

UNIVERSITAT DE BARCELONA

FACULTAT DE FISICA

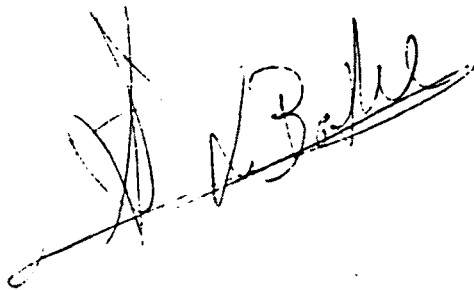
ESTUDIS DE FERRITES HEXAGONALS DOPADES AMB Co^{2+}

I OXIDS DE Ni TIPUS La_2NiO_4

Memòria presentada per en Xavier
Batlle i Gelabert per obtenir el
grau de Doctor en Física.

Barcelona, Juliol de 1990.

Doctorand: Xavier Batlle i Gelabert

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'X. Batlle i Gelabert', written over a long horizontal line.

Director de la Tesi Doctoral: Xavier Obradors i Berenger

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Xavier Obradors i Berenger', written over a long horizontal line.

Aquesta Tesi Doctoral ha estat realitzada en el Departament de Física Fonamental de la Facultat de Física de la Universitat de Barcelona, sota la direcció del Dr. Xavier Obradors i Berenguer.

En primer lloc, vull agrair al Dr. Xavier Obradors, la seva ajuda i l'encoratjament constant en tot moment, així com les nombroses discussions i suggerències que han donat lloc al treball que vaig a presentar.

Vull donar les gràcies també al Dr. Javier Tejada, director del Laboratori de Magnetisme i Espectroscòpia Mössbauer, pel seu acolliment i per la seva constant cooperació.

Tanmateix, als Drs. Josep Foncuberta i Amílcar Labarta, del Dpt. de Física Fonamental, els hi agraeixo profundament els seus consells i l'excel·lent predisposició en tot moment. A tota la resta de companys del laboratori, els hi dedico una forta abraçada.

M'agradaria donar les gràcies especialment a la Dra. Marita Vallet i al Dr. José González-Calvet, així com a tot el grup del Departamento de Química Inorgànica de la Universidad Complutense de Madrid que ells dirigeixen, per la síntesi de les mostres utilitzades, sense les quals el present estudi mai s'hauria realitzat.

Als Drs. Juan Rodríguez-Carvajal, de l'Institut Laue-Langevin de Grenoble, i Michel Pernet, del Laboratoire de Cristallographie del CNRS de Grenoble, he d'agrair l'ajuda i el tracte rebut durant les freqüents estades a Grenoble. A aquesta ciutat li dedico un record per la seva profunda bellesa. A en José Luis García-Muñoz, Josep Bassas i Marisa Medarde, els hi agraeixo

les estones que hem passat junts a Grenoble.

A la meva companya, als meus pares i als meus amics, els hi agraeixo de tot cor el seu encoratjament i la seva comprensió. Entre tots han fet possible aquest treball. A Noemi Picas he d'agraïr l'esforç realitzat en els darrers dies.

Finalment, vull donar les gràcies a tots els membres del tribunal per l'honor que m'han concedit.

'Frannnnnk ????????????

Verdad que aún piiiilito ????????

Betty Boop

A Betty Boop,

a Noemi.

INDEX

pàgina

PART A: FERRITES HEXAGONALS DOPADES AMB Co^{2+}

<u>CAPITOL I: INTRODUCCIO</u>	1
1. L'enregistrament magnètic	1
2. L'enregistrament magnètic perpendicular: les ferrites hexagonals	2
3. Propietats de les ferrites hexagonals tipus M	10
3.1 Estructura cristal·logràfica	10
3.2 Estructura magnètica	13
3.3 Anisotropia magnetocristal·lina	16
4. Referències	19

CAPITOL II: CARACTERITZACIO ESTRUCTURAL I MAGNETICA D'ALGUNES

<u>FERRITES HEXAGONALS DE BARI TIPUS M DOPADES AMB Co^{2+}</u>	22
1. Introducció	23
2. Resultats experimentals: Propietats intrínseques	24
2.1 Sèrie de dopatge Co-Ti	24
A. Síntesi	24
B. Caracterització estructural	25
B.1 Introducció	25
B.2 Resultats experimentals	27
B.3 Distribució catiónica	34
B.4 Cristal·loquímica	44

C. Estructura i propietats magnètiques	
intrínseques.	61
C.1 Estructura magnètica	61
C.2 Propietats magnètiques intrínseques	67
D. Conclusions	77
2.2 Sèrie de dopatge Co-Sn	81
A. Síntesi i tamany de partícula	81
B. Caracterització estructural	84
B.1 Resultats experimentals	84
B.2 Distribució catiónica	96
B.3 Cristal·loquímica	105
C. Propietats magnètiques intrínseques	119
D. Conclusions	124
3. Comparació de les sèries de dopatge Co-Sn i Co-Ti	127
3.1 Propietats magnètiques intrínseques	127
3.2 Propietats magnètiques extrínseques	137
A. Introducció	137
B. Síntesi	137
C. Resultats experimentals	138
4. Referències	150

PART B: OXIDS DE Ni TIPUS La_2NiO_4

<u>CAPITOL I: INTRODUCCIO</u>	155
1. Magnetisme i superconductivitat d'alta temperatura	155
2. Oxids de Ni tipus La_2NiO_4	162

2.1 Introducció	162
2.2 Síntesi. Tècniques experimentals	164
CAPITOL II: COMPOSTOS ESTEQUIOMETRICS Re_2NiO_4 (Re = La, Nd)	
<hr/>	
1. Introducció	167
a) La_2NiO_4 vs La_2CuO_4	167
b) Nd_2NiO_4 vs Nd_2CuO_4	188
2. Resultats experimentals. Discussió	195
a) La_2NiO_4 vs La_2CuO_4	195
b) Nd_2NiO_4 vs Nd_2CuO_4	205
CAPITOL III: FORATS EN ELS OXIDS TIPUS Re_2NiO_4	233
<hr/>	
1. Introducció	234
2. Resultats experimentals. Discussió	249
<u>REFERENCIES</u>	268
<u>CONCLUSIONS</u>	276

PART A: FERRITES HEXAGONALS DOPADES AMB Co^{2+}

CAPITOL I: INTRODUCCIO

CAPITOL II: CARACTERITZACIO ESTRUCTURAL I MAGNETICA D'ALGUNES

FERRITES HEXAGONALS DE BARI TIPUS M DOPADES AMB Co^{2+}

CAPITOL I: INTRODUCCIO

CAPITOL I: INTRODUCCIO

1. L' ENREGISTRAMENT MAGNETIC

Les ferrites o òxids ferromagnètics (espinel·les, granats, perovskites i hexaferrites) són una família de materials especialment importants, tant des del punt de vista tecnològic, per la quantitat d'aplicacions que presenten (memòries magnètiques, imants permanents, dispositius d'alta/baixa freqüència, etc), com des del punt de vista de recerca fonamental, per l'àmplia gamma de comportaments que s'hi observen.

Des del punt de vista estrictament tecnològic, el mercat dels materials magnètics utilitzats per a l'enregistrament d'informació presenta una alça continuada, degut, bàsicament, a la flexibilitat d'utilització i a la facilitat de producció a gran escala /1/. Tanmateix, el progrés de la microelectrònica ha permès d'augmentar, ràpidament, el volum d'informació a tractar i la velocitat de càlcul, de manera que la necessitat, d'una banda, d'augmentar la capacitat d'emmagatzemar (degut a la digitalització de la informació) i, d'altra banda, de reduir el temps d'accés, són els criteris tecnològics que estimulen la recerca en el camp de les memòries magnètiques.

En aquest sentit, aquests dos criteris poden enfocar-se des de tres vessants diferents: micropartícules magnètiques, capes primes i capes primes de lectura magneto-òptica /2/.

Les principals característiques que demanem als materials utilitzats per a l'enregistrament magnètic són les següents /2/:

- 1) estabilitat química, tèrmica i magnètica.

2) temperatura de Curie T_c de l'ordre de 50°C per sobre de la temperatura ambient.

3) alta magnetització de saturació i bona relació magnetització remanent/magnetització de saturació.

4) camps coercitius tecnològicament assolibles pels capçals de lectura/escriptura. En la pràctica, aquest valor ha d'oscil.lar entre 250 i 1500 Oe.

5) tamany promig de partícula dins l'interval on aquestes es comporten com a monodomini magnètic.

6) distribució de tamany el més homogènea possible per tal d'obtenir una distribució de camps coercitius estreta, i, conseqüèntment, efectes de desimantació poc importants.

7) bona homogeneïtat, morfologia i alta densitat de partícules per unitat de volum.

En la Taula I-1 recollim les característiques que presentem els materials més extensament utilitzats /2/

2. L'ENREGISTRAMENT MAGNETIC PERPENDICULAR: LES FERRITES HEXAGONALS

En l'opció de les micropartícules el dispositiu d'enregistrament és ben senzill /3/: dispersem un conjunt de partícules monodomini ferro o ferrimagnètiques sobre un suport no magnètic, de manera que disposem sobre la capa magnètica un petit electroimant: el capçal de lectura/escriptura. Aquest capçal està format, essencialment, per un nucli toroïdal constituït per un material d'alta permeabilitat, al voltant del qual enrotllem un fil elèctric (bobinatge). (Fig. I-1)

Per enregistrar, situem el capçal prop de la capa magnètica i fem passar un corrent elèctric pel bobinatge, la qual

Property	Particle	γ -Fe ₂ O ₃	Co-Fe ₂ O ₃	CrO ₂	Ba _{0.6} Fe ₂ O ₃ + Co, Ti	Fe	Fe ₃ N
saturation magnetization, emu/g		73-74	73-74.3	70-80	45-70	150-190	110-130
$\frac{\sigma_r}{\sigma_g}$		0.5	0.5-0.8	0.5	0.6-0.7	3.23-0.32	0.47-0.33
Curie Temperature, T _c , °C		[590]	[590]	115-126	320	768	490
magnetocrystalline anisotropy constant, K ₁ , ergs/cc		-4.64 × 10 ⁴	-8 × 10 ⁴ × 100 = 10 ⁴	-2.5 × 10 ⁵	-3.3 × 10 ⁴	4.4 × 10 ⁵	
saturation magnetostriction λ_g		-5 × 10 ⁻⁴	-5 × 10 ⁻⁴ - 10 × 10 ⁻⁶	-1 × 10 ⁻⁶		-4 × 10 ⁻⁶	
coercivity, H _c , Oe		250-350	550-750	450-470	320-1070	375-1650	640-1100
switching field distribution, $\frac{\Delta H}{H_c}$		0.28-0.81	0.30-0.6	0.35-0.6	0.10-0.6	0.8-0.75	0.5-0.7
temperature coeff. of coercivity, $\frac{\Delta H_c}{H_c}/^{\circ}\text{C}$ (20-70°C)		-1 × 10 ⁻³	temp. dep. -2.4 × 10 ⁻³ dep. -10 × 10 ⁻³	-5 × 10 ⁻³	-3.1 × 10 ⁻³	-0.6 × 10 ⁻³	-6.7 × 10 ⁻³
specific surface area (BET), m ² /g		20-40	20-40	25-37	19-31	28	25-40
density, ρ , g/cc		4.60	4.80	4.80-4.85	5.28	5.0	5.8
crystal structure		cubic eg = 25 Å, m3m	cubic	trigonal a = 4.218 Å c = 2.9102 Å	hexagonal a = 3.2 Å c = 5.88 Å	b.c.c. a = 2.861 Å	i.c.c. a = 3.785 Å
ferro- or ferrimagnetic		ferri	ferri	ferri	ferri	ferri	ferri
particle size, μm		needles l = 0.3 d = 0.06	needles, equl. ss. l = 0.3, l = 0.2 d = 0.06	needles l = 0.3 d = 0.05	hex. platelets dia = 0.08-0.1 mch = 0.01-0.025	needles l = 0.2 dia = 0.06	l = 0.5 dia = 0.07

TAULA I-1: Característiques principals de les partícules utilitzades per a l'enregistrament.

cosa indueix un camp magnètic en el nucli, camp que imanta localment la capa magnètica. Per a la lectura d'informació, detectem el sentit del corrent elèctric que produeix en el bobinatge el flux magnètic associat a una zona imantada.

D'altra banda, l'enregistrament pot ser de dos tipus:

1) enregistrament longitudinal /4/: l'eix de fàcil magnetització de les partícules se situa en el pla determinat per la capa magnètica. En aquesta modalitat, la possibilitat d'augmentar la densitat d'enregistrament és reduïda, puix que en disminuir les dimensions de la zona on totes les partícules tenen el vector magnetització paral·lel (bit), augmentem la tendència a la desimantació com a conseqüència de la interacció entre aquest dominis (desimantació bit a bit). Els materials actualment utilitzats per aquest tipus d'enregistrament són, principalment, l'òxid de ferro fase γ (estructura espinel·la), l'òxid de ferro fase γ dopat amb cobalt, el ferro metàl·lic i l'òxid de crom (estructura rútil).

2) enregistrament perpendicular /4/: l'eix de fàcil magnetització de les partícules se situa perpendicular al pla determinat per la capa magnètica, amb la qual cosa hom permet d'augmentar la densitat d'informació sense augmentar el risc de desimantació bit a bit.

D'entre els materials adients per a l'enregistrament perpendicular, el millor candidat és la ferrita hexagonal de bari tipus $M \text{BaFe}_{12} \text{O}_{19}$ /5/. Els avantatges que presenta són els següents:

1) les partícules tenen morfologia plaquetar, és a dir, formen prismes hexagonals (Fig. I-2), de manera que l'eix c de

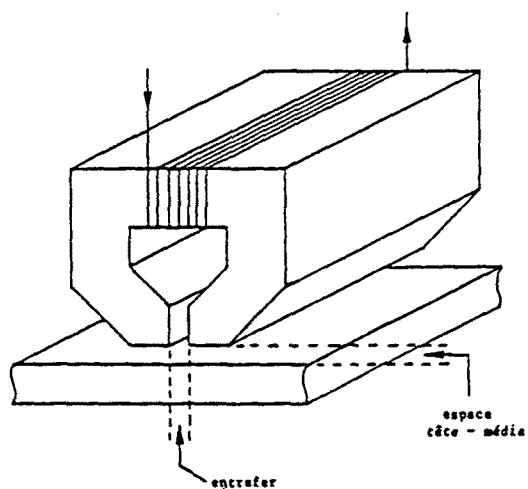


Figura I-1: Sistema clàssic d'enregistrament magnètic.

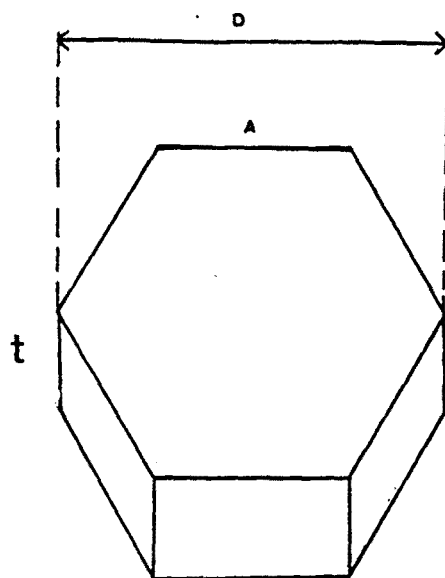


Figura I-2: Morfologia plaquetar de les partícules de BaFe₁₂O₁₉

la cel.la unitat (cel.la hexagonal) és perpendicular a la cara hexagonal del prisma. Alhora, s'observa una forta anisotropia magnetocristal.lina uniaxial paral.lela a aquest eix, amb la qual cosa la direcció de fàcil magnetització és perpendicular al pla de la plaqueta.

2) les plaquetes es disposen fàcilment en el pla del suport (molt més facilment que les partícules aciculars), de tal manera que l'eix de fàcil magnetització és perpendicular a aquest pla.

3) la morfologia, homogeneïtat i el tamany cristal.lí són controlables si emprem un mètode de síntesi adient.

Malauradament, però, presenta dos desavantatges importants:

1) la magnetització de saturació no és excessivament elevada (68 emu/g a 300 K) /6/

2) el camp coercitiu (5000-6000 Oe a 4.2 K /6/) no és assolible pels capçals de lectura/escriptura. Aleshores, cal dopar la fase pura $BaFe_{12}O_{19}$ amb algun element que redueixi aquest valor.

