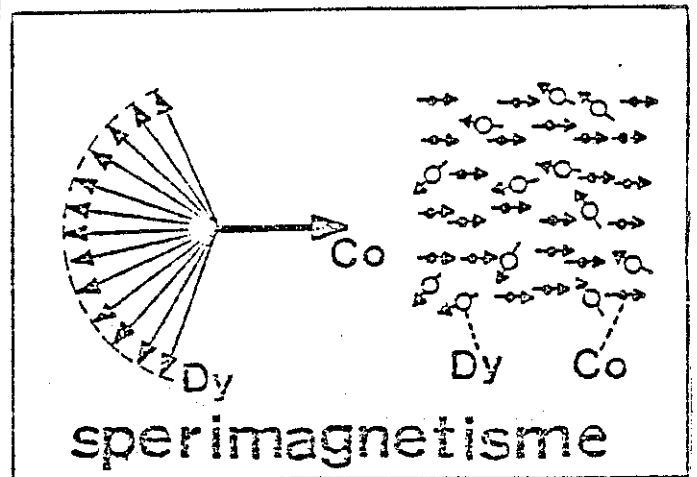
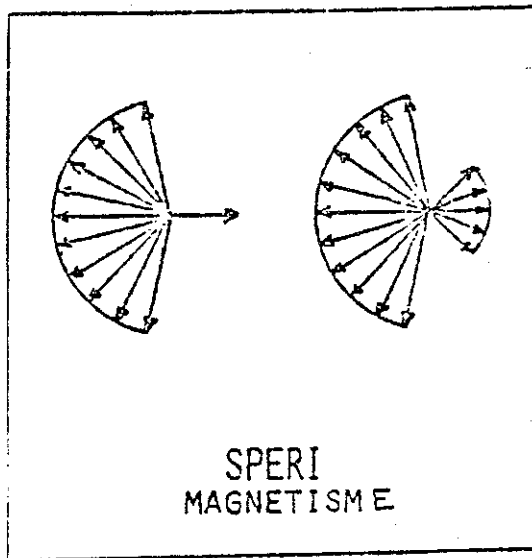
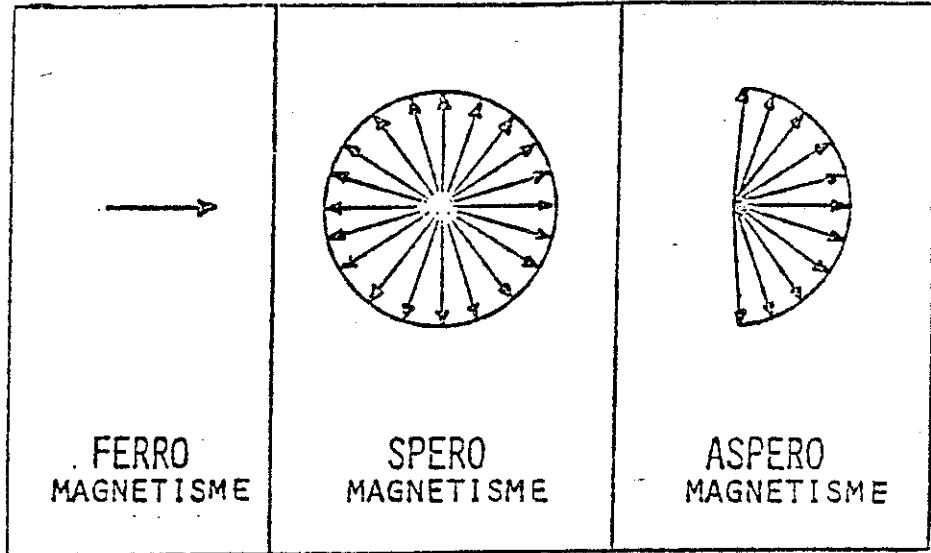


Fig. 37.- Disposició dels spins en el ferro, spero, aspero, i sperimagnetisme, amb l'illustració d'un exemple de sperimagnetisme, en un aliatge de Dy-Co. (de (29)). En aquest cas, el Co s'ordena linealment a causa de l'anisotropia.

tes d'ordre superior), en conjunt no presenten una direcció d'aliniament.

