

TESI

presentada a

LA UNIVERSITAT DE BARCELONA.

per obtenir el grau de:

Doctor en Ciències Físiques

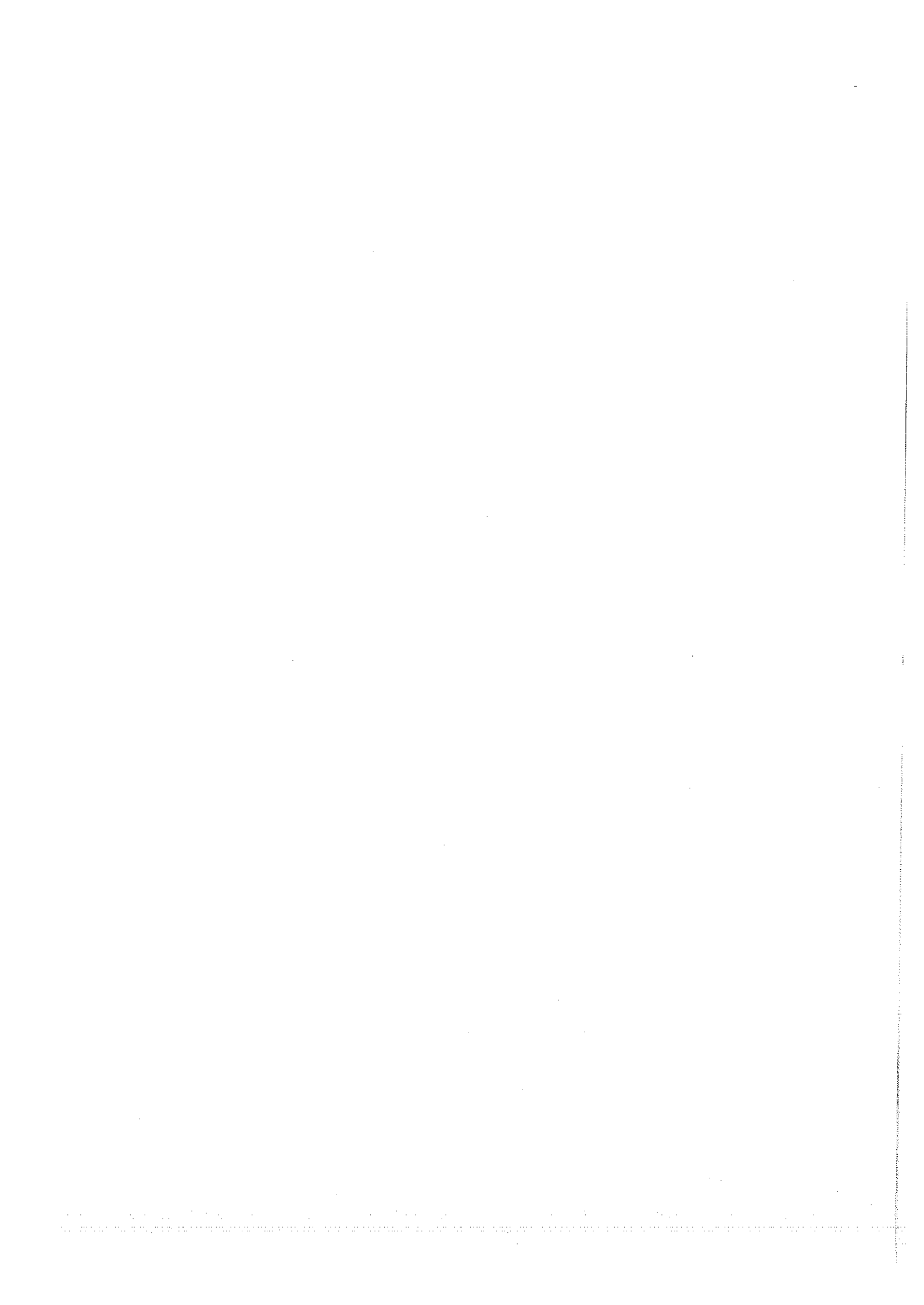
per:

Antoni Isalgué i Buxeda

ESTUDI D'ALGUNES FERRITES HEXAGONALS UNIAXIALS

Annex 2.-

La llei d'aproximació a la saturació



A2.1.- Introducció

La zona d'alt camp de les corbes de magnetització de mostres policristal·lines està determinada per un cert nombre de processos com l'anisotropia (1), la susceptibilitat, les ones de spin (2), les inhomogeneïtats (3). De l'anàlisi del comportament d'aquestes corbes poden deduir-se paràmetres importants, com per exemple les constants d'anisotropia.

L'interés en aquest tema ha augmentat , a causa dels estudis de materials on la producció de monocristalls per analitzar l'anisotropia no es possible per ara (4).

Donem aquí un resum centrat en l'interés que té l'anàlisi de la zona d'alt camp per a la determinació de l'anisotropia, orientat cap a l'utilització que m'hem fet en l'estudi de ferrites hexagonals.

A2.2.- Contribucions a les corbes de magnetització

Els processos que contribueixen a la part d'alt camp de les corbes de magnetització de cossos ferromagnètics tenen per origen principals l'anisotropia, les ones de spin, els defectes i porositat de les mostres, i la manca de colinialitat en l'ordenament dels spins.

Nosaltres estem interessats especialment en l'anisotropia i la susceptibilitat. Els nostres òxids són aïllants elèctrics, i, per tant, la susceptibilitat ha d'estar directament relacionada amb l'aparició de spins no colinials.

En el cas més general, la forma d'aproximació de la magnetització a la saturació, és:

$$M(H) = M_s \left(1 - \sum_{i \geq 2} A_i' / H^i \right) + \chi H + D H^{1/2} - A/H$$

on M_s és la magnetització a saturació, els termes en A_i' són produïts per l'anisotropia magnètica, X és la contribució de la susceptibilitat, D està relacionat amb les ones de spin, i el terme en A/H pot tenir diverses causes, centrant-se el seu origen en defectes en el sòlid i en problemes de moviments de fronteres de dominis magnètics.

Anem a analitzar ara les diverses contribucions a les corbes de magnetització en funció del camp, en la part de camps "elevats" (per referència al camp d'anisotropia), que constitueix la part de la corba que no presenta els fenòmens de histèresi magnètica.

A2.2.1.- Contribució de l'anisotropia

Un càlcul clàssic, fet per primera vegada per Akulov i Gans (5), mostra que, pel que fa referència als efectes de l'anisotropia, les corbes de magnetització es poden descriure de la forma:

$$M(H) = M_s + \sum_{i \geq 2} A_i / H^i \quad (a)$$

Sempre que ens trobem dins de les següents hipòtesis:

a) La magnetització varia per rotació dels dominis (no hi han fenòmens de moviment de frontera dels dominis), o sigui, només tenim monodominis.

b) La mostra està formada per una superposició de monodominis ("grans") independents uns d'altres, i cada "gra" està caracteritzat per una direcció fàcil. En el nostre cas, tindrem els cristallets de la pols com a "grans" o monodominis.

(si la hipòtesi de no-interacció no es verifica, cal només modificar el valor d'alguns coeficients per a tenir-ho en compte)

c) L'anisotropia ve caracteritzada per una energia $F_a(\vec{\alpha})$, on $\vec{\alpha}$ és el vector director de la direcció de la magnetització per cada gra.

Amb aquestes hipòtesis, la magnetització \bar{M} de la mostra es pot escriure com:

$$\bar{M} = \langle \bar{M} \rangle_{\text{grans}} = M_s \langle \vec{\alpha} \cdot \vec{\beta} \rangle_{\text{grans}} \cdot \vec{\beta}$$

On $\vec{\beta}$ és el vector director de la direcció del camp \bar{H} .