En aquest sentit, la ferrita hexagonal $BaFe_{12}O_{19}$, serà un bon candidat per a l'enregistrament perpendicular si, en dopar, i) assolim un mètode de síntesi que ens permeti de controlar la morfologia, el tamany cristal.lí i la distribució de talles i ii) aconseguim reduir el camp coercitiu, minimitzant la reducció conseqüent de la magnetització de saturació.

Sobre aquests dos fets, podem dir:

1) pel que fa al mètode de síntesi: en general, els òxids dels metalls complexos es preparen mitjançant el mètode ceràmic /7/. Aquest mètode consisteix en la calcinació d'una

barreja estequiomètrica dels òxids o sals components, de manera que, per tal que es doni la reacció, cal realitzar un tractament tèrmic a elevades temperatures, ja que les distàncies de difusió entre les espècies reaccionants són molt grans (a l'entorn de 10^5 Å). Aquest mètode és el clàssicament emprat per produir partícules de ferrita hexagonal de bari adients per a ser utilitzades com a imants permanents, atès que la temperatura de síntesi és força alta ($\approx 1200^\circ$ C), i, conseqüentment, el camp coercitiu i la magnetització de saturació són grans. Per la seva pròpia natura no és útil per a la síntesi de fases a baixes temperatures, amb la qual cosa el tamany de partícula i la distribució de tamany no són controlables. Per tant, el mètode ceràmic no és un mètode adequat per a la síntesi de partícules per a memòries magnètiques. En els darrers anys s'han desenvolupat tota una sèrie de mètodes alternatius per a la síntesi de sòlids i, d'entre tots ells, (copecipritació /8/, síntesi hidrotermal /9/, cristallització de vidres /10/, etc) l'anomenat dels precursors organometàl·lics /11/ (o, també, de 'solidificació de solucions líquides') es presenta com un bon candidat per a la síntesi de partícules fines d'hexaferrita. Aquesta tècnica consisteix en la formació de complexos metàl·lics a partir de solucions concentrades d'àcids orgànics i sals o òxids dels cations metàl·lics. En tractar-se d'una síntesi en dissolució (en el seu primer estadi), la barreja dels components es dona a escala atòmica, amb la qual cosa la temperatura de síntesi és relativament baixa ($\approx 700^\circ$ C). Com a resultat d'això, és possible controlar el tamany, l'homogeneïtat i la morfologia de les partícules.

2) pel que fa a la reducció de l'anisotropia:

diversos intents han estat realitzats en aquest sentit a partir de dopatges amb cations trivalents (dopatges monocatiònics), per exemple, amb cations Mn^{3+} /12/, malgrat que no s'assoleix una disminució significativa de l'anisotropia. Fins el moment, l'aspirant més idoni sembla ser el catió Co^{2+} , malgrat que, darrerament, Turilli et al. /13/ han proposat el catió Ni^{2+} com a alternativa al primer. L'anisotropia local del catió Co^{2+} ha estat objecte de diversos estudis, tant teòrics /14,15/ com experimentals /16,17/. En les ferrites hexagonals s'observa que, quan aquest catió es localitza en un entorn de coordinació octaèdrica, comporta i) una forta contribució negativa a la primera constant d'anisotropia (contribució planar) i ii) una contribució no menyspreable a les constants d'anisotropia d'ordre superior.

Si assumim que aquestes contribucions poden tractar-se en el marc de l'anisotropia dels ions /6,18/, aquest comportament és conseqüència de la degeneració, fins i tot en un camp cristal·lí trigonal, de l'estat fonamental del catió Co^{2+} (4F) /14/ (Fig. I-3). En aquest sentit, els metalls de transició que presenten una degeneració orbital de l'estat fonamental, contribueixen fortament a l'anisotropia, via l'acoblament spin-òrbita. Experimentalment s'observa que, per exemple, en la ferrita hexagonal fase Y $BaZn_{2-2x}Co_xFe_{12}O_{22}$ /16/, l'anisotropia planar de la fase pura esdevé cònica en dopar amb cations Co^{2+} . D'altra banda, en la fase M $BaFe_{12}O_{19}$, aquest catió indueix una contribució negativa a la primera constant d'anisotropia /17/

Aquesta modificació de l'anisotropia es comunica a les subxarxes veïnes de cations Fe^{3+} mitjançant les interaccions de superbescanvi, de manera que si isolem els cations Co^{2+} /15/,

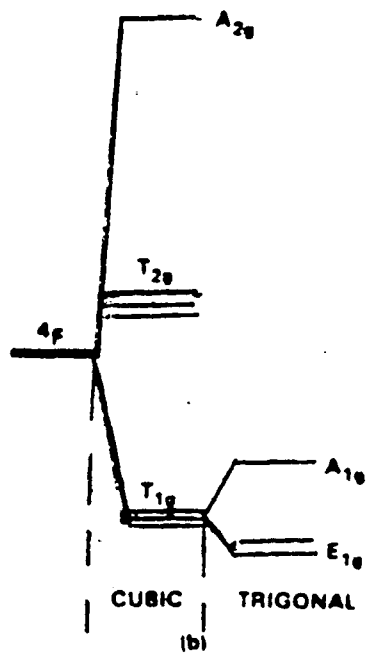


Figura I-3: Trencament de la degeneració de l'estat fonamental $4F$ dels cations Co^{2+} a conseqüència del camp cristal·lí.

l'efecte s'apantalla i aquest catió resta paramagnètic, interaccionant amb les subxarxes de ferro via, únicament, el camp dipolar.

En aquest sentit, els dopatges normalment utilitzats són bicatiònics. A fi de mantenir la neutralitat elèctrica, cal acompanyar el catió Co^{2+} amb algun catió tetravalent, típicament Sn^{4+} , Ti^{4+} , Mn^{4+} . Cal esbrinar, doncs com es modifiquen, en dopar, les propietats físiques de les ferrites hexagonals.

3. PROPIETATS DE LES FERRITES HEXAGONALS TIPUS M

3.1. ESTRUCTURA CRISTAL·LOGRÀFICA

Les ferrites hexagonals formen una extensa família d'òxids ferrimagnètics d'estructura hexagonal o romboèdrica /6,7/. La seva estructura cristal·logràfica pot descriure's mitjançant la superposició d'empilaments compactes (cúbics o hexagonals) de capes d'anions O^{2-} , alguns dels quals han estat substituïts per cations de tamany comparable (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , etc), de manera que certes posicions intersticials (de coordinació tetraèdrica o octaèdrica) d'aquesta carcassa estructural es troben ocupades per cations metàl·lics de la sèrie dels metalls de transició, amb radi iònic comparativament més petit. D'entre totes les estructures de les hexaferrites, podem destacar les fases M, R, W, Y, Z i U. (Fig. I-4)

La més coneguda d'aquestes estructures és la ferrita hexagonal fase M tipus $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (Ba-M) /6,7,19,20/, l'estructura de la qual es descriu, simbòlicament, RSR^*S^* , on R és un bloc estructural format per dues capes O_4 i una capa BaO_3 interior a les

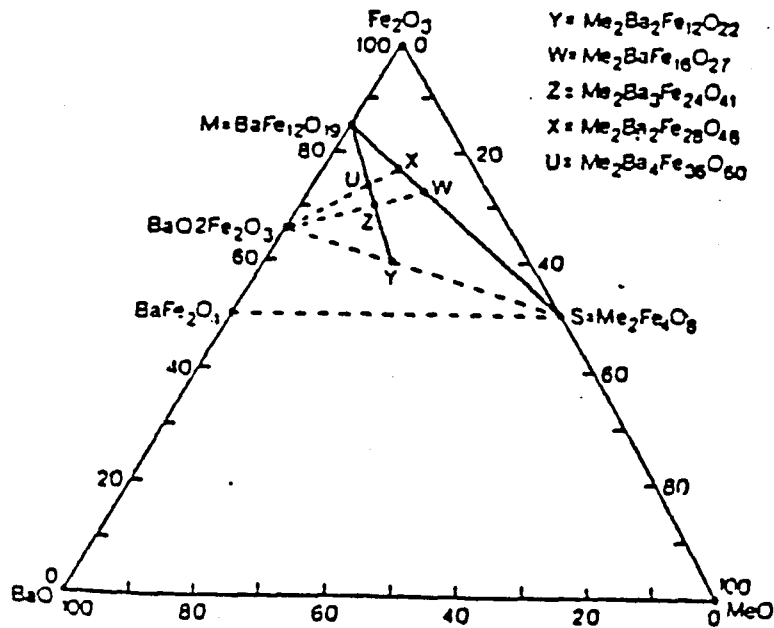


Fig. I-4: Diagrama de fases de les ferrites hexagonals de Ba. Me designa un metall de transició divalent (Zn, Co, Ni, Cu, Mg ...)

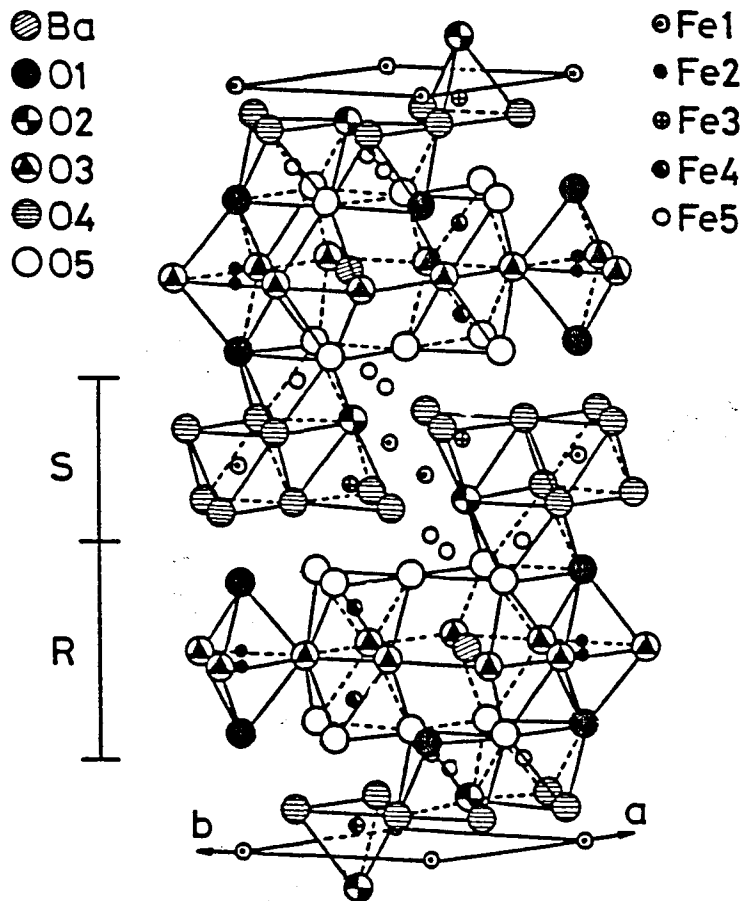


Figura I-5: Estructura cristallogrfica de la ferrita hexagonal
tipus M BaFe₁₂O₁₉.

anteriors, bloc de composició $(\text{Ba}^{2+}\text{Fe}^{3+}_6\text{O}_{11})^{2-}$, i S està format per dues capes O_4 amb composició $(\text{Fe}^{3+}_6\text{O}_8)^{2+}$. Aquest bloc S és un element de l'estructura espinel·la vist al llarg de l'eix $[111]$ de la xarxa cúbica convencional. El símbol * indica que el bloc precedent gira 180° al voltant de l'eix hexagonal c. L'estructura pot entendre's com un empilament hexagonal compacte perpendicular a la direcció $[001]$, de manera que per cada quatre capes O_4 es disposa una capa BaO_3 . (Fig. I-5). La cel·la unitat hexagonal té paràmetres de malla $a \approx 5.89 \text{ \AA}$ i $c \approx 23.2 \text{ \AA}$ i conté dues unitats de fórmula per cel·la unitat. Les partícules presenten morfologia de prisma hexagonal (morfologia plaquetar) (Fig. I-2).

L'estructura cristal·logràfica de la fase M es descriu en el grup d'espai $P6_3/mmc$. Els anions O^{2-} ocupen cinc posicions cristal·logràfiques i els cations Fe^{3+} n'ocupen d'altres cinc (tres posicions octaèdriques, una tetraèdrica i una posició bipiramidal. (Taula I-2). El catió Ba ocupa una posició de coordinació octaèdrica.

3.2 ESTRUCTURA MAGNETICA

L'hexaferrita de bari tipus M $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ presenta un ordenament ferrimagnètic per sota de $T_c = 723 \text{ K}$. L'estructura magnètica es colineal al llarg de l'eix hexagonal, de manera que els moments magnètics dels cations Fe^{3+} (^6S) es disposen paral·lels o antiparal·lels respecte l'esmentat eix. Aquest model fou proposat per Gorter /21/ (Taula I-2)

En aquest model, podem expressar la magnetització de saturació per fórmula unitat, en funció dels moments associats a cadascuna de les subxarxes, de la següent manera:

	POSICIO DE WYCKOFF	COORDINACIO	BLOC ESTRUC.	MULTIPLICITAT	SPIN
Fe1	2a	OCTAEDRICA	S	2	UP
Fe2	4e(1/2)	BIPIRAMIDAL	R	2	UP
Fe3	4f _{IV}	TETRAEDRICA	S	4	DOWN
Fe4	4f _{VI}	OCTAEDRICA	R	4	DOWN
Fe5	12k	OCTAEDRICA	R-S	12	UP

TAULA I-2: Resum de les posicions, coordinació, multiplicitat, bloc estructural i estat de spin, dels cations metàl·lics de la fase M.

$$M_S(T) = 6\sigma_{12k}(T) - 2\sigma_{4f_{IV}}(T) - 2\sigma_{4f_{VI}}(T) + \sigma_{4e(1/2)}(T) + \sigma_{2a}(T) \quad (1)$$

on $\sigma_i(T)$ representa la magnetització associada a cadascuna de les subxarxes en funció de la temperatura. Els coeficients multiplicadors són el nombre de cations que ocupen cadascuna de les posicions per fórmula unitat i el signe és el proposat en el model de Gorter. Per a $T = 0$ K, prenem $\sigma_i = 5 \mu_B$ per a totes les subxarxes ($L = 0$ i $S = 5/2$ per a l'estat fonamental 6S dels cations Fe^{3+}), amb la qual cosa $M_S = 20 \mu_B/f.u = 100.4$ emu/g, valor que correspon a la magnetització de saturació experimentalment mesurada /6,7/.

Les interaccions magnètiques entre cations Fe^{3+} en l'hexaferrita Ba-M poden descriure's en el marc del magnetisme d'aïllants: l'ordenament magnètic és causat, bàsicament, per les interaccions de superbescanvi a través d'anions O^{2-} . Totes les interaccions són antiferromagnètiques (aquest fet comporta una forta frustració en l'estructura magnètica), i tots els moments pertanyents a la mateixa subxarxa es disposen paral·lels entre ells. Aquesta disposició i la disposició relativa dels spins d'una subxarxa respecte a la resta es deriva de les regles qualitatives de Goodenough-Kayamori /22/ que resulten de la teoria del superbescanvi d'Anderson /23/. S'observa /24/ que les interaccions dominants són aquelles per a les quals l'angle de superbescanvi ($Fe^{3+} - O^{2-} - Fe^{3+}$) és proper a 180° , de manera que quan aquest angle és proper a 90° , les interaccions són negligibles.

Isalgú et al /24/ varen avaluar les integrals de bescavi importants. El més destacable és la forta competició d'interaccions

magnètiques existent en les posicions 12k, com a resultat que els cations d'aquesta subxarxa, interaccionen feblement entre ells ($J_{12k-12k} \approx -10$ K) i fortament amb la resta (i.e. $J_{12k-4f_{VI}} \approx -25$ K, $J_{12k-4f_{IV}} \approx -16$ K). En conseqüència, l'energia d'estabilització d'aquesta subxarxa (tots els valors es calculen en un model de camp molecular) és la més petita de totes (144 cm^{-1}), amb la qual cosa és la més sensible a variacions de les interaccions de bescanvi. La importància d'aquesta subxarxa prové del fet que actua com a nexa d'unió entre els blocs estructurals R i S.

En aquest sentit, la localització de defectes en les subxarxes $4f_{IV}$ i $4f_{VI}$ (i.e., disposant cations diamagnètics en dopar la fase pura) donen lloc a un trencament de la cadena d'interaccions de bescanvi que estableixen l'estructura magnètica, que és susceptible de distorsionar-se /25/ i aquest fet pot ser la base de l'estabilització de noves estructures magnètiques no colineals, observades en ferrites tipus M substituïdes /26/.