En la situació en que no totes les direccions de l'espai siguin equivalents pels spins, a causa d'altres efectes com l'interacció d'intercanvi antisimètrica (30), l'anisotropia d'ió, o l'interacció dipolar magnètica (aquests efectes són molt menors que l'intercanvi en situacions ordinàries), apareixen l'asperomagnetisme i el sperimagnetisme (28,29). Molt probablement, aquesta darrera possibilitat sigui amb la que ens trobem en els Cr(12k), a la vista de la magnetització a  $x$  gran.

b) Si el Cr està en un lloc 2a, és immediat comprovar (taula 5 cap. 2) que cap spin de  $Fe^{3+}$  té, per aquesta raó, el seu equilibri compromès. Pel que fa al  $Cr^{3+}$ , de la mateixa taula 5 (cap. 2), és en tot cas més probable que el Cr segueixi ordenat com ho estava el Fe, car en el lloc 12k l'interacció contrària era molt més gran que aquí.

c) Finalment, si el Cr es troba en un lloc  $4f_{VI}$ , també és immediat comprovar que, en el límit de baixa concentració de Cr, l'únic afectat pot ser el  $Fe(12k)$

veï(ns), que, sense aquesta interacció, poden arribar a experimentar un canting (localitzat), donat que l'interacció "favorable", tot i ser dominant, pot no ser més gran del doble de l'interacció "desfavorable" (taula 4 cap. 2).

A la figura 36 hem representat també la variació de la magnetització a saturació a baixa temperatura, en funció de  $x$ , amb la hipòtesi de que el  $\text{Cr}^{3+}$  tingui un ordenament speromagnètic (isòtrop a l'espai), i els  $\text{Fe}^{3+}$  estiguin colinials segons el model de Gorter. Observem que en l'inici de la substitució amb Cr, la corba calculada amb aquesta hipòtesi i l'experimental són coincidents.

Això mostra que el límit del que parlavem, de dilució dels Cr en una matriu ferrimagnètica colinial dels Fe, es troba efectivament prop de  $x = 2$ . Això es correlaciona amb la gràfica de l'ocupació amb Cr (fig. 6), que ens mostra que l'ocupació del lloc  $4f_{VI}$  amb Cr és molt baix fins  $x = 2$ . Aquesta ocupació amb Cr, com ja hem mencionat, ha de condicionar fortament l'estabilitat de l'estructura colinial dels Fe (canting dels Fe(12k))

Així, fins  $x$  prop de 2 podem dir que el que produeix el

descens de la magnetització a saturació ha d'ésser el "speromagnetisme" dels Cr(12k) (amb una feble contribució d'un canting de certs Fe(12k)).

La difracció de neutrons a baixa temperatura ens dona la confirmació d'aquesta hipòtesi: en efecte, els moments magnètics afinats per cada posició, a  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  a  $T = 4.2 \text{ K}$  (31), comparats amb els que hem afinat a  $\text{SrFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}$  i a  $\text{SrFe}_6\text{Cr}_6\text{O}_{19}$ , ens diuen que, en els nostres productes, el moment magnètic més afectat és el del lloc 12k; a  $x = 6$ , en general tots els moments, incloent-hi els dels llocs  $4f_{IV}$ , han estat reduïts, el que pot indicar que l'estructura magnètica és fortament afectada per fenòmens tipus canting localitzat (recordem que, segons els diagrames de difracció de neutrons, no hi han superestructures, ni components dels moments magnètics perpendiculars a l'eix  $c$  que mostrim cap ordre a llarga distància (1000 Å)).

En tot cas, a baixa concentració de Cr ( $x$  menor que 2) la difracció de neutrons ens ratifica l'hipòtesi enuncuada anteriorment, de speromagnetisme pels Cr

Per més altes concentracions de Cr, les interaccions Cr-Cr han de jugar un paper definitiu; així ho manifesta l'evolució de la corba de magnetització a saturació en funció de x. De les mesures de difracció de neutrons per  $\text{SrFe}_6\text{Cr}_6\text{O}_{19}$  a baixa temperatura, inferim també que els Cr(12k) pràcticament no donen contribució a la magnetització, i, llevat de possible fenomen de canting dels spins dels Fe, tot i la correlació entre els moments dels llocs 1 (2a) i 2 (4e), si els spins dels Fe(4e) donen una contribució axial (spin aliniat) de l'ordre de 4 magnetons de Bohr per àtom, els del Cr(2a) han de donar una contribució significant (més de 2 magnetons de Bohr), segons l'eix c. Això indicaria que els spins Cr(2a) estan orientats igual que els Fe(2a) en el model de Gorter.

Els moments dels llocs  $4f_{\text{VI}}$  i  $4f_{\text{IV}}$  podrien indicar un cert grau de canting, qüestió que es planteja al haver reduït fortament el nombre d'interaccions efectives amb la xarxa 12k.

Per altre costat, hem realitzat el càlcul de les temperatures de transició per  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ , en la hipòtesi de que els Cr no contribueixen a les interaccions, i que el fet de substituir es reflexa només en disminuir les interaccions, inicialment iguals a les de  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , de forma proporcional al nombre de Fe involucrats (despreciem possibles efectes de canting).