L'energia lliure per un gra s'escriu:

$$F = F_a(\vec{\alpha}) - M_s H (\vec{\alpha} \cdot \vec{\beta})$$

La direcció $\bar{\alpha}$ l'obtenim al minimitzar F , amb la condició:

$$\sum_i \alpha_i^2 = 1 \quad (b)$$

Així doncs, minimitzarem, derivant:

$$G = F_a(\bar{\alpha}) - m_s \cdot H(\bar{\alpha} \cdot \bar{\beta}) \pm \frac{L}{2} \sum_i \alpha_i^2$$

(L = multiplicador de Lagrange)

$$\text{fem: } x = 1/(m_s \cdot H) \quad ; \quad \lambda = L/(m_s \cdot H)$$

La condició d'extrem en funció de x i λ és:

$$x \frac{\partial F_a}{\partial \alpha_i} + \lambda \alpha_i = \beta_i \quad (c)$$

A la part d'alt camp, tindrem que $\alpha_i \approx \beta_i$.

(grans "orientats" pel camp), i, per això posem, en forma de desenvolupament en sèrie:

$$\alpha_i = \beta_i + x A_i + x^2 B_i + x^3 C_i + \dots$$

A l'ordre 0, tenim que $\lambda_0 = 1$; a ordre 1, $F_i + \beta_i A_i = 0 \dots$ que, juntament amb les equacions (d), ens dóna:

$$\sum_i A_i^2 = \sum_i F_i^2 - \left(\sum_i F_i \beta_i \right)^2$$

Per tant, si disposem de l'expressió de F_a , podem calcular els coeficients b, c... del desenvolupament de $M(H)$.

Així, per exemple, si fem la hipòtesi de que totes les direccions β_i són equiprobables (grans orientats a l'atzar, que és la situació normal que ens trobem amb mostres policristal·lines), i l'energia d'anisotropia és la del cas cúbic, en la seva forma més simple:

$$F_a = K (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2)$$

on les α_i són els cosinus de M respecte als eixos cúbics

Llavors: $b = 2 K^2 (\overline{S_6} - \overline{(S_4)^2}) / M_s^2$

on: $\overline{S_6} = \sum_i \beta_i^6 = 3/7$; $\overline{(S_4)^2} = \left(\sum_i \beta_i^4 \right)^2 = \frac{41}{3 \cdot 5 \cdot 7}$

Amb això, l'equació (b) s'escriu ara com:

$$1 = \sum_i \beta_i^2 + 2x \sum_i \beta_i A_i + x^2 (\sum_i A_i^2 + 2 \sum_i \beta_i B_i) + \\ + 2x^3 (\sum_i \beta_i C_i + \sum_i A_i B_i) + \dots$$

O sigui, identificant termes en x^n , tenim que:

$$\sum_i \beta_i A_i = 0$$

$$\sum_i \beta_i B_i = -\frac{1}{2} \sum_i A_i^2 \quad (d)$$

$$\sum_i C_i \beta_i = -\sum_i A_i B_i$$

Ara, el cosinus de l'angle que forma la magnetització respecte al camp, es pot escriure:

$$\cos \varphi = \sum_i \alpha_i \beta_i = \\ = 1 - \frac{x^2}{2} \sum_i A_i^2 - x^3 \sum_i A_i B_i + \dots$$

I, per tant, a causa de que aquest cosinus ens dóna la magnetització mesurada quan el camp aplicat és H , resulta que la sèrie $M = Ms \left(1 + \sum_{n>1} \frac{C_n}{H^n} \right)$ no té terme en $1/H$, sino que és de la forma de (a).

Els termes en $1/H^2$ (que anomenarem b), i en $1/H^3$ (que anomenarem c) són:

$$b = \frac{m_s}{2} \left\langle \sum_i A_i^2 \right\rangle_{\text{quans}}$$

$$c = m_s \left\langle \sum_i A_i B_i \right\rangle_{\text{quans}}$$

Podem calcular-los, si fem un desenvolupament en serie per $F_a(\bar{\alpha})$, quan $\bar{\alpha}$ és prop de $\bar{\beta}$:

$$F_a(\bar{\alpha}) = F_a(\bar{\beta}) + \sum_i \left(\frac{\partial F_a}{\partial \alpha_i} \right) (\alpha_i - \beta_i) + \\ + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{\partial^2 F_a}{\partial \alpha_i \partial \alpha_j} (\alpha_i - \beta_i) (\alpha_j - \beta_j)$$

i fem també: $\lambda = \lambda_0 + \lambda_1 x + \lambda_2 x^2 + \dots$

Les equacions (c) s'escriuen ara:

$$x F_i + x^2 \sum_j F_{ij} (A_j + x B_j) + (\lambda_0 + \lambda_1 x + \dots) \cdot \\ \cdot (\beta_i + x A_i + x^2 B_i + \dots) + \dots = \\ = \beta_i$$

On:

$$F_i = \frac{\partial F_a}{\partial \alpha_i} \quad ; \quad F_{ij} = \frac{\partial^2 F_a}{\partial \alpha_i \partial \alpha_j}$$

$$\text{O sigui, } b = \frac{8}{105} \frac{K^2}{M_s} = .0762 \frac{K^2}{M_s}$$

$$\text{De forma semblant s'obté: } c = .0384 \frac{K^3}{M_s}$$

Pel cas de simetria uniaxial, on l'energia d'anisotropia s'escriu com:

$$F_a = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + \dots$$

on θ és l'angle que forma la magnetització amb l'eix c, resulta:

$$b = \frac{H^2}{15} \left(1 + \frac{16}{7} \frac{K_2}{K_1} + \frac{32}{21} \left(\frac{K_2}{K_1} \right)^2 \right)$$

$$c = \frac{2 H^3}{105} \left(1 + \frac{16}{3} \frac{K_2}{K_1} + \frac{64}{11} \left(\frac{K_2}{K_1} \right)^2 + \frac{1024}{429} \left(\frac{K_2}{K_1} \right)^3 \right)$$

on: $H_a = \frac{K_i}{2M_s} = \frac{1}{M_s} \left(\frac{\partial^2 F_a}{\partial \theta^2} \right)_{\theta=0}$ = camp d'anisotropia magnètic.

El terme en $1/H^4$ és 0 en aquest cas (6).

Els termes amb origen a l'anisotropia solem donar una contribució important a les corbes de magnetització

en funció del camp.

Així, per exemple, en el cas d'anisotropia uniaxial amb la direcció del eix c com a direcció fàcil, si $k_2 \ll k_1$, la variació de la magnetització produïda per l'anisotropia, entre $H = H_a$ i un camp H molt gran, és del 9 % del valor de M_s .

Això fa possible que sigui relativament fàcil obtenir informació fiable de l'anisotropia magnètica (camp d'anisotropia, valors de les $K...$) a partir de l'anàlisi de les corbes de magnetització en funció del camp, per mostres policristal·lines.