3.3. ANISOTROPIA MAGNETOCRISTAL.LINA

D'entre les propietats magnètiques de les ferrites hexagonals, una de les més importants és la forta anisotropia magnètica /6,7/, propietat que les diferencia d'espinel·les i granats.

Pel que fa a la fase M, l'anisotropia és uniaxial i l'eix de fàcil magnetització correspon a l'eix hexagonal de la cel.la unitat. Per a sistemes amb simetria uniaxial /6,7/, el camp d'anisotropia efectiu pot expressar-se

$$H_K' = H_K + H_D \quad (2)$$

on $H_K = 2 K_1/M_S$ és la contribució associada a l'anisotropia magnetocristal·lina (K_1 és la primera constant d'anisotropia) i $H_D = N M_S$ és el camp associat a l'anisotropia de forma (N és el coeficient desmagnetitzant). Per a l'hexaferrita de bari $BaFe_{12}O_{19}$, ambdues contribucions són de signe contrari degut a la morfologia plaquetar de les partícules. En aquest cas, $H_K = 15.5$ kOe, $K_1 = 4.6 \cdot 10^6$ erg/cm³ /7/ (ambdues magnituds a $T = 4.2$ K) i la reducció associada a l'anisotropia de forma pot ser, com a molt, del 30%. En qualsevol cas, aquest valor és molt inferior al camp intern que pateixen els cations Fe^{3+} , amb la qual cosa l'anisotropia no distorsiona l'estructura colineal dels moments magnètics, sinó que només els orienta en la direcció de fàcil magnetització.

Referent a l'origen microscòpic de l'anisotropia magnetocristal·lina en l'hexaferrita Ba-M, aquest ha estat un tema molt controvertit /27-30/. En general, l'anisotropia d'una substància és causada per tres efectes diferents, i) la interacció dipolar clàssica, ii) l'anisotropia dels ions i iii) l'anisotropia associada a la interacció de bescanvi entre ions. El segon factor és conseqüència de la interacció dels nivells electrònics amb el camp cristal·lí. Si en presència d'aquest camp cristal·lí, l'estat fonamental del catió metàl·lic és degenerat, el moment magnètic d'aquest catió resta lligat a la disposició dels eixos cristal·logràfics degut a l'acoblament spin-òrbita. En particular, els ions Fe^{3+} (6S), seran molt poc anisòtrops. Malgrat que en un principi hom pensà que l'anisotropia provenia de l'existència de posicions de coordinació bipiramidal ($4e(1/2)$) /27/, Isalgué et al. /31/ varen demostrar que la contribució més important és la dipolar

i que existeix una petita contribució planar associada a l'anisotropia dels ions.

4. REFERENCES

- /1/ Physics Today. Decembre 1984.
E.P. Wolthfarth, Phys. Stat. Sol (a) 91, 339(1985).
- /2/ S. Sikovak, Revue. Phys. Appl. 21, 623 (1986).
G. Bate, Proc. IEEE 74, 1513 (1986).
- /3/ R. White et al., 'Introduction to Magnetic Recording',
IEEE Press 1985.
- /4/ S. Iwrasaki, IEEE Trans on Magn. MAG-20, 654 (1984).
M. Suzuki, IEEE Trans. on Magn. MAG-20, 675 (1984).
- /5/ O. Kubo, T. Ido and H. Yokoyama, IEEE Trans. on Magn. MAG-18
1112 (1982).
T. Fujiwara, IEEE Trans. on Magn. MAG-23, 3125 (1987).
- /6/ J. Smit and H.P.J. Wijn, 'Ferrites', Philips Tech.
Library, Einhoven (1960).
- /7/ H. Koyima, 'Ferromagnetic Materials' vol. 3, E.P. Wolthfarth
Ed., North Holland (1982).
- /8/ W. Ross, J. Americ. Ceram. Soc. 63, 601 (1980).
- /9/ M. Kiyara, T. Yakada, N. Nagai and N. Horiishi, Ad. in Ceram.
15, 51 (1985).
- /10/ O. Kubo, T. Ido and H. Yokoyama, IEEE Trans. on Magn. MAG-18
1112 (1982).
- /11/ F. Licci and T. Besagni, IEEE Trans. on Magn. MAG-20, 1639
(1984).
M. Vallet, P. Rodriguez, X. Obradors, A. Isalgue, J. Rodriguez
and M. Pernet, J. de Phys. 46, C6-335 (1985).
- /12/ X. Obradors, A. Collomb, M. Pernet and J.C. Joubert, J. Magn.
Magn. Mat. 44, 118 (1984).

- A. Collomb, X. Obradors, A. Isalgue and D. Fruchart, *J. Magn. Magn. Mat.* 69, 317 (1987).
- /13/ G. Turilli, F. Licci, A. Paoluzi and T. Besagni, *IEEE Trans. on Magn.* 24, 2146 (1988).
- /14/ J.C. Slonczewski, *Phys. Rev.* 110 (1958) 1311; *J. Appl. Phys.* 32 253 (1961).
- /15/ G.F. Dionne, *J. Appl. Phys.* 64, 1323 (1988).
- /16/ F. Bolzoni and L. Pareti, *J. Magn. Magn. Mat.* 42, 44 (1984).
- /17/ F. Chou, X. Feng, J. Li and Y. Lin, *J. Appl. Phys.* 61, 3381 (1987).
- /18/ A. Herpin, 'Theorie du Magnetisme', ED. P.U.F. (1967).
- /19/ X. Obradors. Tesi Doctoral. Université Scientifique et Médicale de Grenoble (1983).
- /20/ X. Obradors, A. Collomb, M. Pernet, D. Samaras and J.C. Joubert, *J. Solid State Chem.* 56, 171 (1985).
- /21/ E.W. Gorter, *Proc IEEE* 104B, 225 (1957).
- /22/ P.W. Anderson, 'Magnetism' vol.1 Ed. G.T. Rao and H. Shull, Academic New York (1963).
J.B. Goodenough, 'Magnetism and the Chemical Bond' Ed. Wiley, New York (1966).
- /23/ H.A. Kramers, *Physica* 1, 182 (1934).
P.W. Anderson, *Phys. Rev.* 76, 350, 705 (1950).
- /24/ A. Isalgue, A. Labarta, J. Tejada and X. Obradors, *Appl. Phys.* A38, 3063 (1985).
- /25/ G. Albanese, G. Asti and P. Batti, *Nuevo Cimento* 54B, 339 (1968); 58B, 467 (1968); 58B, 480 (1968).
- /26/ X. Obradors, A. Isalgué, A. Collomb, M. Pernet, J. Rodríguez, J. Tejada and J.C. Joubert, *IEEE Trans. on Magn.* MAG-26, 1838

(1984).

R.A. Sadykov, O.P. Aleshko-Ozhevskii and N.A. Arten'em, Sov. Phys. Sol. Stat. 23, 1090 (1981).

/27/ H.B.G. Casimir, J. Smit, V. Enz, J.F. Fost, H.P.S. Wijn, E.W. Gorter, A.J.W. Duyvesteyn, J.D. Fast and J.J. De Jongh, J. de Phys. et le Rad. 20, 360 (1959).

/28/ N. Fuchikari, J. Phys. Soc. Japan 20, 760 (1965).

/29/ M.B. Callen, E. Callen, J. Phys. Chem. Solids 27, 1271 (1966).

/30/ G. Asti and S. Rinaldi, API Conf. Prod. (1976).

/31/ A. Isalgué. Tesi Doctoral. Universitat de Barcelona (1984).

A. Isalgué, X. Obradors and J. Tejada, J. de Phys. 46, C6-345 (1985).

CAPITOL II: CARACTERITZACIO ESTRUCTURAL I MAGNETICA D'ALGUNES

-FERRITES HEXAGONALS DE BARI TIPUS M DOPADES AMB Co^{2+}

CAPITOL II: CARACTERITZACIO ESTRUCTURAL I MAGNETICA D'ALGUNES

FERRITES HEXAGONALS DE BARI TIPUS M DOPADES AMB Co^{2+}

1. INTRODUCCIO

En aquest capítol, el nostre objectiu és esbrinar com i per qué es modifiquen:

- i) l'estructura cristal·logràfica
- ii) l'estructura magnètica
- iii) les propietats magnètiques intrínseques i extrínseques

de la ferrita hexagonal de bari tipus $\text{M BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, en dopar amb una parella de cations $\text{Co}^{2+}\text{-M}^{4+}$ ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Ti}$).

En aquest sentit, discutim aquestes propietats per a les mostres policristal·lines de dues sèries de dopatge:

i) la sèrie $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) que anomenarem sèrie Co-Ti.

ii) la sèrie $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Sn}_x\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 1.0$), que anomenarem sèrie Co-Sn.

De la comparació de les propietats d'aquestes dues sèries de dopatge, intentarem veure quina d'elles és la més adient per a l'enregistrament magnètic perpendicular. Tanmateix, malgrat que la sèrie de dopatge Co-Ti ha estat llargament estudiada, algunes de les seves propietats estructurals i magnètiques fonamentals resten encara indeterminades.

En aquest estudi hem utilitzat dos tipus de tècniques experimentals: la difracció de neutrons, per tal de caracteritzar les estructures cristal·logràfica i magnètica, i les mesures

termomagnètiques, per tal de determinar les propietats magnètiques intrínseques i extrínseques.

La mesura dels paràmetres magnètics intrínseques (aquells que no depenen del tamany de les partícules) ha estat realitzada per a partícules massives sintetitzades pel mètode ceràmic clàssic, alhora que els extrínseques (aquells que depenen dels efectes de superfície) han estat mesurats per a partícules fines sintetitzades pel mètode dels precursors organometàl·lics.

Hem organitzat aquest capítol de la següent manera: en el següent apartat, 2. RESULTATS EXPERIMENTALS: PROPIETATS INTRINSEQUES, exposem i discutim, per separat, les propietats intrínseques per a les sèries de dopatge Co-Ti i Co-Sn. En el darrer punt, 3. COMPARACIO DE LES SERIES Co-Ti i Co-Sn, comparem aquests resultats i, finalment, discutim les propietats extrínseques per a ambdues sèries.

2. RESULTATS EXPERIMENTALS: PROPIETATS INTRINSEQUES

2.1 SERIE DE DOPATGE Co-Ti

A. SINTESI

Les mostres de $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) que hem utilitzat en el present estudi han estat sintetitzades mitjançant el mètode ceràmic clàssic. Aquesta síntesi ha estat realitzada pel grup de M. Vallet i J. González-Calvet, del Dpto. de Química Inorgànica de la Unversidad Complutense de Madrid. El procés següent és el següent:

- es parteix d'una barreja de BaCO_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 i

CoO, d'estequiometria adient Ba:Fe:Co:Ti 1:(12-2x):x:x, on x és la quantitat nominal de dopatge. Disposem de quatre mostres amb valors de $x = 0.2, 0.5, 0.7$ i 1.0 .

- per a totes les mostres, es realitza el tractament tèrmic acumulatiu següent (Taula II-1):

T (°C)	t (hores)
1000	24
1100	104
1200	59

TAULA II-1: Tractament tèrmic acumulatiu usat per a la síntesi de les mostres de la sèrie Co-Ti.

B. CARACTERITZACIO ESTRUCTURAL

B.1. INTRODUCCIO

En aquesta caracterització estructural, el nostre objectiu principal, és determinar la distribució catiónica, és a dir, la proporció de cations Fe^{3+} , Co^{2+} i M^{4+} ($M = Sn, Ti$) en cadascuna de les cinc posicions cristal·logràfiques metàl·liques que existeixen en l'estructura de les ferrites hexagonals tipus M. En el cas de les sèries de dopatge Co-Sn i Co-Ti, la distribució catiónica no és determinable mitjançant difracció de Raig-X, a conseqüència de la petita diferència que hi ha entre els factors de difusió atòmics de Fe i Co. Ara bé, les llargades de Fermi d'aquests dos àtoms i la del catió tetravalent ($b(Fe) = 0.954$ i $b(Co) = 0.25$, $b(Ti) = -0.33$, $b(Sn) = 0.628$, totes en 10^{-12} cm) són

prou diferents, fins el punt que la difracció de neutrons sigui una tècnica sensible a la substitució de cations Fe^{3+} per cations $\text{Co}^{2+} + \text{M}^{4+}$ ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Ti}$).

Així, determinem la distribució catiónica a partir dels difractograms de la fase paramagnètica d'alta temperatura (ens situem per sobre de la temperatura d'ordre magnètic, de manera que no hi ha contribucions dels pics de Bragg associats a l'estructura magnètica) de la següent manera:

- en dopar, varien les llargades de Fermi de les posicions metàl·liques on hi ha substitució. Atès que tots els cations dopants presenten amplituds de difusió inferiors a la del Fe, la llargada de Fermi mitjana associada a aquestes subxarxes disminueix. Si avaluem aquesta magnitud promig, o, equivalentment, el factor d'ocupació experimental associat, el valor que obtindrem serà una mesura del grau de substitució.

- ajustem els difractograms imposant un model estructural (grup d'espai $\text{P6}_3/\text{mmc}$). Assumim que la llargada de Fermi associada a les posicions metàl·liques és la del Fe i afinem els factors d'ocupació.

- siguin P_i^{exp} els factors d'ocupació experimentals afinats i normalitzats a la unitat per a cadascuna de les cinc subxarxes metàl·liques. Aleshores, podem escriure un conjunt de cinc equacions lineals (una per subxarxa) que ens relacionen els factors d'ocupació deduïts experimentalment i el grau de substitució. Si anomenem y_i i z_i el tant per un de Co^{2+} i M^{4+} ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Ti}$), respectivament, substituït en la i-èsima subxarxa,

$$P_{\text{exp}}^i \cdot b(\text{Fe}) = y_i \cdot b(\text{Co}) + z_i \cdot b(\text{M}) + (1 - y_i - z_i) \cdot b(\text{Fe}) \quad (1)$$

- tanmateix, si anomenem m_i a la multiplicitat, per fórmula unitat, de la i -èsima subxarxa, els productes $m_i \cdot y_i$ i $m_i \cdot z_i$, representen, respectivament, la quantitat de cations Co^{2+} i M^{4+} que, per fórmula unitat, han estat substituïts en cadascuna d'aquestes. Així, la determinació de la distribució catiónica passa per la resolució del sistema d'equacions lineals expressat en (1).

- finalment, si tots els cations dopants han entrat en l'estructura, disposem d'una equació suplementària, que ens diu que el dopatge nominal x és igual al grau de substitució extès a les cinc subxarxes.

$$x = \sum_i m_i \cdot y_i = \sum_i m_i \cdot z_i \quad (2)$$

Com veiem, doncs, disposem de 6 equacions amb 10 incògnites, de tal manera que caldrà fer diverses hipòtesis

B. 2. RESULTATS EXPERIMENTALS

Els difractogrames de neutrons per a mostres policristal·lines han estat realitzats en el Difractòmetre d'Alta Resolució D2B de l'Institut Laue Langevin de Grenoble, amb longitud d'ona $\lambda = 1.954 \text{ \AA}$, a dues temperatures diferents: $T = 520 \text{ }^\circ\text{C}$ i $T = 4.2 \text{ K}$. En aquest punt **B.2 RESULTATS EXPERIMENTALS**, exposem els resultats obtinguts per a la fase d'alta temperatura i en l'apartat **C.1. ESTRUCTURA MAGNETICA**, els obtinguts per a la fase de baixa temperatura. En tant que discutim l'evolució de les distàncies atòmiques (**B. 4 CRISTAL·LOQUIMICA. EVOLUCIO DE LES DISTANCIES ATOMIQUES**) compararem els resultats obtinguts per ambdues

temperatures.

Tots els espectres de la fase paramagnètica s'obtenen a $T = 520^{\circ}\text{C}$ i s'afinen pel mètode de Rietveld /1/, mitjançant el paquet de programes STRAP /2/ (Fig. II-1).

Afinem alhora els paràmetres de cel.la (Fig. II-2, II-3, II-4 i II-5), els factors d'ocupació experimentals per a les 5 subxarxes metàl.liques (Fig. II-6), les posicions atòmiques i un factor de temperatura isòtrop per a cada element (Taula II-2), tot assumint que l'estructura és descrita en el grup d'espai $P6_3/mmc$. En tots els afinaments, suposem pel perfil una funció de Pseudo-Voigt /3/ i ajustem el paràmetre de barreja entre les components gaussiana i lorentziana. Els valors que obtenim per a l'índex d'acord X^2 són, en qualsevol cas, inferiors al 5%. Tanmateix, els factors d'acord de Bragg es troben al voltant del 3%.