Els resultats són, fins  $x = 6$ , força propers (dins de 20 K) dels experimentals (apartat 5.4). Això, que és coherent amb la feble interacció dels Cr(12k) (recordem que, la major part dels àtoms de Cr són a posicions 12k), *diu que* els fenòmens amb els que tractem són semblants, en quan a resultats, als trobats per altres autors (32) en sistemes en que intervé el Cr ( $d^n, n \neq 5$ ) junt amb altres cations magnètics. En tot cas, els estudis de sistemes amb  $\text{Fe}^{3+}(d^5)$ ;  $\text{Cr}^{3+}(d^3)$  (33,34), no han deixat clara la situació, realitzant els autors algunes hipòtesis poc justificables.

Segons el nostre parer, en el limit de baixa concentració de  $\text{Cr}^{3+}$ , l'explicació en termes de les interaccions ha d'esser la més productiva i realista. En tot cas, ens pot quedar l'incògnita dels valors reals de totes les interaccions que intervenen.

Quan la concentració de Cr es fa més elevada, l'interacció Cr-Cr esdevé la protagonista, dominant, i no podem mirar-nos més el nostre sistema com una evolució del sistema de Fe en que alterem alguna interacció. A hores d'ara, l'estructura M amb alt contingut en Cr és, des del punt de vista d'ordenament magnètic, una incògnita per nosaltres, si bé l'afinament de la difracció de neutrons de  $\text{SrFe}_6\text{Cr}_6\text{O}_{19}$  ens obre un xic la porta: els llocs 2a,  $4f_{\text{VI}}$ ,  $4f_{\text{IV}}$  i 4e conservarien una component important segons l'eix c, mentres que, a contingut més alt en Cr, els llocs 12k passarien d'una situació de feble interacció neta (spero o sperimagnetisme), a una situació en que l'interacció Cr(12k)-Cr(12k) determinés l'ordre d'aquests darrers, presumi-

blement antiferromagnètic i/o en el pla, restant la solució fortament condicionada per fenòmens com l'anisotropia, l'interacció dipolar, i l'interacció d'intercanvi antisimètrica.



### 5.7.- Conclusions

Hem trobat la distribució catiònica entre Fe i Cr, en els productes  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ . Hem utilitzat la difracció de neutrons en fase paramagnètica i l'espectroscòpia Mössbauer.

Les mesures d'espectroscòpia Mössbauer revelen la no equivalència des del punt de vista magnètic dels diferents Fe(12k). Aquesta no equivalència l'hem interpretat com produïda pels diferents entorns magnètics, en especial per la diferent interacció d'intercanvi entre els Fe(12k) i els Cr( $4f_{VI}$ ), respecte a l'interacció Fe(12k)-Fe( $4f_{VI}$ ). Per altre costat, aquesta no equivalència, molt probablement està associada a un fenomen de canting dels spins.

També amb l'espectroscòpia Mössbauer d'absorció detectem un valor anòmal, baix, de la probabilitat d'ab-

sorció ressonant dels Fe(4e) a temperatures altes, (temperatures superiors a l'heli), comparat amb els Fe en les altres subxarxes. Això, que també s'observa a  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  i  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , (25), és produït per un fenomen de difusió del Fe(4e) entre dos llocs quasitetraèdrics propers, dins de la bipiràmide.

Les mesures de magnetització ens diuen, per un costat, que la magnetització a saturació decreix molt ràpidament amb la substitució, el que, juntament amb el fet de l'existència d'una susceptibilitat sobreposada, indica l'existència de spins no aliniats (colinials). Per altre costat, les mesures de magnetització també ens indiquen que l'anisotropia varia molt poc amb la substitució, fins  $x = 6$ .

Els resultats anteriors, juntament amb el coneixement de les interaccions d'intercanvi entre Fe a l'estructura M, i el fet de que el  $\text{Cr}^{3+}$  és un catió  $d^3$ ,

suggereixen que la disminució del moment magnètic amb la substitució és produïda, en primer lloc, pel fet de que els Cr (els Cr(12k) en especial) es comporten com feblement interactuants amb la resta de spins (speromagnetisme); després, per un possible canting dels spins dels Fe(12k') (en el límit en que les interaccions Cr-Cr siguin poc importants).

La difracció de neutrons a baixa temperatura ens ha donat resultats coherents amb les mesures de magnetització, en quan a moment magnètic total. És interessant notar que, l'ordre a llarga distància és colinial en promig, el que indica que la disminució del moment magnètic és produït per fenòmens localitzats, i no hi ha un ordre, triangular per exemple, de les components dels moments magnètics fora de l'eix c.

Això, finalment, és d'acord amb el que hem suggerit anteriorment, en quan a ordenació dels Cr i possible canting localitzat dels Fe(12k').