Apèndix al A2.2.1 .-

Expressions de l'energia d'anisotropia

Donat que en aquest apartat hem utilitzat diverses expressions de l'energia d'anisotropia magnetocristalina, sense dir en cap cas com segueixen les expressions a ordre superior, i com sigui que les expressions utilitzades majoritàriament a la bibliografia no sempre són les més escaients, donem un breu resum sobre aquestes expressions.

a) Cas cúbic

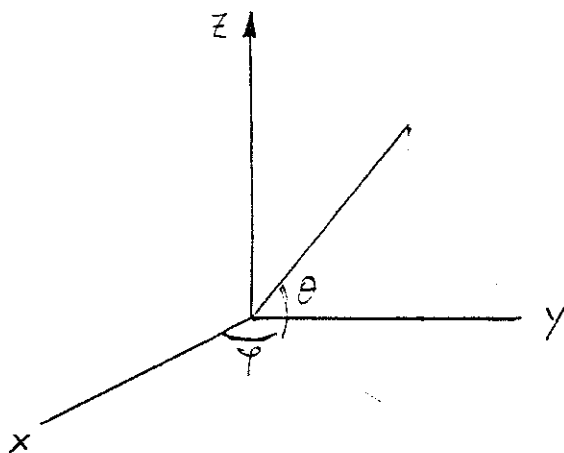
Per un cristall cúbic, expressant l'energia d'anisotropia en funció dels cosinus dels angles entre la magnetització M i els eixos cúbics 1, 2 i 3 (cosinus $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$), fins a ordre 12 en α_i , tenim: (15, 16)

$$F_a(\alpha) = K_1 \phi + K_2 \phi^2 + K_3 \phi^3 + K_4 \phi^4 + K_5 \phi^5 + K_6 \phi^6 + \dots$$

$$O_n: \phi = \alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2$$
$$Q = \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2$$

b) Cas uniaxial (hexagonal)

L'expressió que correspon a F_a en funció de la direcció de la magnetització respecte als eixos cristal·logràfics pren, en aquest cas, una expressió més simple sobre els angles polars θ i φ .



L'energia es pot escriure, fins a ordre 6 (K_3)
com: (15)

$$F_a(\theta, \varphi) = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^6 \theta +$$
$$K_3' \sin^6 \theta \cos 6\varphi + \dots$$

Les K_i són anomenades les constants d'anisotropia. En molts casos, només són considerades K_1 i K_2 , o bé sols K_1 .

Ara bé, aquest tipus de desenvolupament té un problema: si, a partir de dades experimentals (corbes de magnetització o de moment) intentem trobar les K_i , els valors obtinguts poden dependre fortament de l'ordre fins al que prenem l'expressió per $F_a(\vec{\alpha})$.

La solució d'aquest problema ha estat indicada a (17), on es proposa fer un desenvolupament en funció de polinomis simètrics, obtinguts a partir de combinacions líniais dels harmònics esfèrics, amb imposició de l'invariancia davant del grup de simetria corresponent al problema del que tractem. Així aparèixen els harmònics cúbics, etc. (21).

Les avantatges d'aquest mètode es concentren en la propietat d'ortogonalitat dels polinomis. En efec-

te, per la seva derivació dels harmònics esfèrics, aquests polinomis són ortogonals entre sí, el que fa que els diferents termes del desenvolupament estiguin des-correlacionats entre sí.

Ara bé, la immensa majoria de treballs sobre l'anisotropia magnètica no utilitzen, a hores d'ara, aquests desenvolupaments en polinomis simètrics, sino els "tradicionals" desenvolupaments, truncats a cert ordre. Per aquesta raó, per facilitat de comparació de resultats, hem seguit també nosaltres aquest criteri.

En tot cas, la situació no és greu, sempre que les constants d'ordre superior siguin petites comparades amb la(es) primera(es). Així, en principi, només es fa imprescindible acudir a desenvolupaments perfeccionats quan hi ha un nombre considerable de constants que intervenen en l'expressió de l'energia d'anisotropia.

En el nostre cas, les expressions que hem utilitzat pel cas uniaxial (hexagonal), tenen present només la existència de K_1 (i K_2) diferents de 0. A l'estructura M, (18) ha senyalat la presència de K_2 , amb un valor 100 vegades més petit que K_1 , a $\text{PbFe}_{12}^{0}_{19}$. Les mesures de (13) a $\text{BaFe}_{12}^{0}_{19}$ indiquen un valor de K_2 molt petit davant de K_1 , i (20) pren només K_1 en consideració per $\text{SrFe}_{12}^{0}_{19}$.

A2.2.2.- Susceptibilitat

Per a mostres policristal·lines de cossos ferro i ferrimagnets, pot haver-hi una contribució de susceptibilitat sobreposada a la component ferromagnètica, per diverses causes:

a) Si són cossos conductors, el desplaçament produït a les bandes d'energia pel camp magnètic, porta a contribucions a les corbes de magnetització. Sota certes condicions, pot aparèixer, per exemple, el fenomen conegut com paramagnetisme de Pauli (7) (19).

b) La presència de cations paramagnètics que interactuen molt feblement amb la resta de moments magnètics, pot portar, en certes circumstàncies, a una susceptibilitat.

c) L'existència d'una disposició no col·lineal dels spins ha de portar, també, a l'aparició d'una susceptibilitat, especialment notable a alt camp.

Per a decidir sobre l'existència o no d'una susceptibilitat, i trobar-ne el valor, és necessari disposar de mesures fetes fins a camps prou alts com per a permetre una separació clara de la contribució de l'anisotropia (i altres contribucions) a les corbes de magnetització.

Si aquesta separació es vol fer gràficament, cal anar a valors força alts del camp aplicat, mentres que una anàlisi numèrica en que intervinguin susceptibilitat i anisotropia fa possible una separació per a valors del camp màxim lleugerament inferiors.

A2.2.3.- Contribució de les ones de spin

D'acord amb els càlculs de Holstein i Primakoff, (2), la contribució de les ones de spin a la corba de magnetització ha d'ésser de la forma $D.H^{1/2}$, on H és el camp magnètic aplicat i D és proporcional al "stiffnes" D^* de l'ona de spin, que dona la relació de dispersió dels magnons (ones de spin quantificades), de la forma: $E(k) = D^* k^2$. Aquests processos són relacionats amb la dependència de la magnetització amb la temperatura, que ha d'ésser proporcional a $T^{3/2}$.

En tot cas, tal i com ha estat senyalat a (8), aquest terme és el primer ordre d'unes expressions més complexes.

En l'anàlisi de corbes de magnetització en funció del camp, ha estat observat que la contribució de les ones de spin s'anula a baixa temperatura (a l'heli líquid), mentres que es fa patent a més alta temperatura (8), en monocristalls.

Les mesures en que això s'ha aconseguit separar dels efectes de l'anisotropia i la susceptibilitat, són, per diversos problemes tècnics, en productes en forma de monocristalls (8). Per a les determinacions que ens interesen més a nosaltres, amb productes amb forta anisotropia magnètica i en forma policristal·lina, aquest terme i el de la susceptibilitat en resulten molt correlacionats a alta temperatura, éssent difícil decidir sobre ells.

Per aquesta raó, l'anàlisi de les corbes de magnetització a baixa temperatura és fonamental per decidir sobre l'existència d'una susceptibilitat sobreposada en les corbes de magnetització en funció del camp.

A2.2.4.- Contribució de les inhomogeneïtats

Ha estat mostrat per L. Néel (3) que la contribució dels defectes, inhomogeneïtat o porositat de les mostres, pot portar una contribució complicada a les corbes de magnetització. Aquesta contribució pot aproximar-se, a camps no molt alts, pel terme A/H (3).

Ademés de inhomogeneïtat o porositat propies de les mostres, cal contar la contribució a inhomogeneïtat en la magnetització produïda per l'existència de dominis magnètics, i en especial per les fronteres (parets) entre dominis. Quan variem el camp magnètic aplicat H , i aquest és inferior al camp d'anisotropia H_a , es produeixen moviments d'aquestes fronteres entre dominis, el que pot donar una contribució a les corbes de magnetització en funció del camp.

Aquest terme en A/H , per altre costat, no pot ser vàlid a alts camps, doncs el treball de magnetització fins a saturar la mostra seria infinit (3, 9).

Recentment, Grössinger ha trobat una correlació entre el valor del coeficient A , obtingut per afina-
ment sobre les corbes de magnetització en funció del camp, l'anisotropia magnètica (10).