Els resultats obtinguts ens porten a concloure:

1) els índexs d'acord que obtenim són força correctes i no empitjoren per a dopatges alts.

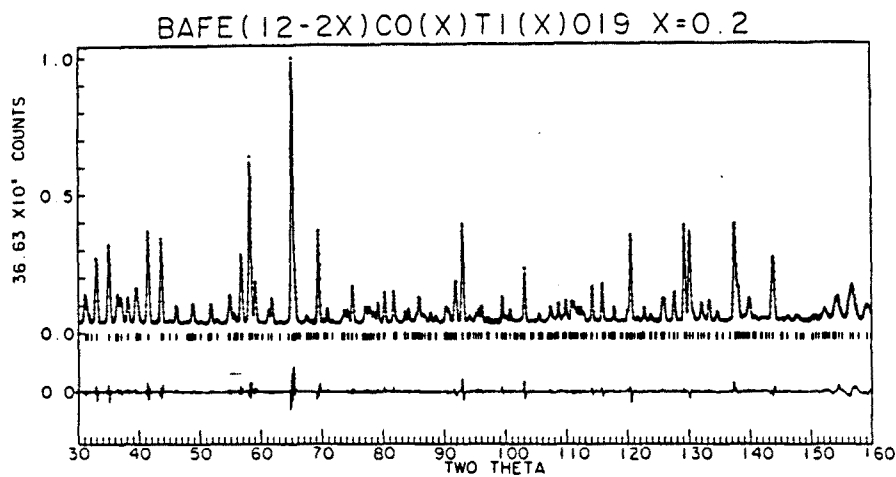
2) no es detecten impureses en cap de les mostres. Els neutrons demostren l'absència de les fases residuals que apareixen en la síntesi de partícules fines d'hexaferrita /4/. Aquestes fases residuals, si es troben presents en aquestes mostres, ho fan per sota de l'1% en pes. Aquest era l'objectiu que ens plantejàvem en utilitzar el mètode ceràmic.

3) pel que fa a l'estructura cristal.logràfica:

- el grup d'espai $P6_3/mmc$ no es modifica en dopar fins $x = 1.0$.

- els paràmetres de cel.la i les posicions

(a)²⁹



(b)

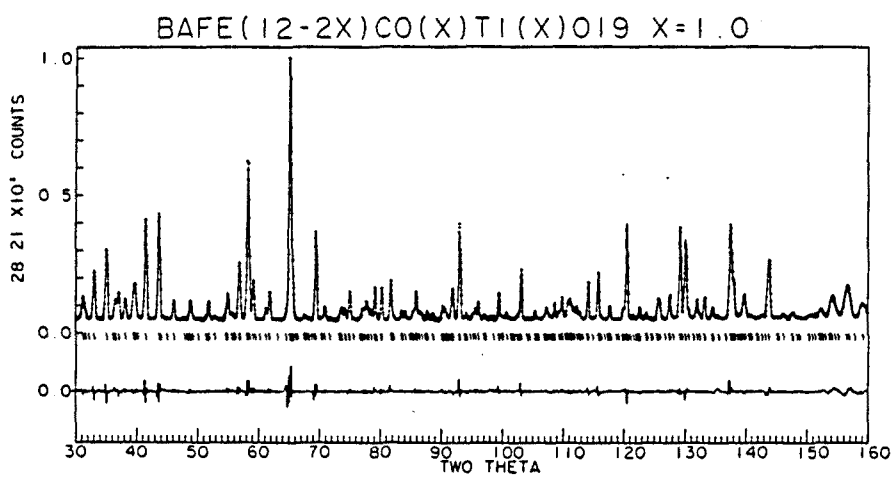


Figura II-1: Difractogrames afinats per a les diferents mostres de la sèrie Co-Ti a $T = 520^{\circ}\text{C}$: (a) $x = 0.2$, (b) $x = 1.0$

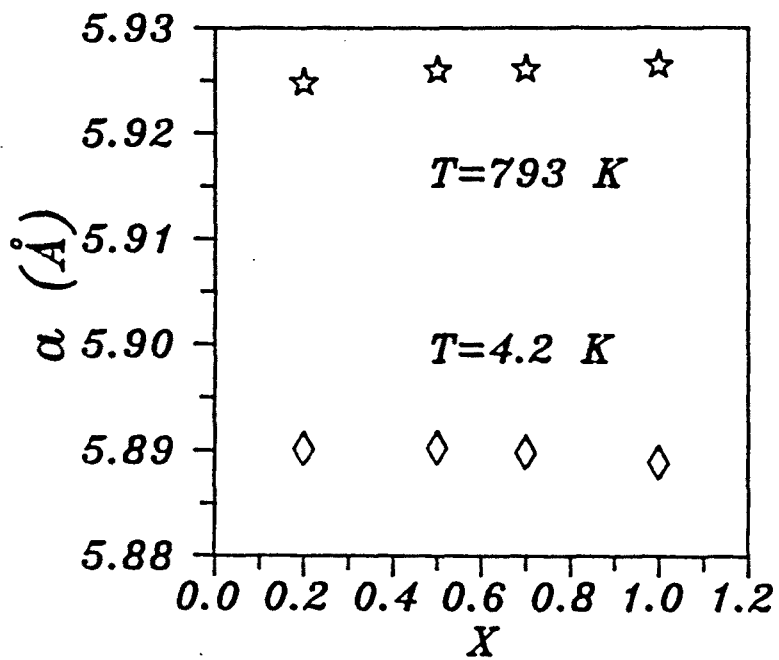


Figura II-2: Valor ajustat del paràmetre de cel.la a , en funció del dopatge ($T = 520^{\circ}\text{C}$ i 4.2 K).

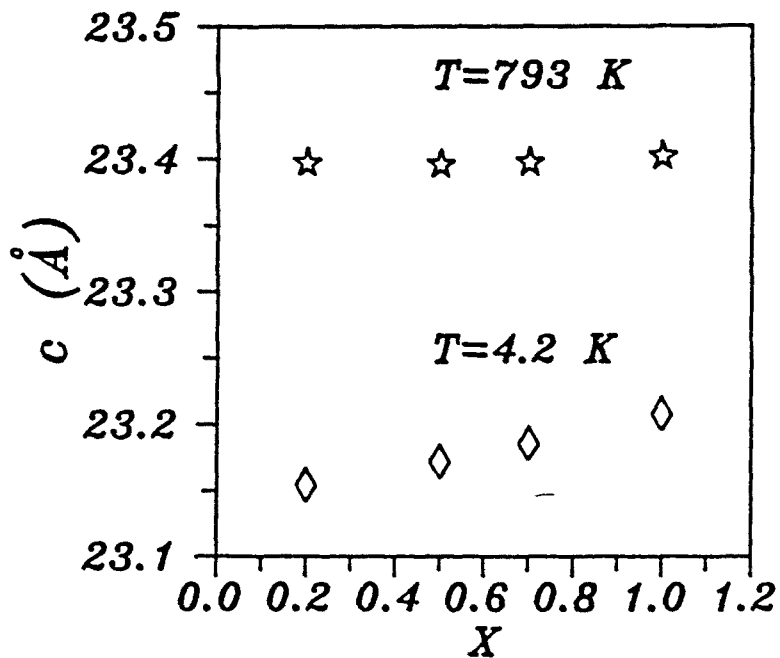


Figura II-3: Valor ajustat del paràmetre de cel.la c , en funció del dopatge ($T = 520^{\circ}\text{C}$ i 4.2 K).

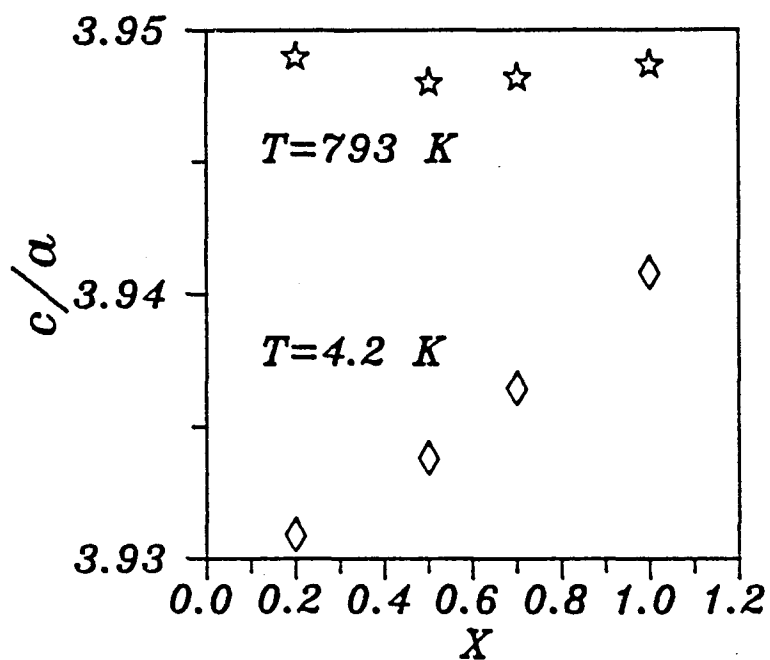


Figura II-4: Relació entre els paràmetres de cel.la c/a , en funció del dopatge ($T = 520^\circ\text{C}$ i 4.2 K).

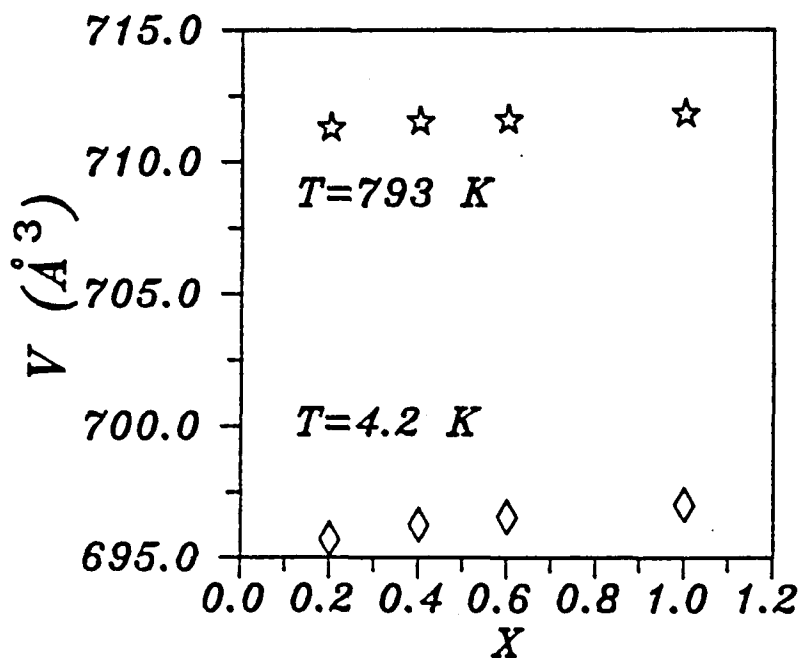


Figura II-5: Volum de la cel.la unitat en funció del dopatge ($T = 520^\circ\text{C}$ i 4.2 K).

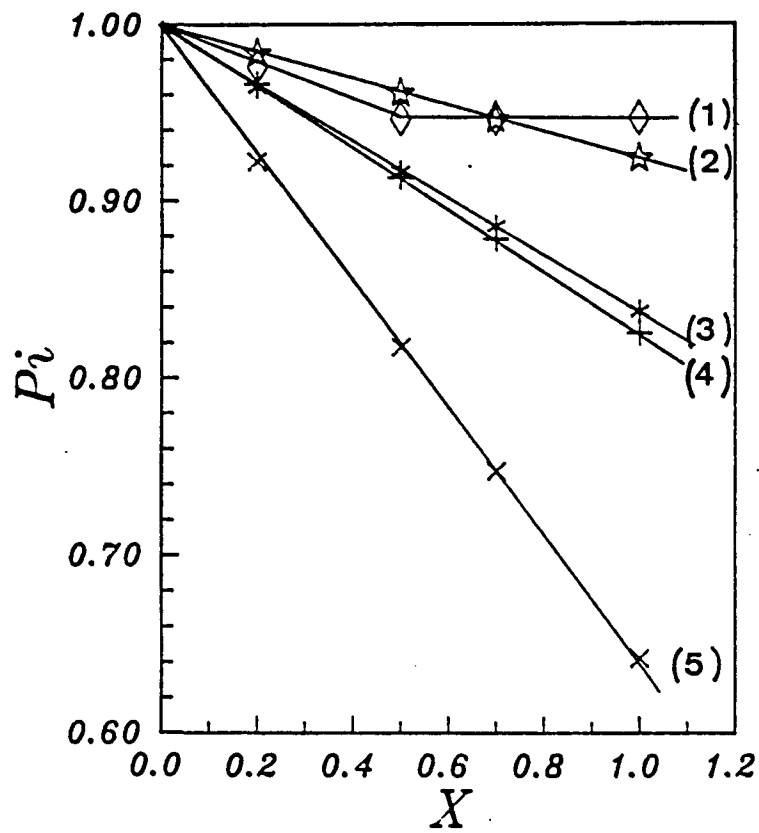


Figura II-6: Factors d'ocupació experimentals, afinats per a les cinc subxarxes metàl·liques ($T = 520^{\circ}\text{C}$): (1) 2a, (2) 4e(1/2), (4) 4f_{IV}, (5) 4f_{VI} i (3) 12K.

(a) $x = 0.2$

	x/a	y/b	z/c	B(Å ²)
Ba	0.6667	0.3333	0.25	1.3(1)
M1	0	0	0	1.03(2)
M2	0	0	0.2608(2)	1.05(2)
M3	0.3333	0.6667	0.0270(1)	1.05(2)
M4	0.3333	0.6667	0.1896(1)	1.05(2)
M5	0.1687(2)	0.3375(3)	-0.1081(1)	1.05(2)
O1	0	0	0.1500(2)	1.30(2)
O2	0.3333	0.6667	-0.0550(2)	1.30(2)
O3	0.1819(3)	0.3638(7)	0.25	1.30(2)
O4	0.1562(2)	0.3124(5)	0.0518(1)	1.30(2)
O5	0.5021(4)	1.0041(7)	0.1492(1)	1.30(2)

(b) $x = 1.0$

	x/a	y/b	z/c	B(Å ²)
Ba	0.6667	0.3333	0.25	1.4(1)
M1	0	0	0	1.04(2)
M2	0	0	0.2611(2)	1.04(2)
M3	0.3333	0.6667	0.0266(1)	1.04(2)
M4	0.3333	0.6667	0.1885(1)	1.04(2)
M5	0.1683(2)	0.3366(3)	-0.1076(1)	1.04(2)
O1	0	0	0.1511(2)	1.29(2)
O2	0.3333	0.6667	-0.0562(2)	1.29(2)
O3	0.1825(4)	0.3650(7)	0.25	1.29(2)
O4	0.1553(2)	0.3107(5)	0.0526(1)	1.29(2)
O5	0.5016(4)	1.0032(7)	0.1499(1)	1.29(2)

TAULA II-2: Posicions atòmiques, factors de temperatura isòtrops i errors associats, en funció del dopatge ($T = 520^{\circ}\text{C}$), per (a) $x = 0.2$ i (b) $x = 1.0$

atòmiques són poc susceptibles al dopatge

- s'observa una progressiva reducció de l'anisotropia de dilatació (Fig. II-4).

4) respecte als factors d'ocupació experimentals:

- malgrat que hi ha substitució parcial de cations Fe^{3+} per cations $\text{Co}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$ en totes les subxarxes, les posicions 2a i 4e(1/2) presenten substitucions poc importants enfront de les posicions $4f_{\text{IV}}$, $4f_{\text{VI}}$ i 12k.

- totes les subxarxes, tret de la 2a, experimenten, en dopar, un decreixement lineal del factor d'ocupació. Per a la posició 2a, aquest factor se satura per a valors del dopatge superiors a $x \approx 0.5$.

- l'error percentual en afinar els factors d'ocupació és, en qualsevol cas, inferior a l'1.5%.