### 5.8.- Referències

- ( 1) EF. Bertaut, A. Deschamps, R. Pauthenet, S. Pickart  
J. de Physique: 20, 404 (1959)
- ( 2) P.M. Rao, A. Gerard, F. Grandjean  
Phys. Stat. Sol. (a) 54, 529 (1979)
- ( 3) RJ Rutil, D. Barham  
Can. J. Chem. 52, 3235 (1974)
- F. Haberey, A. Kockel  
IEEE Trans. on Magn. Mag-12, 983 (1976)
- ( 4) RD Shannon, CT Prewitt  
Acta Cryst. B25, 925 (1969)
- ( 5) H.M. Rietveld  
J. Appl. Cryst. 2, 983 (1969)
- DB Wiles  
"Program for Rietveld Analysis of X-ray and neutron  
powder diffraction patterns" Georgia Ins. Tech. (1982)

- ( 6) GE Bacon  
"Neutron diffraction" Clarendon Press-Oxford (1975)
- ( 7) X. Obradors, D. Samaras, A. Collomb, M. Pernet,  
JC Joubert  
J. Solid State Comm. en premsa
- ( 8) International Tables for X-ray Crystallography v. I FI  
(Kynoch Press)  
CG Shull  
"Compilation of coherent neutron scattering amplitudes"  
M I T (1972)
- ( 9) X. Solans  
comunicació privada - per aparèixer
- (10) JS Van Wieringen, JG Rensen  
Z. Angew. Phys. 21, 69 (1966)  
JS Van Wieringen  
Philips Tech. Rev. 28, 33 (1967)  
G. Albanese, M. Carlucciochio, A. Deriu  
Phys. Stat. Sol. (a) 23, 351 (1974)

- (11) EW MÜLLER  
"Mosfun: a new and versatile Mössbauer fitting  
program" Mössbauer effect data centre (1980)
- (12) FK Shenoy, EW Wagner  
"Mössbauer Isomer Shifts" North-Holland (1978)
- (13) BPN Reddy, JP Reddy  
Phys. Stat. Sol. (a) 22, 219 (1974)
- (14) RL. Mössbauer  
Z. Physik 151, 124 (1958)  
RL. Mössbauer  
Naturwissenschaften 45, 538 (1958)
- (15) P. Gütlich, R. Link, A. Trautwein  
"Mössbauer spectroscopy and transition metal Chemistry"  
Springer (1978)
- (16) L. Jahn, HG. Müller  
Phys. Stat. Sol. 35, 723 (1969)

- (17) E. de Grave, A. Govaert, D. Chambaere, G. Robbrecht  
Physica 96B, 103 (1979)
- E. Gunewitz, U. Atzmony  
Phys. Rev. B 26, 6093 (1982)
- (18) Ch. Sauer, U. Köbler, W. Zinn, H. Stäblein  
J. Phys. Chem. Solids 39, 1197 (1978)
- (19) G. Albanese, G. Asti, P. Satti  
Nuovo Cimento 58B, 467 (1968)
- (20) G. Albanese, M. Carbucicchio, A. Deriu  
Phys. Stat. Sol. (a) 23, 351 (1974)
- (21) E. Kreher, U. Gonser  
Appl. Phys. 10, 175 (1976)
- (22) G. Albanese, A. Deriu, E. Lucchini, G. Slogar  
Appl. Phys. A26, 45 (1981)
- (23) P. Wolfers  
per apparere
- (24) A. Collomb

- (25) A. Trautwein, E. Kreber, U. Gonser, FE. Harris  
J. Phys. Chem. Solids, 36, 263 (1975)
- (26) EW. Gorter  
Proc. IEEE 104B, 255 (1957)
- (27) TC. Gibb  
J. Chem. Soc. Dalton Trans. 667 (1984)
- (28) JMD Coey, PW. Readman  
Nature 246, 476 (1973)
- (29) J. Chappert  
"Etude experimentale du magnetisme des amorphes  
metalliques" - Ecole de magnetisme des metaux et  
Alliages - Les Houches - 1980
- (30) T. Moriya  
Phys. Rev. 120, 91 (1960)
- I. Dzyaloshinsky  
J. Phys. Chem. Solids 4, 241 (1958)



- (31) A. Callamb  
Comunicació privada - per publicar
- (32) G. Münnighoff, W. Kurtz, W. Treutmann, E. Hellner,  
G. Heger, N. Lehner, D. Reinen  
Solid State Comm. 40, 571 (1981)
- (33) DG. Wickham, JB. Goodenough  
Phys. Rev. 115, 1156 (1959)
- (34) SJ. Pickart, R. Nathans  
Phys. Rev. 116, 317 (1959)
- (35) BN. Brockhouse, LM. Corliss, JM. Hastings  
Phys. Rev. 98, 1721 (1955)
- (36) RE. Watson, AJ. Freeman  
Acta Cryst. 14, 27 (1961)