La justificació d'aquesta correlació seria, segons (10), que, segons el valor de l'anisotropia, és més fàcil o més difícil moure les fronteres de dominis, doncs una anisotropia forta implica unes fronteres primes, i, en aquesta situació, els moments magnètics (spins) de les parets, per canviar (el que equival a moure la paret), tenen que canviar molt de cop, i això significa una tendència a "encallar-se" equivalent a la existent amb les inhomogeneïtats.

Segons el nostre parer, aquest resultat no és massa clar, doncs la hipòtesi que fa aquest autor, que es que la contribució del terme en A/H a la magnetitza-

ció es manté fins als valors més elevats del camp, pot resultar ser inadequada, i, per tant, no hauria de sorprendre que la correlació entre A i l'anisotropia (termes en $1/H^2$, $1/H^3$...) vingués condicionada per la correlació entre els diferents termes que hom afina sobre les corbes de magnetització.

Nosaltres hem realitzat diversos afinaments, amb el terme A/H i sense, i amb termes d'anisotropia, per $BaFe_{12}O_{19}$ i altres ferrites hexagonals. Els resultats dels diversos afinaments els resumim en els següents punts:

a) Un primer anàlisi gràfic no ens ha mostrat, en cap cas, que el terme A/H fos el predominant, en cap interval de camps per sobre del camp d'anisotropia H_a (tots els afinaments tenen sentit sobre H_a , car per sota, els processos de moviment de fronteres de dominis es realitzen amb característiques diferents de les analitzades).

b) Els afinaments sense el terme en A/H ens donem corbes molt properes a les experimentals en tots els casos, així com valors del coeficient de regressió r^2 (vegeu l'apartat sobre mètode d'afinament) molt propers a 1, quan s'inclouen els termes escaients ($1/H^2$, susceptibilitat quan és clarament visible a alt camp, $1/H^3$ quan pretenem afinar fins molt a prop de H_a).

c) Quan incluïm el terme en A/H , normalment la proximitat entre els valors teòrics (calculats) i els valors experimentals de les corbes de magnetització augmenta, si bé no de forma espectacular, com passa quan comparem un afinament realitzat sense susceptibilitat i un altre realitzat amb susceptibilitat, pels productes que tenem susceptibilitats sobreposades de l'ordre d'algunes unitats per 10^{-6} emu/g.Oe.

Això, evidentment, és el resultat de que una teoria amb molts paràmetres lliures sempre podrà reproduir

més fàcilment unes dades que una altra amb menys paràmetres lliures, si més no pel cas dels nostres productes.

d) Els intents que hem realitzat per afinar el paràmetre A , en productes que no mostren susceptibilitat a baixa temperatura ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$), ens han donat valors relativament petits (contribucions totals a la magnetització molt petites comparades amb M_s), i mal determinats.

En els casos en que hi ha susceptibilitat, (fenòmen clarament detectable a partir de la part de més alt camp), apareix una correlació considerable entre A i la susceptibilitat. Aquesta correlació pot donar com a resultat fins i tot un signe incorrecte pel valor de A , indicant el mal determinat que està aquest valor en els nostres productes, en el marge de camps utilitzat.

e) Com a comentari final, i com a resultat dels punts anteriors, cal remarcar que l'avaluació del coeficient A del terme A/H , dóna valors molt baixos o no significatius per les nostres mostres, quan el camp màxim disponible és elevat. En aquest cas, la part d'alt camp determina la susceptibilitat, i de la part inferior es pot determinar la contribució de l'anisotropia.

Quan el camp màxim disponible no és molt alt (comparable amb el camp d'anisotropia de la mostra), la susceptibilitat en resulta més mal determinada, i qualsevol terme que pugui estar correlacionat, per la seva forma de dependència amb H , amb la susceptibilitat i l'anisotropia, resta considerablement afectat pels altres termes, i, com a conseqüència, més mal determinat.

A2.3.- Mètode d'afinament

Els afinaments han estat realitzats pel mètode de la regressió linial, imposant que sigui mínima l'expressió (11):

$$Z = \sum_i (m^{\text{calc}}(H_i) - m^{\text{exper}}(H_i))^2$$

$$\text{on } m^{\text{calc}}(H_i) = \sum_j A_j \cdot F_j(H_i)$$

Donada la llei que volem afinar (quines $F_j(H)$ prenem), es poden trobar els valors de les A_j que fan mínima Z , derivant respecte A_j , igualant les derivades a 0 i resolvent el sistema d'equacions en A_j que en resulta.

Per a l'inversió de la matriu associada a la resolució del sistema d'equacions en A_j , hem utilitzat una subrutina que fa servir un mètode de Gauss modificat.

Hem realitzat tots els càlculs en doble precisió, per evitar errors en l'inversió matricial.

La "bondad" de l'afinament és caracteritzada pel coeficient r^2 de la regressió, que ha d'ésser proper a 1, on r^2 és definit com:

$$r^2 = \frac{\sum_{i=1}^N [M^{\text{calc}}(H_i) - \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N M^{\text{exp}}(H_j)]^2}{\sum_{i=1}^N [M^{\text{exp}}(H_i) - \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N M^{\text{exp}}(H_j)]^2}$$

La nostra experiència ens indica que, quan la llei és l'apropiada, al realitzar un afinament entre H prop de H_a i alt camp, el nombre de "9" que apareixen a l'avaluació de r^2 és proper a les xifres significatives amb que s'ha mesurat M . Ans al contrari, si la llei és incorrecte, per exemple, si existeix una susceptibilitat a alt camp i no s'inclou aquest terme en l'afinament, el valor de r^2 decreix fins prop de 0.9, depenent del marge de camps utilitzat per l'afinament.

Així, per exemple, en mesures realitzades en el SNCI de Grenoble, on la precisió és de l'ordre de 1

contra 10^4 , (o millor), els coeficients r^2 obtinguts amb la llei apropiada (susceptibilitat, $1/H^2$...) són de .999 o fins i tot .9999.

Per altre costat, si hom intenta aplicar l'aproximació a la saturació fora del seu domini de validesa, p. ex., sota de H_a , el valor del coeficient r^2 disminueix ràpidament, indicant la manca d'adequació de la llei proposada.

A2.4.- Aplicacions

Presentem aquí alguns resultats que hem trobat al aplicar la llei d'aproximació a la saturació a les nostres ferrites hexagonals. Estem interessats en aquest apartat en els comportaments generals, i detalls d'aplicació, i no tant en els resultats concrets tipus comportament del camp d'anisotropia, etc.

En primer lloc, hem aplicat el mètode d'anàlisi de la part d'alt camp de les corbes de magnetització a mesures realitzades per la ferrita $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Disposem de dos sèries de mesures a baixa temperatura (4.2 K): unes realitzades en el Servei Nacional dels camps intensos de Grenoble, i altres en el Laboratori de Magnetisme del CNRS de Grenoble. Per a les realitzades en el Laboratori de Magnetisme, el camp màxim

és de 42 KOe ($528 \cdot 10^6$ A/m), mentre que per les realitzades en el Servei dels camps intensos, el camp màxim és de 150 KOe ($1.88 \cdot 10^9$ A/m). La precisió relativa de les mesures en el Servei dels camps intensos és millor que 1 contra 10^4 , mentre que en el Laboratori de magnetisme la precisió relativa és aproximadament un ordre de magnitud superior (1 contra 10^5).

Es conegut que a $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ no ha d'existir susceptibilitat a baixa temperatura, doncs es tracta d'un cos ferrimagnètic colinial. Ha estat mostrat que les corbes de magnetització segueixen la llei d'aproximació a la saturació amb $1/H^2$, per camps superiors a 30 KOe. (12). En tot cas, a la fig. 1 mostrem la representació de M en funció de $1/H$, per camps entre 150 KOe i 20 KOe. En aquest interval, no s'observa cap zona on la dependència sigui clarament línia, el que indica que el terme en $1/H$ no ha d'ésser molt important en aquest cas.