B.3. DISTRIBUCIO CATIONICA

Anomenem:

- subxarxes 1, 2, 3, 4, 5 les subxarxes 2a, 4e(1/2), $4f_{\text{IV}}$, $4f_{\text{VI}}$ i 12k respectivament

- P_i^{exp} el factor d'ocupació experimental associat a la i-éssima subxarxa, afinat i normalitzat a la unitat

- y_i , z_i , el tant per un de cations Co^{2+} i Ti^{4+} , respectivament, substituïts en la i-éssima subxarxa. Per a transformar y_i i z_i en ocupacions per fórmula unitat, cal multiplicar per la multiplicitat per fórmula unitat ($m_1 = 1$, $m_2 = 1$, $m_3 = 2$, $m_4 = 2$, $m_5 = 6$)

- $b(\text{Fe})$, $b(\text{Co})$, $b(\text{Ti})$ a les longituds de Fermi de Fe, Co i Ti ($b(\text{Fe}) = 0.954$, $b(\text{Co}) = 0.25$, $b(\text{Ti}) = -0.33$, totes en

10^{-12} cm).

Segons l'equació (1), podem escriure:

$$P_1^{\text{exp}} \cdot b(\text{Fe}) = (1 - y_1 - z_1) \cdot b(\text{Fe}) + y_1 \cdot b(\text{Co}) + z_1 \cdot b(\text{Ti}) \quad (3)$$

$$P_2^{\text{exp}} \cdot b(\text{Fe}) = (1 - y_2 - z_2) \cdot b(\text{Fe}) + y_2 \cdot b(\text{Co}) + z_2 \cdot b(\text{Ti}) \quad (4)$$

$$P_3^{\text{exp}} \cdot b(\text{Fe}) = (1 - y_3 - z_3) \cdot b(\text{Fe}) + y_3 \cdot b(\text{Co}) + z_3 \cdot b(\text{Ti}) \quad (5)$$

$$P_4^{\text{exp}} \cdot b(\text{Fe}) = (1 - y_4 - z_4) \cdot b(\text{Fe}) + y_4 \cdot b(\text{Co}) + z_4 \cdot b(\text{Ti}) \quad (6)$$

$$P_5^{\text{exp}} \cdot b(\text{Fe}) = (1 - y_5 - z_5) \cdot b(\text{Fe}) + y_5 \cdot b(\text{Co}) + z_5 \cdot b(\text{Ti}) \quad (7)$$

Per tal de determinar la distribució catiónica assumim les següents hipòtesis:

SUBXARXES TETRAEDRICA $4f_{\text{IV}}$ i PSEUDOTETRAEDRICA $4e(1/2)$

1) suposem que els cations Ti^{4+} no es localitzen en entorns de coordinació tetraèdrica. Imposem, aleshores, que les subxarxes tetraèdrica $4f_{\text{IV}}$ i pseudotetraèdrica $4e(1/2)$ siguin ocupades per cations $\text{Fe}^{3+} + \text{Co}^{2+}$ ($z_2 = z_3 = 0$). De les equacions (4) i (5) derivem, unívocament, la quantitat de Co^{2+} localitzats en aquestes dues subxarxes (Fig. II-7).

Malgrat que el radi del Ti^{4+} en coordinació tetraèdrica sigui inferior al del Fe^{3+} ($r(\text{Ti}^{4+ \text{IV}}) = 0.42 \text{ \AA}$, $r(\text{Fe}^{3+ \text{IV}}) = 0.49 \text{ \AA}$ /5/), amb la qual cosa, teòricament, aquests cations podrien trobar-se en aquest entorn, observem que per a les espinel·les tipus $\text{Ti}^{4+} \text{Me}_2^{2+} \text{O}_4$ (Me = Fe, Co, Zn, Mg, Mn, etc) /6/, el Ti^{4+} presenta una preferència inequívoca pels entorns octaèdrics (totes presenten estructura d'espinel·la inversa). Pensem que la tendència a la neutralitat elèctrica local entre un catió metàl·lic

i els anions que l'envolten, provoca que els cations Ti^{4+} evitin la coordinació quatre degut a la seva valència. En definitiva, les regles de Pauling són difícils de complir, de tal manera que aquests cations escullen coordinacions més elevades.

SUBXARXA OCTAEDRICA 2a

2) experimentalment, observem (Fig.II-6) que la substitució que es produeix en aquesta subxarxa és negligible enfront de les altres. Suposem que no hi ha cations Co^{2+} localitzats en aquesta posició ($y_1 = 0$) i de l'equació (3) determinem unívocament la quantitat de Ti^{4+} substituït en la posició 2a (Fig. II-7).

SUBXARXES OCTAEDRIQUES 12k I 4f_{VI}

3) Assumim que la quantitat total de Co^{2+} i Ti^{4+} que entra en la estructura és la mateixa, però no restringim aquest valor a la quantitat nominal de dopatge x. Aquesta hipòtesi introdueix una nova equació:

$$z_1 + 2 \cdot z_4 + 6 \cdot z_5 = y_2 + 2 \cdot y_3 + 2 \cdot y_4 + 6 \cdot y_5 \quad (8)$$

o, equivalentment,

$$\begin{aligned} & Ti(2a)/f.u. + Ti(4f_{VI})/f.u. + Ti(12k)/f.u. = \\ & Co(4e(1/2))/f.u. + Co(4f_{IV})/f.u. + Co(4f_{VI})/f.u. + Co(12k)/f.u. \end{aligned}$$

4) Disposem de tres equacions, (6), (7) i (8), i de

quatre incògnites (z_4 , z_5 , y_4 i y_5). Parametritzem el sistema en funció de z_4 i donem valors a aquesta magnitud. Acceptem com a vàlides aquelles solucions per a les quals les quatre magnituds són positives i monòtonament creixents en funció del dopatge.

Si resollem el sistema, podem restringir les ocupacions de les subxarxes $4f_{VI}$ i $12k$, per fórmula unitat, entre dos casos límit:

$$0.8 < Ti(12k)/Ti(4f_{VI}) < 4 \quad (9)$$

que anomenarem,

$$Ti(12k)/Ti(4f_{VI}) \approx 0.8 \Rightarrow \text{LIMIT INFERIOR} \quad (10)$$

$$Ti(12k)/Ti(4f_{VI}) \approx 4 \Rightarrow \text{LIMIT SUPERIOR} \quad (11)$$

Tot el ventall de distribucions catióniques que tinguin valors associats de la relació $Ti(12k)/Ti(4f_{VI})$ dins l'interval expressat en (9) són compatibles amb el sistema d'equacions (6), (7) i (8) i amb les hipòtesis 3) i 4).

En les Figures II-8, II-9, II-10 i II-11 representem la substitució de Co^{2+} i Ti^{4+} per fórmula unitat en les subxarxes $12k$ i $4f_{VI}$ per a ambdós límits. En les Figures II-12 i II-13 recullim el percentatge de cations Co^{2+} i Ti^{4+} que ocupen cadascuna de les subxarxes metàl·liques, percentatge referit a l'ocupació total de cada posició. Finalment, en la Figura II-14 palesem el tant per cent de cations Co^{2+} localitzats en entors tetraèdrics i octaèdrics, tanmateix referit a l'ocupació total de cada posició.

Respecte a la distribució catiónica cal esmentar:

- després de tot aquest tractament, l'error associat a la quantitat total de substitució (equació 8) varia entre el 15% per $x = 0.2$ i el 5% quan $x = 1.0$. El valor nominal del dopatge x es troba dins l'interval d'error de la quantitat total de substitució.

- del total nominal x de cations dopants que entren en l'estructura, el 47% dels cations Co^{2+} es localitzen en la subxarxa tetraèdrica $4f_{\text{IV}}$ i el 10% ho fan en la subxarxa pseudotetraèdrica $4e(1/2)$. Pel que fa als cations Ti^{4+} , tan sols un reduït percentatge del total se situa en la subxarxa octaèdrica $2a$ (10% per $x = 0.2$, 4% per $x = 1.0$)

- en el límit superior, la quantitat de $\text{Co}^{2+}/\text{f.u.}$ localitzat en la subxarxa $4f_{\text{VI}}$ creix monòtonament, de mentre que no hi ha Co^{2+} en la $12k$. En el límit inferior, la situació és la inversa: no hi ha Co^{2+} en la $4f_{\text{VI}}$ i la quantitat de $\text{Co}^{2+}/\text{f.u.}$ en la $12k$ creix monòtonament, assolint els mateixos valors que prenia el $\text{Co}^{2+}/\text{f.u.}$ en la $4f_{\text{VI}}$ pel cas anterior.

- malgrat que no podem decidir quina de totes aquestes distribucions catióniques és la més plausible (cal esperar a discutir l'estructura i propietats magnètiques), observem clarament que, d'una banda, els cations Co^{2+} presenten una marcada preferència pels entorns de coordinació tetraèdrica (Fig. II-14) i, d'altra banda, els cations Ti^{4+} presenten una jerarquia de preferències $4f_{\text{VI}} > 12K > 2a$ (Fig. II-12). Cal esmentar que la jerarquia de preferències s'estableix a partir del percentatge de substitució referit a l'ocupació total de cada posició.

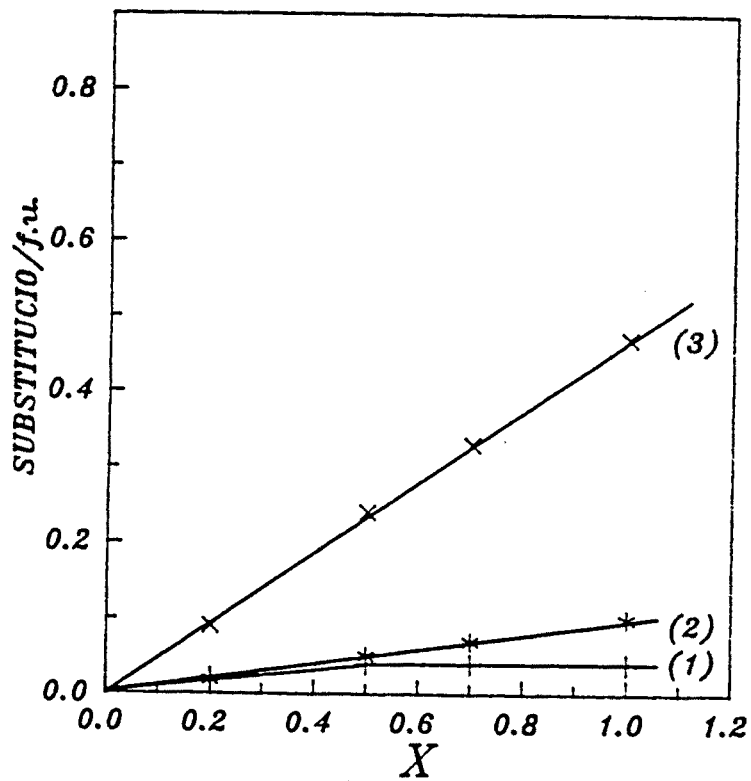


Figura II-7: (1) Quantitat de Ti^{4+} /f.u. en la subxarxa octaèdrica 2a i de Co^{2+} /f.u. en les subxarxes (2) pseudotetraèdrica $4e(1/2)$ i (3) tetraèdrica $4f_{IV}$, en funció del dopatge.

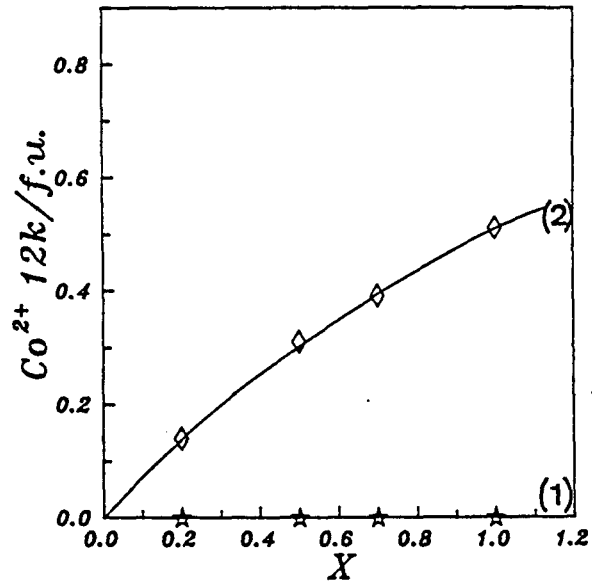


Figura II-8: Quantitat de $\text{Co}^{2+}/\text{f.u.}$ en la subxarxa octaèdrica 12k en funció del dopatge: (1) límit superior, (2) límit inferior.

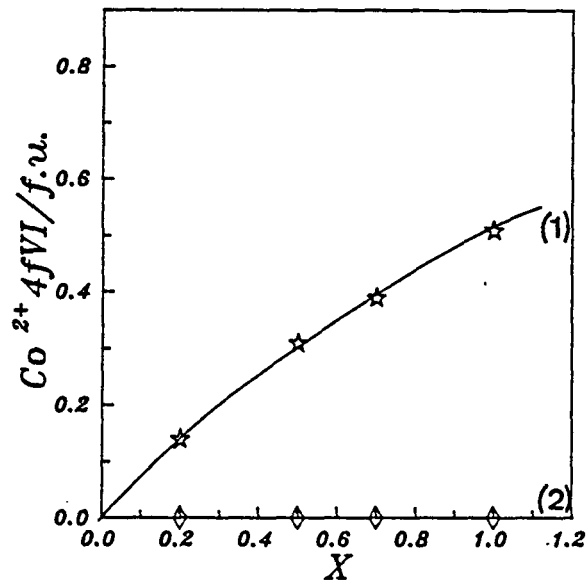


Figura II-9: Quantitat de $\text{Co}^{2+}/\text{f.u.}$ en la subxarxa octaèdrica $4f_{\text{VI}}$ en funció del dopatge: (1) límit superior, (2) límit inferior.

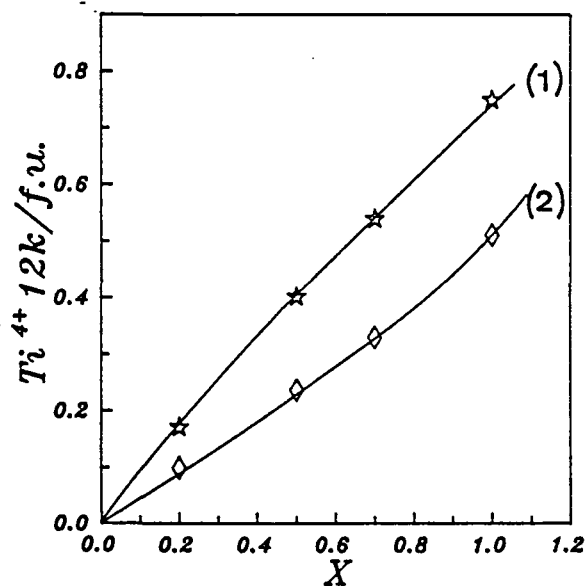


Figura II-10: Quantitat de Ti^{4+} /f.u. en la subxarxa octaèdrica 12k en funció del dopatge: (1) límit superior, (2) límit inferior.

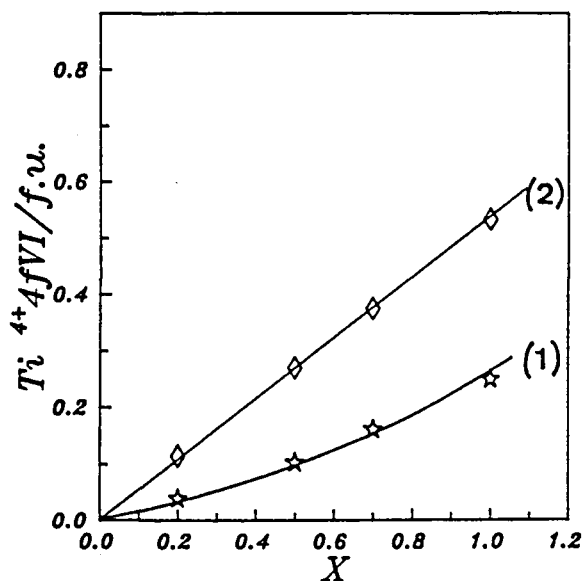


Figura II-11: Quantitat de Ti^{4+} /f.u. en la subxarxa octaèdrica $4f_{VI}$ en funció del dopatge: (1) límit superior, (2) límit inferior.