Hem realitzat afinaments de la corba de magnetització de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ a baixa temperatura, incloent-hi la susceptibilitat i sense, amb termes $1/H^2$ i $1/H^2$ juntament amb $1/H^3$. El resultat en quan a susceptibilitat és que sempre s'obtenen valors molt petits, menors que $0.5 \cdot 10^{-6}$ emu/g., o fins i tot negatius, encara que molt petits. Com a conclusió, el terme de susceptibilitat no juga cap paper en aquest cas, com feia esperar el coneixement previ.

També hem realitzat afinaments tenint en compte el terme en $1/H$, además dels termes d'anisotropia $1/H^2$ i $1/H^3$ (o $1/H^2$ sols). Els resultats, en aquestos casos, són una mica més dispersos: Quan hi ha terme en $1/H^3$, la correlació entre els diferents termes porta a que tots ells siguim més mal determinats, i puguim obtenir-se fins i tot signes erronis (incorrectes des del punt de vista teòric) pels termes $1/H$ o $1/H^3$. El terme en $1/H^2$ conserva sempre un valor relativament correcte, la qual cosa interpretem com deguda

a que aquest terme és el que contribueix amb una quantitat més gran a la variació de la magnetització.

En tot cas, cap dels afinaments realitzats amb el terme $1/H$ representa un millorament substancial de l'afinament. Tot això fa que, com ja hem dit, no considerem el terme en $1/H$ en els propers afinaments, més després d'haver observat que, sempre que el coeficient d'aquest terme pren un valor diferent del mínim detectable, és en les mesures que no arriben fins els valors més alts del camp, i portant sempre una repercussió sobre altres coeficients, en especial els més mal determinats.

Hem realitzat l'afinament de les corbes de magnetització en funció del camp, per $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, a $T = 4.2 \text{ K}$ deixant com a paràmetres a afinar la magnetització a saturació M_s , el coeficient de $1/H^2$, i, per comparar, la magnetització a saturació i els coeficients de $1/H^2$ i de $1/H^3$. Aquests afinaments els hem realitzat per

diferents camps mínims, prenent per l'afinament els punts compresos entre H_{mim} i el valor màxim del camp de cada sèrie de mesures.

Els resultats els resumim en el següents punts:

a) El valor del coeficient r^2 és superior en el cas en que afinem terme en $1/H^3$. Això correspon a que, quan hi han més termes, sempre ens podem acostar més als valors experimentals.

b) El valor afinat per la magnetització a saturació M_s és pràcticament independent de l'afinament que fem (en aquests dos casos) i del camp mínim que prenguem.

c) Del coeficient de $1/H^2$ s'en dedueixen en tots els casos valors força aproximats del camp d'anisotropia H_a . El valor deduït pot oscil·lar entre 15 i 19 KDe, dependent del camp mínim escollit.

Taula 1 .- Resultats de l'afinament de la corba de magnetització en funció del camp, per la ferrita $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, a $T = 4.2 \text{ K}$. Afinament amb només terme en $1/H^2$, per les mesures del Servei de camps intensos de Grenoble.

H_{\min} (kOe)	H_a (kOe)	M_s (emu/g)	r^2
8	15.8	99.99	.955
10	17.9	100.4	.993
15	18.8	100.5	.9991
20	18.9	100.5	.9980
25	18.3	100.4	.9994
30	18.4	100.4	.9997
35	17.9	100.4	.99985
40	17.9	100.4	.9998
50	17.9	100.4	.9993
60	17.9	100.4	.9985
70	18.0	100.4	.9970
80	18.1	100.4	.9940

Taula 1 .- (Continuació)

H_{\min} (KOe)	H_a (KOe)	M_s (emu/g)	r^2
90	17.9	100.4	.988
100	17.9	100.4	.977

A la vista d'aquesta taula, cal remarcar tant l'independència del valor de M_s , com una certa sobrevaloració de H_a , produïda sens dubte per l'absència del terme en $1/H^3$ en l'afinament. Per altre costat, també és clarament observable que l'afinament és millor quan el camp mínim és de l'ordre de 1.5 vegades H_a , o més gran (en tot cas, aquí cal contar que el camp màxim és molt elevat, el que afavoreix un afinament que prengui punts només a camps elevats).

Taula 2 .- Resultats de l'afinament de la corba de magnetització de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ a $T = 4.2$ K, enregistrada en el Laboratori de Magnetisme del CNRS de Grenoble. Hem realitzat l'afinament amb els termes de B/H^2 i C/H^3 .

H'_{min} (K0e)	M_s (magn.Bohr/fu)	$H'_a(B)$ (K0e)	$H'_a(C)$ (K0e)	r^2
13	19.985	18.00	12.21	.99968
14	19.966	17.21	14.88	.99989
15	19.955	16.71	16.19	.99997
16	19.953	16.59	16.46	.99996
17	19.954	16.65	16.33	.99995
18	19.957	16.80	15.94	.99994
19	19.958	16.89	15.66	.99992
20	19.956	16.74	16.10	.99990
21	19.956	16.73	16.13	.99987
22	19.958	16.85	15.75	.99984

Cal notar que aquest afinament dona sempre valors del camp d'anisotropia inferiors als obtinguts sols amb $1/H^2$.