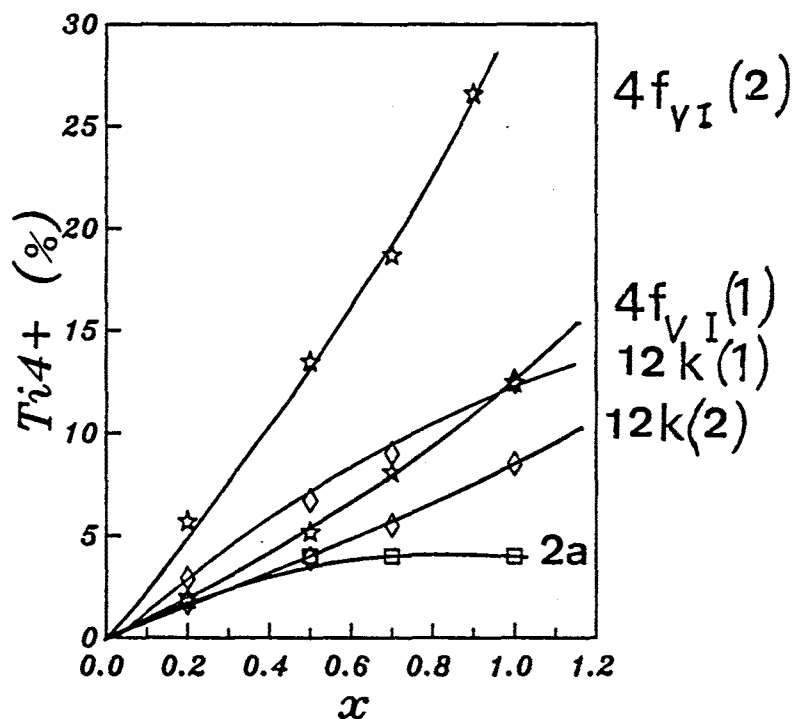


Figura II-12. Tant per cent de cations Ti^{4+} localitzats en les diferents subxarxes, referit a la ocupació total de cada posició: i) 2a, ii) 12K, límits superior (1) i inferior (2) i iii) $4f_{VI}$, límits superior (1) i inferior (2).

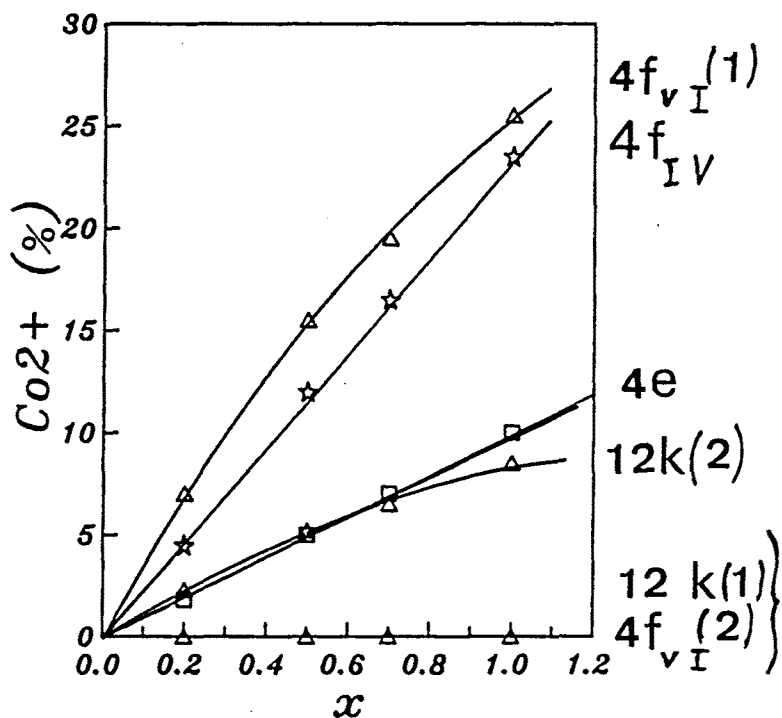


Figura II-13. Tant per cent de cations Co^{2+} localitzats en les diferents subxarxes, referit a la ocupació total de cada posició: i) $4e(1/2)$, ii) $4f_{IV}$, iii) $4f_{VI}$ límits superior (1) i inferior (2), i iv) 12K, límits superior (1) i inferior (2).

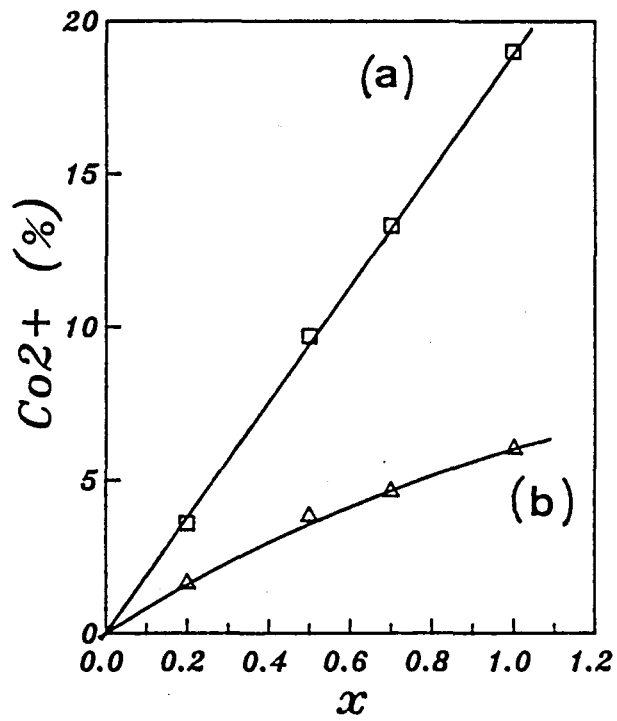


Figura II-14: Percentatge de cations Co^{2+} disposats per subxarxa de coordinació (a) tetraèdrica i (b) octaèdrica, referit a la ocupació total de cada posició.

B.4 CRISTAL·LOQUIMICA

a) Descripció de l'estructura cristal·logràfica

L'estructura cristal·logràfica de la ferrita hexagonal tipus $M BaFe_{12}O_{19}$ /7/ pot descriure's simbòlicament RSR^*S^* , on R i S són dos blocs estructurals de fórmula $(Ba^{2+}Fe^{3+}_6O_{11})^{2-}$ i $(Fe^{3+}_6O_8)^{2+}$, respectivament, i el símbol * indica que un bloc és girat 180° , respecte al bloc precedent, a l'entorn de l'eix hexagonal c (Fig. II-15).

El bloc R està format per dues capes O_4 i una capa BaO_3 , interior a les anteriors, que actua com a pla mirall ($z = 1/4$). En els intersticis de l'empilament compacte s'hi troben dues subxarxes de cations Fe^{3+} , una de coordinació pseudotetraèdrica (subxarxa $4e(1/2)$), que anomenem Fe2, i l'altre de coordinació octaèdrica (subxarxa $4f_{VI}$), que anomenem Fe4. L'octàedre associat a la posició metàl·lica Fe5 (subxarxa 12k) és compartit amb el bloc S veí i determina el límit del bloc.

La posició del catió Ba^{2+} és de coordinació 12, de manera que hi ha dos conjunts de distàncies Ba-O: sis enllaços llargs ($d = 2.950 \text{ \AA}$) que formen un hexagon irregular disposat en el pla mirall, i sis de més curts ($d = 2.868 \text{ \AA}$), tres per sobre i per sota d'aquest pla.

Al costat d'aquest políedre, els cations Fe4 formen un grup (Fe_2O_9) de dos octàedres que comparteixen una cara en el pla mirall. Aquesta configuració implica una forta repulsió electrostàtica Fe4-Fe4, amb la qual cosa ambdós cations se separen i l'octàedre es distorsiona (aquest fet provoca que l'hexagon que envolta el catió Ba sigui irregular), de manera que la distància O3-O3 (els de la cara compartida, $d = 2.627 \text{ \AA}$) és més petita que la distància O5-O5 ($d = 2.992 \text{ \AA}$).

Finalment, el bloc R conté dos cations Fe2 disposats en

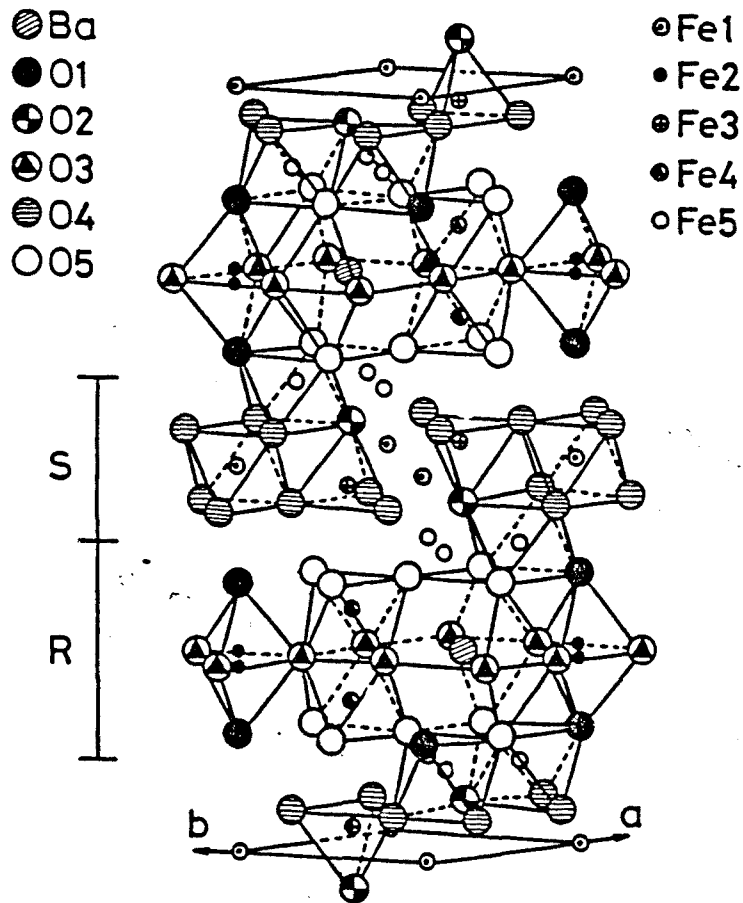


Figura II-15: Estructura cristallográfica de la ferrita hexagonal

Ba $\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$

una coordinació pseudotetraèdrica: es tracta de dos tetràedres que comparteixen una cara en el pla mirall i que es troben comprimits axialment. La distància O3-O3 (en el pla mirall, $d = 3.22 \text{ \AA}$) és molt més gran que la distància O3-O1 (O1 determina el quart vèrtex del tetràedre, $d = 2.953 \text{ \AA}$), el qual fa que la distància O3-O3 de la base de l'octàedre veí Fe4 decreixi. Obradors et al. /7/ varen demostrar que aquesta distància O3-O3 per a la posició Fe2 és singularment gran, puix que el catió Fe^{3+} localitzat en aquesta posició presenta un desordre dinàmic, amb una freqüència de salt molt alta (com a mínim superior a la freqüència en les que s'observen fenòmens de relaxació amb espectroscòpia Mössbauer, $\nu > \approx 10^8\text{-}10^9 \text{ s}^{-1}$), entre dues posicions equivalents a 0.17 \AA per sobre i per sota del pla mirall. En general, s'interpreta aquest desordre dinàmic com a resultat de la difusió, per efecte tunel, del catió Fe2 entre dos pous de potencial quasi-parabòlics. Fontcuberta et al /8/ prediuen que la longitud de difusió, distància entre ambdues posicions equivalents, ha de decreixer a baixes temperatures. Aquesta evolució indicaria que el pou de potencial tindria tendència a esdevenir un pou harmònic a baixa temperatura, amb la qual cosa el catió Fe^{3+} es disposaria a $z = 1/4$, ocupant una posició de coordinació bipiramidal.

D'altra banda, el bloc S és format per dues capes O_4 que s'empilen, de manera cúbica compacta, amb les capes veïnes del bloc R formant així un fragment de l'estructura espinel·la. En aquest bloc S, hi ha dues posicions de coordinació tetraèdrica (subxarxa $4f_{IV}$) que anomenem Fe3 i una de coordinació octaèdrica (subxarxa 2a) que anomenem Fe1, de forma que el límit del bloc és determinat per tres subxarxes de coordinació octaèdrica (posició 12k), que

anomenem Fe5. Els cations de coordinació octaèdrica comparteixen arestes entre ells i vèrtexs amb el tetràedre.

b) Evolució de les distàncies atòmiques:

Comparació dels resultats per a $T = 520 \text{ }^\circ\text{C}$ i $T = 4.2 \text{ K}$

En aquest apartat estudiem com evolucionen, amb el dopatge, els políedres de coordinació de les cinc posicions metàl·liques. Les distàncies s'obtenen a partir de les posicions atòmiques afinades en els espectres de difracció de neutrons mesurats a $T = 520 \text{ }^\circ\text{C}$ i $T = 4.2 \text{ K}$. Evidenment, en general, les distàncies obtingudes a alta temperatura ($T = 520 \text{ }^\circ\text{C}$) són més grans que a baixa temperatura ($T = 4.2 \text{ K}$), com a resultat de la dilatació tèrmica. Anomenarem cations metàl·lics M1, M2, M3, M4 i M5, als disposats, respectivament, en les subxarxes 2a, 4e(1/2), $4f_{\text{IV}}$, $4f_{\text{VI}}$ i 12K.

SUBXARXA OCTAEDRICA 2a

En les taules II-3 i II-4 recollim com varien, a alta i baixa temperatura, respectivament, les distàncies més importants d'aquesta subxarxa.

Aquesta evolució és idèntica en tots dos casos: la distància M1-O4 es manté constant, a la vegada que els plans d'oxígens O4 se separen i pateixen una lleugera compressió.

SUBXARXA PSEUDOTETRAEDRICA 4e (1/2)

En les taules II-5 i II-6 presentem l'evolució amb el dopatge de les distàncies més rellevants d'aquesta posició.

A alta temperatura, la bipiràmide es comprimeix axialment (O3-O1 decreix i O3-O3 creix). Alhora, les posicions metàl·liques

x	M1-04 (Å)	04-04 (Å) (a)	04-04 (Å) (b)
0.2	2.010	2.906	2.776
0.5	2.010	2.915	2.769
0.7	2.013	2.924	2.769
1.0	2.015	2.934	2.762

TAULA II-3: Evolució de les distàncies més rellevants de la subxarxa 2a ($T = 520 \text{ }^\circ\text{C}$): (a) entre plans, (b) dins el mateix pla

x	M1-04 (Å)	04-04 (Å) (a)	04-04 (Å) (b)
0.2	2.007	2.905	2.769
0.5	2.012	2.919	2.769
0.7	2.009	2.923	2.758
1.0	2.013	2.934	2.757

TAULA II-4: Evolució de les distàncies més rellevants de la subxarxa 2a ($T = 4.2 \text{ K}$): (a) entre plans, (b) dins el mateix pla

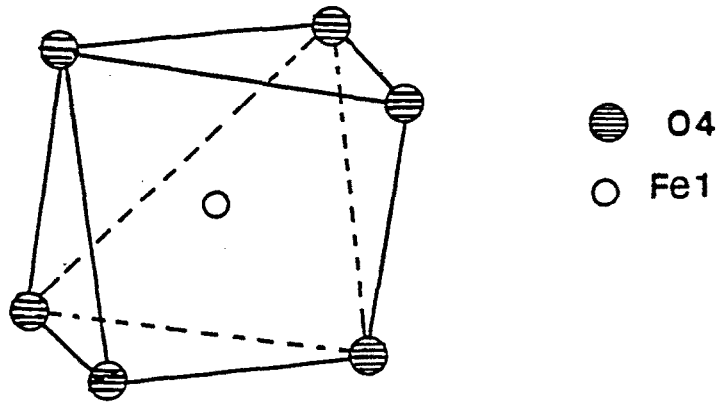


Figura II-16: Subxarxa 2a: políedre de coordinació de la posició metàl·lica M1.

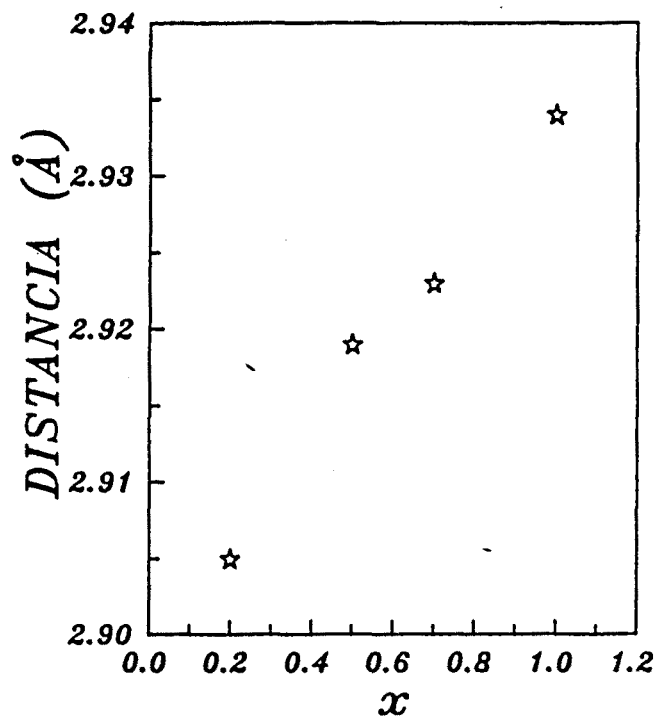


Figura II-17: Subxarxa 2a: Evolució de la distància entre plans d'oxigens O4 en funció del dopatge ($T = 4.2 \text{ K}$)

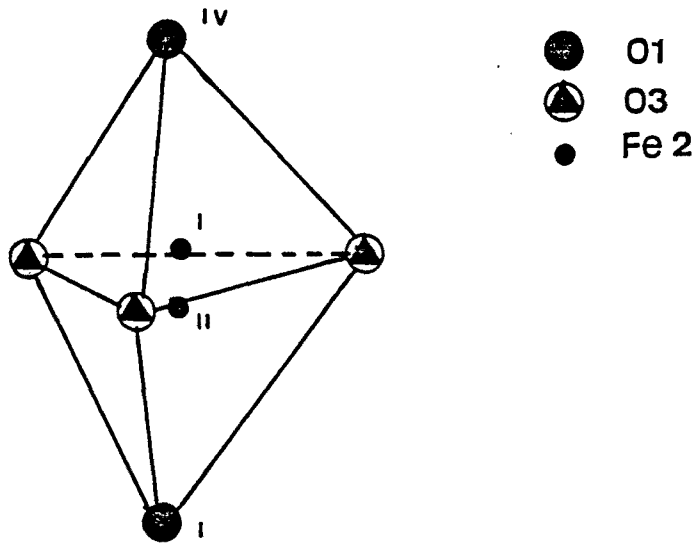


Figura II-18: Subxarxa 4e(1/2): Políedre de coordinació de la posició M2.

x	M2(I)-M2(II) (Å)	M2(I)-O1(IV) (Å)	O3-O1 (Å)	O3-O3 (Å)
0.2	0.505	2.087	2.993	3.233
0.5	0.510	2.073	2.985	3.237
0.7	0.515	2.064	2.981	3.240
1.0	0.520	2.055	2.977	3.245

Taula II-5: Evolució de les distàncies més importants de la subxarxa 4e(1/2) (T = 520 °C).

x	M2(I)-M2(II) (Å)	M2(I)-O1(IV) (Å)	O3-O1 (Å)	O3-O3 (Å)
0.2	0.368	2.111	2.955	3.221
0.5	0.412	2.090	2.952	3.213
0.7	0.436	2.080	2.950	3.205
1.0	0.494	2.048	2.946	3.200

Taula II-6: Evolució de les distàncies més importants de la subxarxa 4e(1/2) (T = 4.2 K).

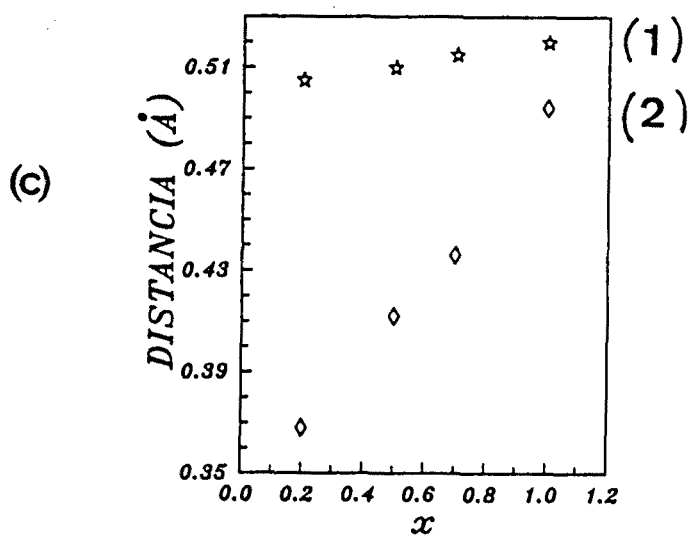
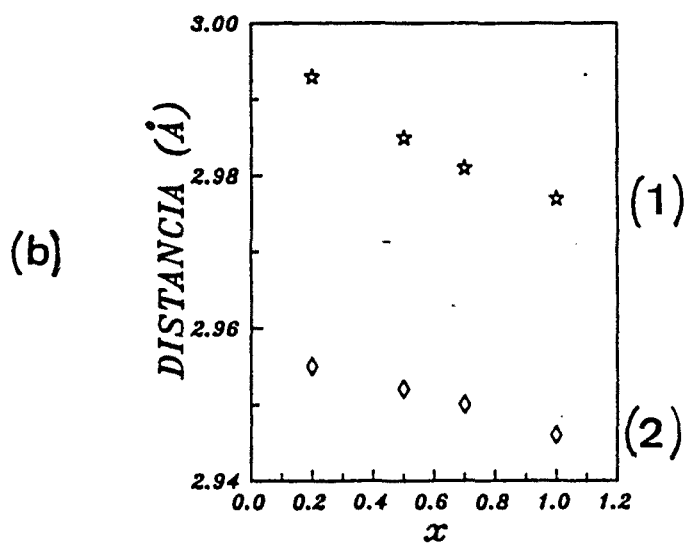
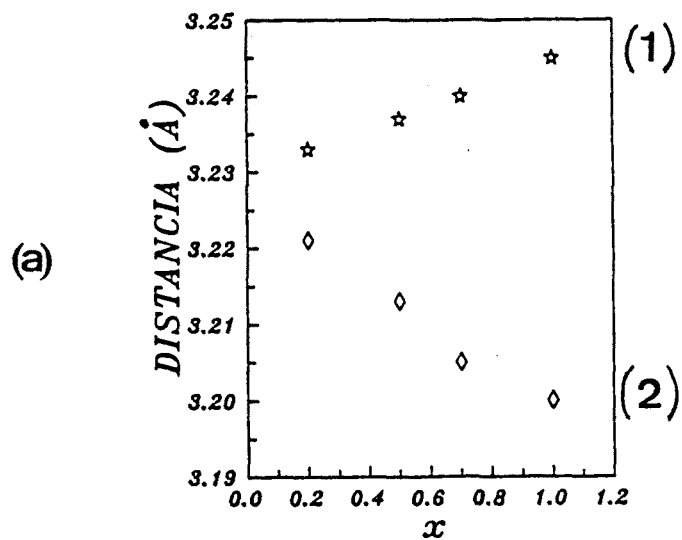


Figura II-19: Subxarxa 4e(1/2). (a) Evolució de la distància 03-03: (1) $T = 520\text{ }^{\circ}\text{C}$ i (2) $T = 4.2\text{ K}$; (b) Evolució de la distància 03-01: (1) $T = 520\text{ }^{\circ}\text{C}$ i (2) $T = 4.2\text{ K}$; (c) Evolució de la distància M2-M2: (1) $T = 520\text{ }^{\circ}\text{C}$ i (2) $T = 4.2\text{ K}$.

equivalents se separen (M2-M2 creix) i el catió metàl·lic es desplaça vers el vèrtex del tetraèdre (M2-O1 decreix).

A baixa temperatura l'evolució d'aquesta subxarxa presenta diferències importants: d'una banda, la base de la bipiràmide s'estreny (O3-O3 decreix), amb la qual cosa les posicions metàl·liques equivalents se separen d'una manera més important que a alta temperatura (M2-M2 creix fortament) i el catió metàl·lic es dirigeix cap al vèrtex del tetraèdre. D'altra banda, la distància O3-O1 decreix menys que a alta temperatura, amb la qual cosa la compressió axial és pràcticament nul·la.

La configuració local d'aquest doble pou de potencial en el que es troben els cations M2, és extremadament sensible a petits canvis en les distàncies O-O, com a resultat, probablement, del delicat equilibri entre les interaccions electrostàtiques atractives i la repulsió dels cors atòmics M2-O. En el límit, quan O3-O3 es faci més petita que un cert valor crític, el catió metàl·lic deixarà de presentar desordre dinàmic entre les dues posicions equivalents, i ocuparà un d'ambdós tetraedres.

Nogensmenys, cal esmentar que la distància M2-M2 sempre és, en valor absolut, més petita a baixa que a alta temperatura, la qual cosa és concordant amb l'evolució amb la temperatura d'aquesta longitud de difusió predita per Fontcuberta et al /8/.

SUBXARXA TETRAEDRICA 4f_{IV}

En les taules II-7 i II-8 expressem l'evolució de les distàncies més significatives d'aquesta subxarxa.

Observem un comportament molt semblant per ambdós temperatures: el tetraèdre es dilata com a conseqüència del

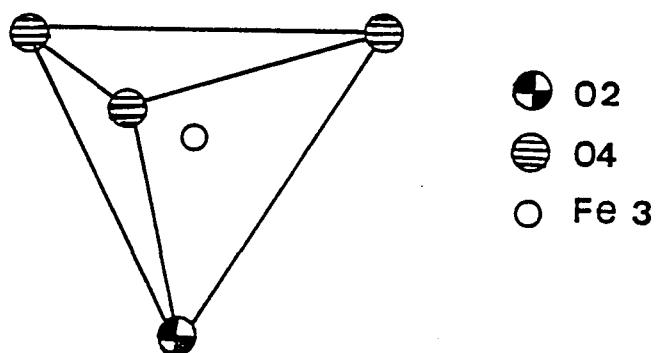


Figura II-20: subxarxa $4f_{IV}$: Políedre de coordinació de la posició M3.

x	M3-O4 (Å)	M3-O4(Å)	O2-O4 (Å)	O4-O4 (Å)
0.2	1.908	1.919	3.090	3.148
0.5	1.916	1.928	3.108	3.157
0.7	1.919	1.933	3.120	3.157
1.0	1.926	1.938	3.134	3.164

TAULA II-7: Evolució de les distàncies més significatives de la subxarxa $4f_{IV}$ ($T = 520$ °C).

x	M3-O4 (Å)	M3-O4(Å)	O2-O4 (Å)	O4-O4 (Å)
0.2	1.902	1.869	3.075	3.121
0.5	1.911	1.898	3.087	3.121
0.7	1.917	1.905	3.101	3.132
1.0	1.929	1.907	3.113	3.132

TAULA II-8: Evolució de les distàncies més significatives de la subxarxa $4f_{IV}$ ($T = 4.2$ K).

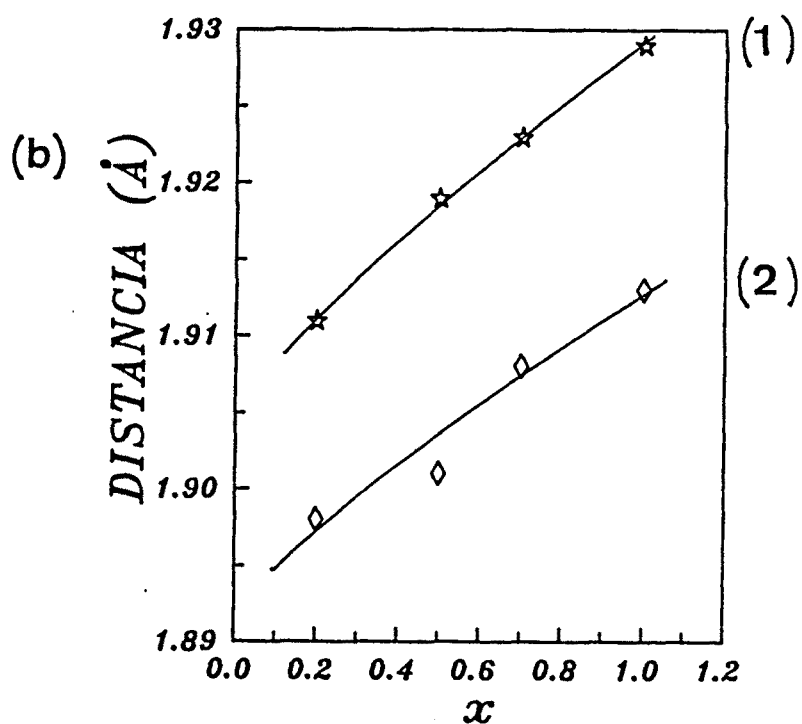
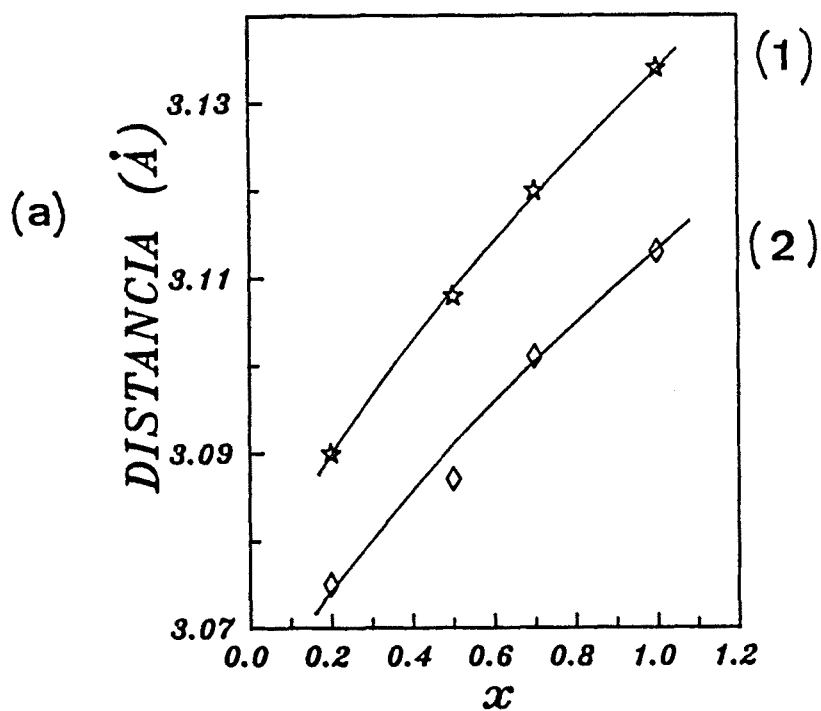


Figura II-21: Subxarxa $4f_{IV}$. (a) Evolució de la distància O2-O4: (1) $T = 520\text{ }^{\circ}\text{C}$ i (2) $T = 4.2\text{ K}$; (b) Evolució de la distància mitjana $\langle M3-O \rangle$: (1) $T = 520\text{ }^{\circ}\text{C}$ i (2) 4.2 K .

creixement de les distàncies 02-04 i 04-04 (la primera de manera més important), amb la qual cosa la distància mitjana <M3-O> augmenta (M3-02 i M3-04 creixen).

SUBXARXA OCTAEDRICA 4f_{VI}

En les taules II-9 i II-10 presentem l'evolució de les distàncies més significatives d'aquesta subxarxa per ambdues temperatures.

En aquesta subxarxa, el tret més significatiu és el fort creixement de la distància M4-M4, al mateix temps que la distància mitjana <M4-O> resta pràcticament invariable, en acostar-se el catió metàl·lic al pla format per oxígens 05 i, consegüentment, allunyar-se del pla d'oxígens 03 (M4-05 decreix i M4-03 creix). Tanmateix, observem dues lleugeres diferències: a alta temperatura, i) l'octàedre pateix una certa compressió axial (la distància 03-05 decreix), la qual no es produeix a baixa temperatura, i ii) el pla d'oxígens 03 s'estreny, mentre que a baixa temperatura es dilata.

SUBXARXA OCTAEDRICA 12k

En les taules II-11 i II-12 palesem l'evolució de les distàncies més significatives de la subxarxa 12k per a ambdues temperatures.

En aquesta subxarxa no apreciem una correlació significativa entre les evolucions dels diferents àtoms.