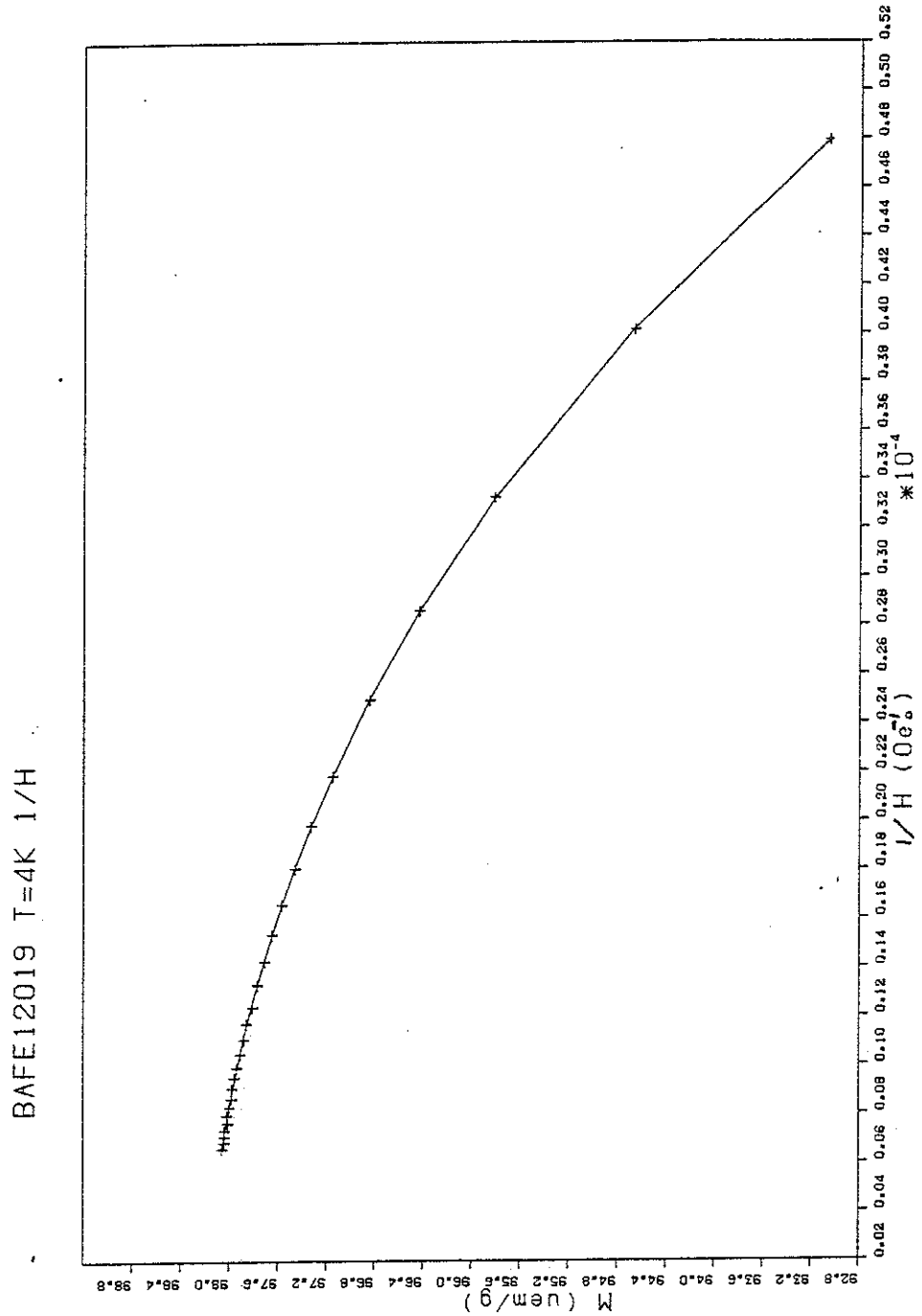


Fig. 1.- Representació gràfica de la magnetització M en funció de $1/H$, per $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ a la temperatura de 4.2 K.

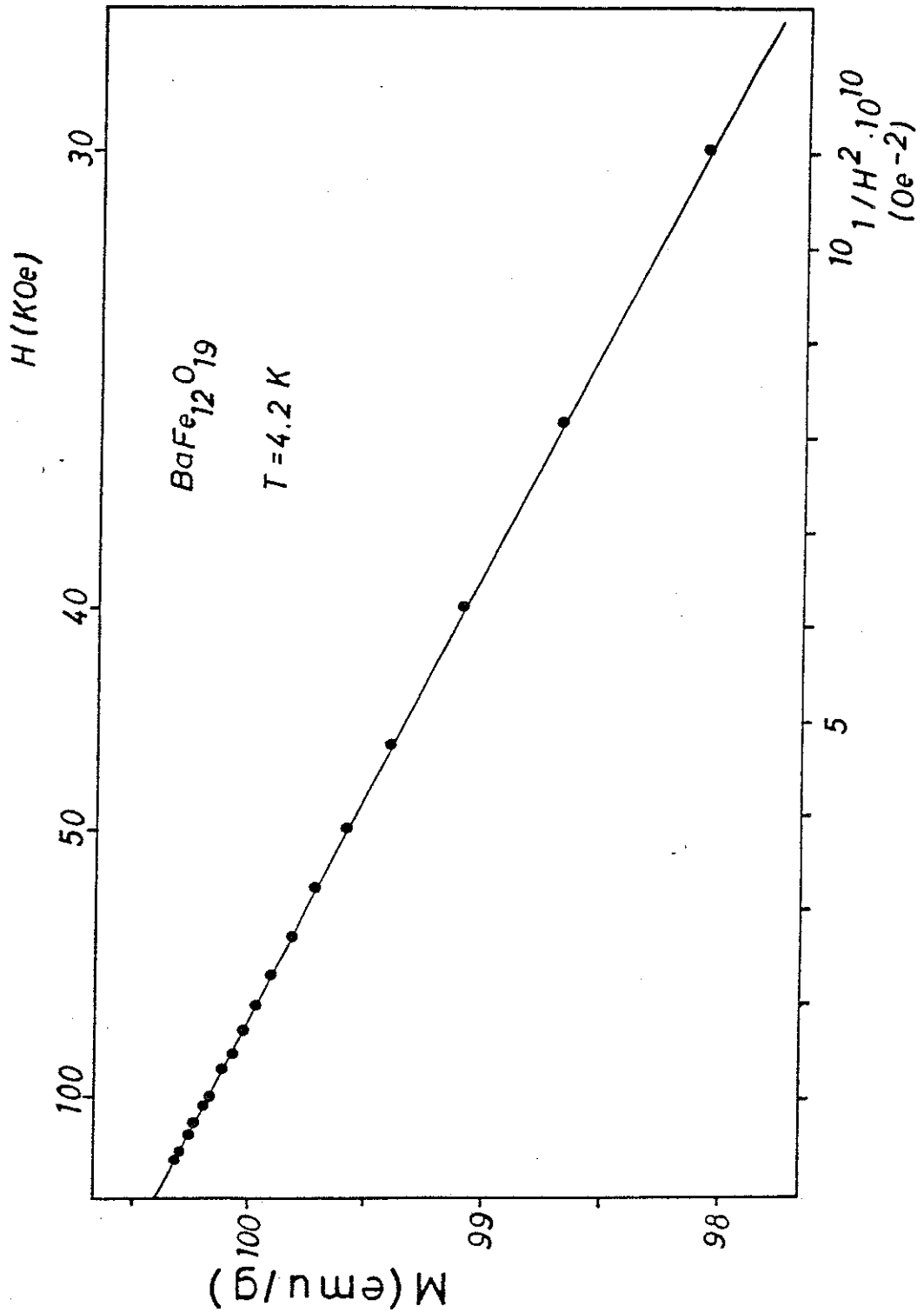


Fig. 2 .- Representació gràfica de la magnetització en funció de $1/H^2$, per $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, a la temperatura de 4.2 K.

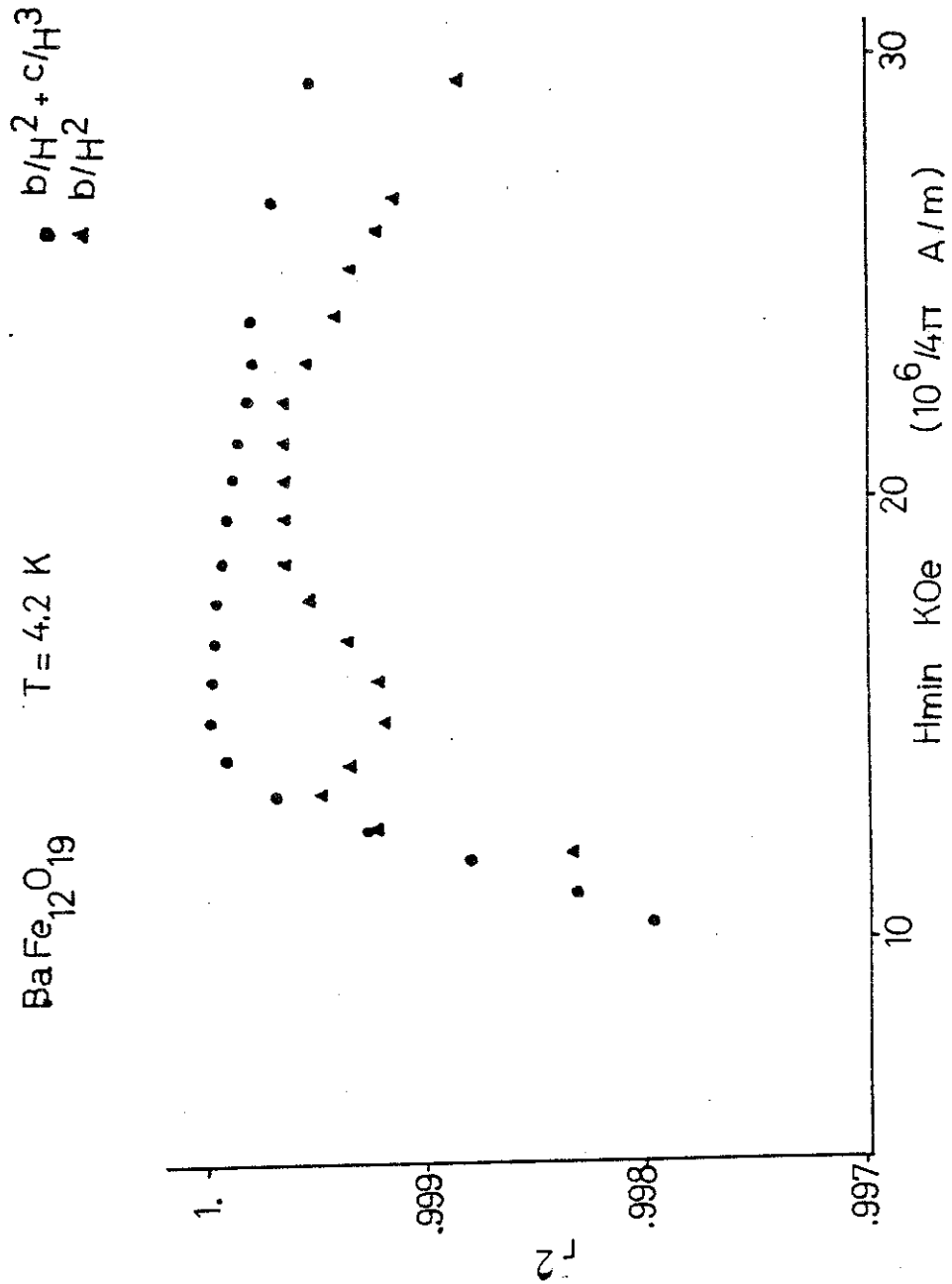


Fig. 3 .- Valors del coeficient de regressió r^2 ,
em funció del camp mínim H_{\min} , pels afinaments de
les mesures de magnetització realitzades en el La-
boratori de Magnetisme del CNRS de Grenoble.

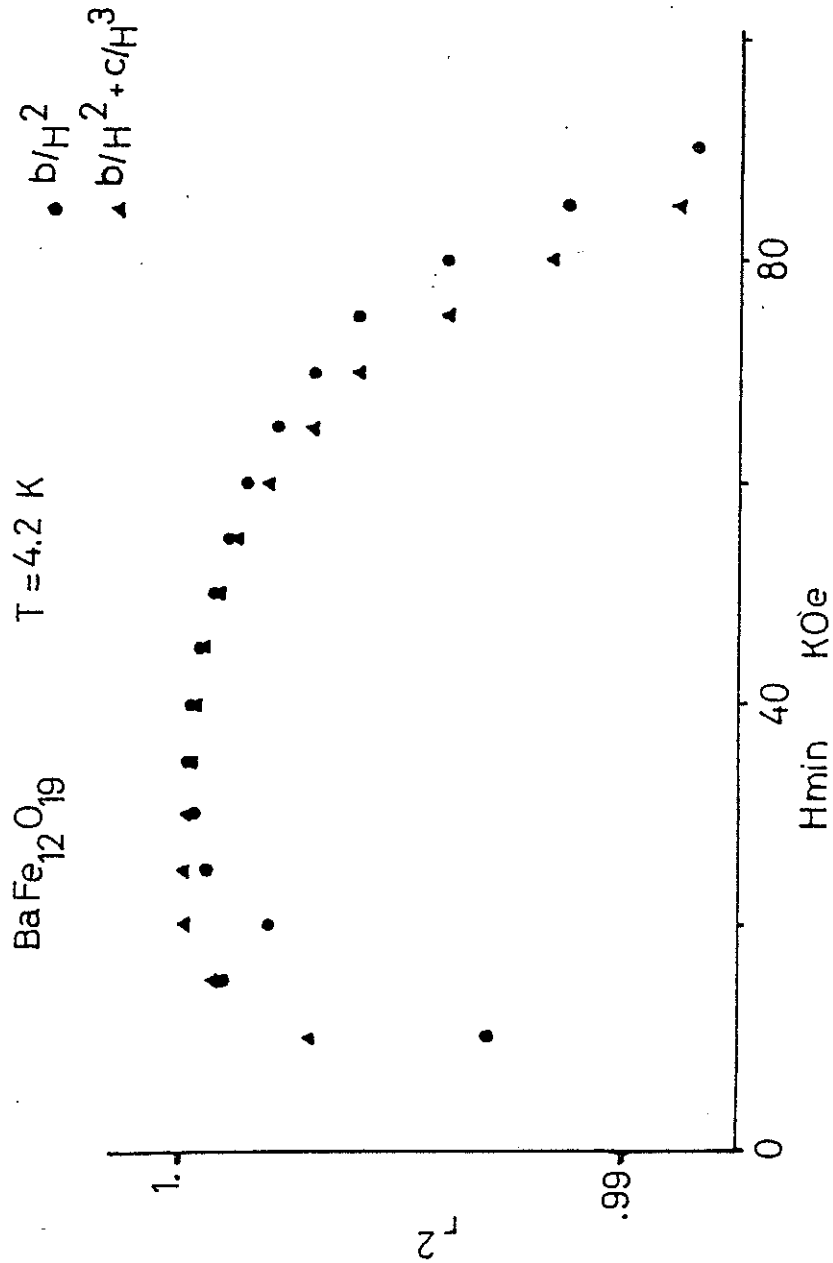


Fig. 4 .- Valors del coeficient de regressió r^2 , en funció del camp mínim, H_{mim} , pels afinaments de les mesures de magnetització realitzades en el Servei dels camps intensos de Grenoble. (SNCI)

d) El coeficient de $1/H^3$ no dóna normalment valors acceptables per H_a (a $BaFe_{12}O_{19}$ tenim que $k_2 \ll k_1$, (13)). Només en una zona de camp mínim molt proper de H_a aquest terme porta a una assignació correcta, i concordant amb la del coeficient en $1/H^2$. En concret, per $H_{min} = 17$ KOe, amb les mesures del Laboratori de Magnetisme, hem obtingut $H_a = 16.5$ KOe tant a partir del coeficient en $1/H^2$ com del $1/H^3$.

e) Quan fem servir el coeficient en $1/H^2$ sols, l'afinament és menys bo localment just a H_a . Això evidentment és a causa de la contribució del terme en $1/H^3$, que es fa relativament més important prop de H_a .

f) Com a resultat dels anteriors, el procés que creiem més apropiat a seguir quan no es disposa d'informació suplementària suficient, és el de realitzar en primer lloc un afinament amb només termes en $1/H^2$ (i susceptibilitat si hi ha evidència a favor), i representar gràficament el valor del coeficient r^2 en funció

del camp mínim utilitzat per l'afinament. A la zona en que el coeficient r^2 és més elevat, el resultat obtingut és una indicació força aproximada, que pot ser utilitzada per afinaments posteriors, amb més termes, o bé correlacionant exteriorment els valors dels coeficients entre sí.

Una avaluació semblant pot realitzar-se observant els valors afinats del camp d'anisotropia en funció del camp mínim: Allí on el camp mínim és ja notablement superior que H_a , i l'afinament amb només terme en $1/H^2$ té sentit, els valors que s'obtenen per H_a són independents de H_{\min} (sempre que el límit superior de camp sigui suficientment elevat, doncs cal observar que quan la zona afinada és massa petita, l'afinament perd qualitat i sentit).

Hem realitzat també altres anàlisis, en el sentit de comprovar que la llei d'aproximació a la saturació que utilitzem és, en cada cas, l'indicada.

En especial, hem realitzat representacions gràfiques de $M - X H$ en funció de l'inversa del camp al quadrat, per comprovar que, un cop descomtat l'efecte de la susceptibilitat, l'anisotropia és qui dona la contribució més important.

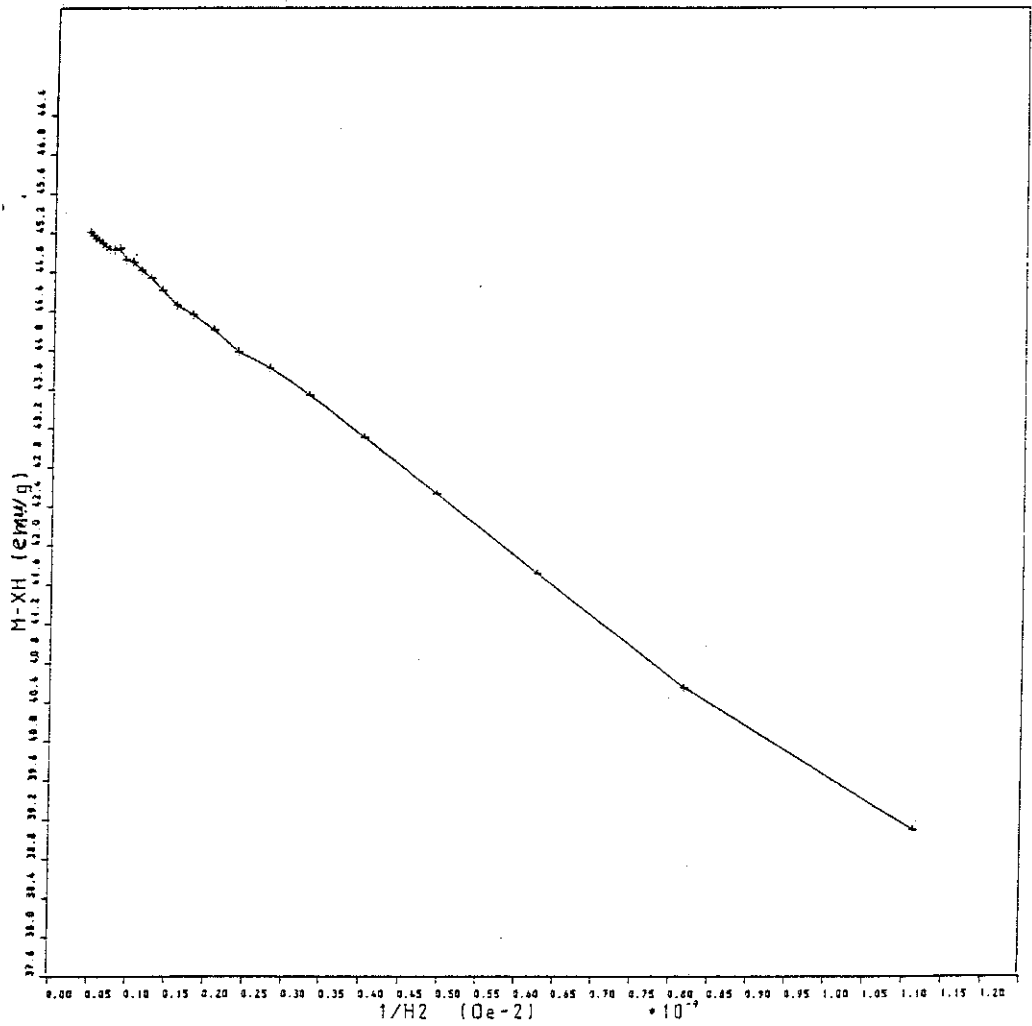


Fig. 5 .- Representació de la magnetització menys la contribució de la susceptibilitat en funció de $1/H^2$, per $\text{SrFe}_8\text{Cr}_4\text{O}_{19}$, a la temperatura de 4.2 K. La línia és només el resultat d'unir cada punt amb el següent.

A2.5.- Conclusions

Hem realitzat anàlisis, amb la llei d'aproximació a la saturació, per diverses corbes de magnetització de ferrites hexagonals.

Del total de termes possibles dins de l'aproximació a la saturació, per les nostres ferrites els dominants són l'anisotropia, en especial el terme en $1/H^2$, i la susceptibilitat.

Quan la precisió de les mesures és gran, i es coneix precisament el tipus de llei a aplicar, és possible extreure més informació, com hem fet per $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$: dels valors dels termes en $1/H^2$ i $1/H^3$, s'en segueix que $k_2 \ll k_1$.

Els valors del camp d'anisotropia deduïts amb ajuda de la llei d'aproximació a la saturació, fins i tot en la seva versió més simple, són normalment concordants amb els obtinguts per altres mètodes, com puguim ser la detecció del punt singular (SPD), o estudis amb monocristalls. En tot cas, diferències detectades en l'estudi de la serie $8\text{aFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ han estat imputades sigui al fet de que k_2 no sigui menyspreable, sigui a una variació de l'anisotropia amb el camp aplicat (14).

Cal remarcar que, si la pols utilitzada per enregistrar les corbes presentés una orientació preferencial, el mètode deixaria de ser operatiu. Per tant, és necessari assegurar-se bé de que això no té lloc, per exemple comprovant que el camp d'anisotropia trobat per una mostra coincideix amb l'obtingut per altres mètodes, a una temperatura donada.

Finalment, com a resultat dels nostres anàlisis, suggerim un procediment general a seguir: Realitzar en

primer lloc un afinament amb una llei el més sencilla possible, observar els valors del coeficient r^2 de la regressió, i allí on és màxim, podem prendre els valors obtinguts per l'afinament com a fita per posteriors afinaments.

A2.6.- Referències

- (1) H. Zijlstra "Experimental methods in magnetism"
North-Holland (1967) (cap. 5)
- (2) T. Holstein, H. Primakoff
Phys. Rev. 58, 1098 (1940)
- (3) L. Néel
J. Physique et Le Radium 9, 184 (1948)
- (4) R. Grössinger
Phys. Stat. Sol. (a) 66, 665 (1981)
- (5) N. Akulov
Z. Phys. 67, 794 (1931)

R. Gans
Ann. Phys. (Leipzig) 15, 28 (1932)
- (6) R. Pauthenet
C.R.A.S. (Sceànce 16 Fev. 59) 943 (1959)

- (7) W. Pauli
Z. Physik: 41, 81 (1927)
- (8) R. Pauthemet
J. Appl. Phys. 53, 8187 (1982)
- (9) A. Herpin "Theorie du magnetisme"
Ed. P.U.F. (1968)
- (10) R. Grössinger
J. Mag. Mag. Mat. 28, 137 (1982)
- (11) P. R. Bevington "Data reduction and error
analysis for the physical sciences", ed.
Mc. Graw Hill (1969)
- (12) X. Obradors Tesi doctoral U. Barcelona (1982)

- (13) HBG Casimir, J. Smit, V. Enz, JF Fast, HPS Wijn,
EW Gorter, AJW Duyvesteyn, JD Fast, JJ de Jongh
J. de Physique et le Radium 20, 360 (1959)
- (14) X. Obradors, A. Isalgué, M. Pernet, A. Collomb,
J. Tejada, JC Joubert. Per aparèixer a J. Mag.
Mag. Mat.
- (15) M.I. Darby, E.D. Isaac
IEEE TRans. Mag. Mag-10, 259 (1974)
- (16) C. Rudowicz
J. Mag. Mag. Mat. 30, 285 (1983)
- (17) G. Aubert, Y. Ayant, E. Belonizky, R. Casalegno
Phys. Rev. B 14, 5314 (1976)
- (18) R. Pauthenet, G. Rimet
Comp. Rend. 249, 1875 (1959)
- (19) J. P. Rebouillat
Tesis Grenoble 1972

(20) L. Jahn, HG Müller

Phys. Stat. Sol. 35, 723

(21) RR. Birss, GJ. Keeler

Phys. Stat. Sol. (b) 64, 357 (1974)