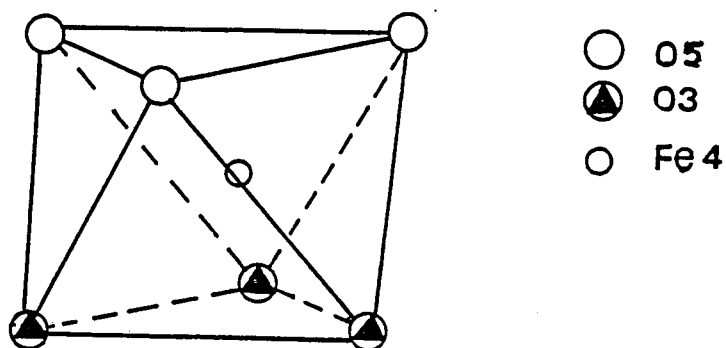


Figura II-22: Subxarxa $4f_{VI}$: Políedre de coordinació de la posició M4.

x	M4-O5 (Å)	M4-O3 (Å)	M4-M4 (Å)	O5-O5 (Å)	O3-O5 (Å)	O3-O3 (Å)
0.2	1.973	2.100	2.826	2.999	2.878	2.692
0.5	1.966	2.104	2.840	2.999	2.872	2.689
0.7	1.959	2.106	2.850	2.995	2.867	2.686
1.0	1.949	2.114	2.878	2.991	2.863	2.682

TAULA II-9: Evolució de les distàncies més importants de la subxarxa $4f_{VI}$ ($T = 520 \text{ }^\circ\text{C}$).

x	M4-O5 (Å)	M4-O3 (Å)	M4-M4 (Å)	O5-O5 (Å)	O3-O5 (Å)	O3-O3 (Å)
0.2	1.943	2.078	2.788	2.958	2.836	2.669
0.5	1.941	2.084	2.794	2.963	2.834	2.678
0.7	1.939	2.090	2.805	2.962	2.835	2.684
1.0	1.933	2.100	2.827	2.960	2.836	2.690

TAULA II-10: Evolució de les distàncies més importants de la subxarxa $4f_{VI}$ ($T = 4.2 \text{ K}$).

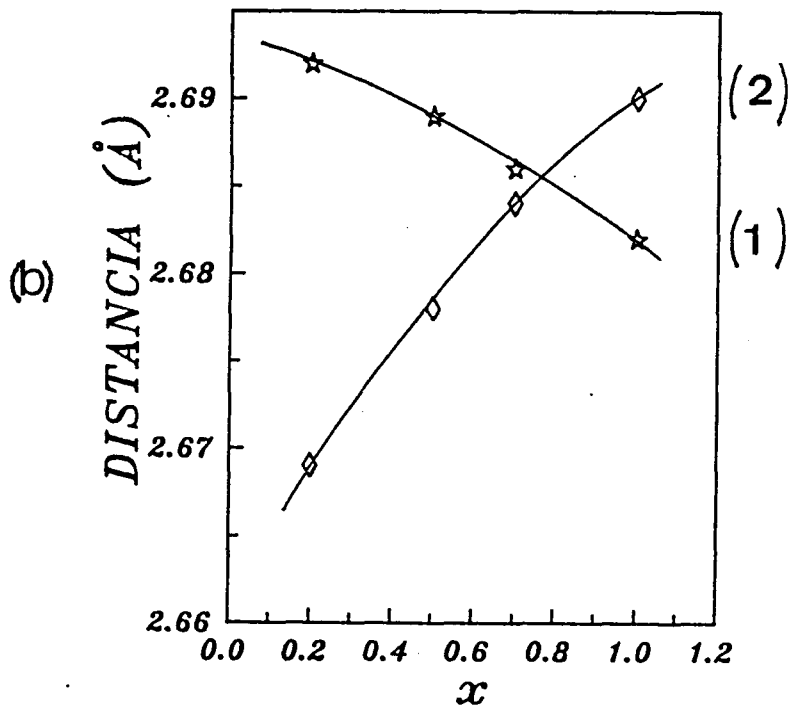
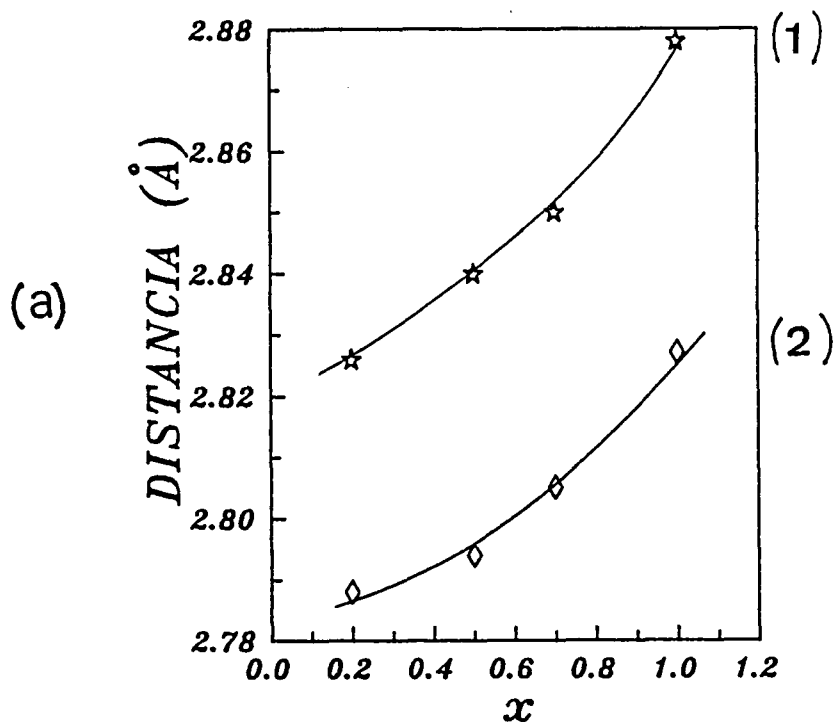


Figura II-23: Subxarxa $4f_{VI}$. (a) Evolució de la distància M4-M4: (1) $T = 520 \text{ }^\circ\text{C}$ i (2) $T = 4.2 \text{ K}$; (b) Evolució de la distància O3-O3: (1) $T = 520 \text{ }^\circ\text{C}$ i (2) $T = 4.2 \text{ K}$.

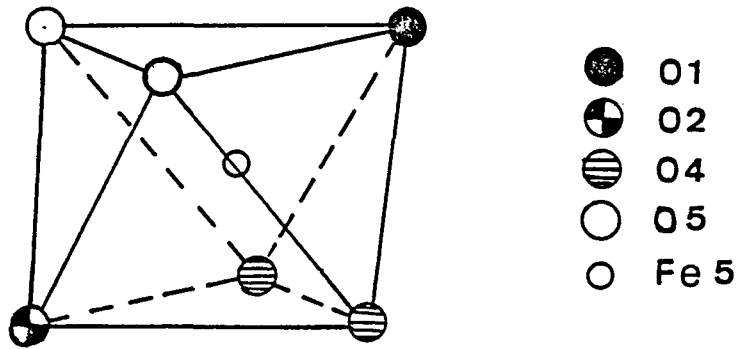


Figura II-24: Subxarxa 12k: Poliedre de coordinació de la posició M5.

x	M5-01 (Å)	M5-05 (Å)	M5-04 (Å)	M5-02 (Å)	<M5-0> (Å)
0.2	1.990	1.944	2.128	2.097	2.037
0.5	1.995	1.952	2.118	2.090	2.037
0.7	2.002	1.957	2.112	2.081	2.037
1.0	2.005	1.962	2.104	2.078	2.036

x	01-05 (Å)	05-05 (Å)	02-04 (Å)	04-04 (Å)	01-04 (Å)	05-02 (Å)
0.2	2.962	2.926	2.965	2.776	2.802	2.777
0.5	2.963	2.927	2.966	2.769	2.803	2.773
0.7	2.963	2.931	2.967	2.769	2.805	2.771
1.0	2.963	2.935	2.967	2.762	2.805	2.762

TAULA II-11: Evolució de les distàncies més rellevants de la subxarxa 12k en funció del dopatge ($T = 520 \text{ }^\circ\text{C}$).

x	M5-01 (Å)	M5-05 (Å)	M5-04 (Å)	M5-02 (Å)	<M5-0> (Å)
0.2	1.985	1.942	2.107	2.079	2.027
0.4	1.986	1.951	2.095	2.075	2.026
0.6	1.988	1.952	2.089	2.069	2.023
1.0	1.994	1.957	2.082	2.061	2.022

x	01-05 (Å)	05-05 (Å)	02-04 (Å)	04-04 (Å)	01-04 (Å)	05-02 (Å)
0.2	2.946	2.932	2.948	2.769	2.785	2.767
0.5	2.945	2.928	2.948	2.769	2.781	2.769
0.7	2.945	2.928	2.948	2.758	2.776	2.764
1.0	2.944	2.923	2.947	2.757	2.766	2.762

TAULA II-12: Evolució de les distàncies més rellevants de la subxarxa 12k en funció del dopatge ($T = 4.2 \text{ K}$).

c) Correlació entre l'evolució de les diferents subxarxes

Pel que fa a les correlacions entre les evolucions de les diferents subxarxes metàl·liques, podem concloure dient que:

- el volum dels tetraèdres $4f_{IV}$ augmenta en localitzar-se en aquesta subxarxa una concentració apreciable de cations Co^{2+} , de radi iònic més gran que els cations Fe^{3+} ($r(Fe^{3+ IV}) = 0.49 \text{ \AA}$, $r(Co^{2+ IV}) = 0.55 \text{ \AA}$). Per consegüent, les distàncies O2-O4 del tetraèdre creixen i els plans O4 de la subxarxa veïna 2a es separen. Ambdues subxarxes es veuen modificades d'igual manera tant a alta com a baixa temperatura.

- la substitució parcial de cations Ti^{4+} (de càrrega més gran que els cations Fe^{3+}) i Co^{2+} (més grans que els cations Fe^{3+}), en la subxarxa $4f_{VI}$ provoca un augment de la repulsió elèctrostàtica M4-M4 (els octaèdres $4f_{VI}$ comparteixen una cara), de tal manera que la distància M4-M4 augmenta i el catió metàl·lic es desplaça vers el pla d'oxígens O5, allunyant-se del pla O3. Tanmateix, apreciem dues diferents evolucions en funció de la temperatura. D'una banda, la distància O3-O3 dels octaèdres M4, decreix a alta temperatura, i creix a baixa temperatura, amb la qual cosa el pla d'oxígens O3 de la base de la bipiràmide veïna (situat a $z = 1/4$) segueix l'evolució contrària. D'altra banda, els octaèdres $4f_{VI}$ es comprimeixen a alta temperatura.

L'evolució de les distàncies de la bipiràmide a alta temperatura és probablement una conseqüència de la distorsió dels octaèdres veïns M4 (originada, bàsicament, per l'augment de la repulsió M4-M4). La inversió de la tendència a baixa temperatura només pot ésser conseqüència de la especial dinàmica dels cations M2. En realitat, la forta disminució de la distància O3-O3 (base de la bipiràmide) a baixa temperatura, apunta cap un congelament de la

difusió dels ions M2 entre els dos pous de potencial. Aquesta és, però, una hipòtesi que només pot verificar-se mitjançant una tècnica sensible a la dinàmica (i.e., Espectroscòpia Mössbauer).

Pel que fa a la relació entre els paràmetres de cel.la c/a , la Figura II-4 és entenedora: aquesta relació és, en funció del dopatge, pràcticament constant a alta temperatura i monòtonament creixent a baixa temperatura. Podem pensar que aquesta curiosa evolució de l'anisotropia de dilatació és la conseqüència de diversos efectes. En veritat, es tracta més aviat de simples constatacions:

- a alta temperatura no apreciem una direcció definida de creixement de la xarxa. Alhora que la subxarxa 2a es dilata axialment, la $4e(1/2)$ es comprimeix, la $4f_{IV}$ augmenta per un igual en totes direccions, i tant la $4f_{VI}$ com la 12k pateixen compressions axials molt lleugeres.

- a baixa temperatura, en comparació a alta temperatura, la subxarxa 2a es dilata de la mateixa manera, la $4e(1/2)$ es comprimeix menys i la $4f_{VI}$ no es comprimeix..

En el present estat de coneixements, resulta molt especulatiu intentar esbrinar quin és el veritable mecanisme de l'evolució anòmala del paràmetre c/a en funció de la temperatura. Tot sembla indicar, però, que la tendència cap el 'congelament' dels ions M2 podria trobar-se a l'origen d'aquest fenomen.

C. ESTRUCTURA I PROPIETATS MAGNETIQUES INTRINSIQUES

C.1 ESTRUCTURA MAGNETICA

Hem determinat l'evolució de l'estructura magnètica de la sèrie Co-Ti a partir dels difractorames de neutrons de la fase

ferrimagnètica. Tots els espectres han estat mesurats a $T = 4.2 \text{ K}$ i s'afinen mitjançant el paquet de programes PROFPV, modificació del programa estàndard de Rietveld (Fig. II-25). Els pics s'ajusten a una funció de Pseudo-Voight /3/.

En el procés d'afinament imposem que:

- els factors d'ocupació experimentals no varien respecte als afinats a $T = 520^\circ\text{C}$, de tal manera que, per a les contribucions nuclears, fixem la longitud de Fermi mitjana de cada posició a l'ajustada en la fase paramagnètica

- atès que la quantitat de cations Co^{2+} presents en l'estructura és petita, per a les contribucions magnètiques, prenem com a factor de forma magnètica el del Fe.

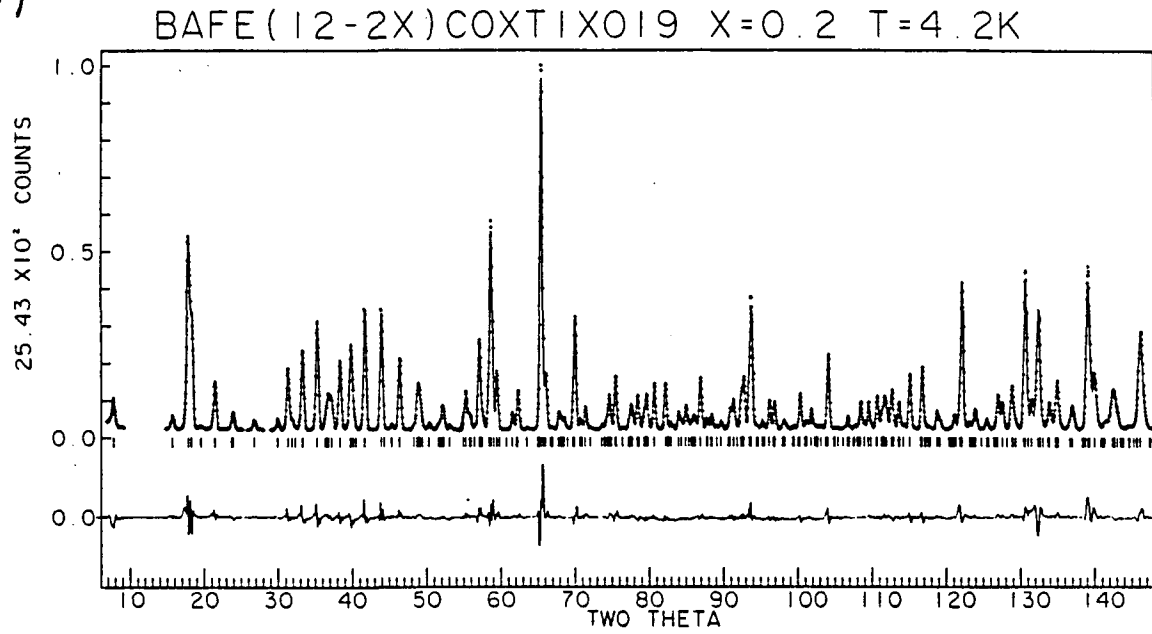
- l'estructura magnètica és la descrita en el Model de Gorter: estructura magnètica colineal i uniaxial, amb tres subxarxes de spin up ($2a$, $4e(1/2)$ i $12k$) i dues de spin down ($4f_{IV}$ i $4f_{VI}$).

Afinem, ahora, els paràmetres de cel.la (Fig. II-2, II-3, II-4 i II-5), les posicions atòmiques (Taula II-13), els moments associats a cada posició (Fig. II-26, II-27) i un factor de temperatura isòtrop per a cada element (Taula II-13). En la Figura II-28 representem el valor de la magnetització total per fórmula unitat (Magnetització de Saturació M_s) que es deriva dels moments magnètics afinats per a cada posició, assumint el Model de Gorter.

D'aquests afinaments cal esmentar:

- 1) Els índexs d'acord són pitjors que en la fase paramagnètica. Els índexs d'acord X^2 es troben al voltant del 9-10 % per a totes les mostres, a la vegada que els factors d'acord de Bragg valen a l'entorn del 6% per a les contribucions nuclears, i

(a)



(b)

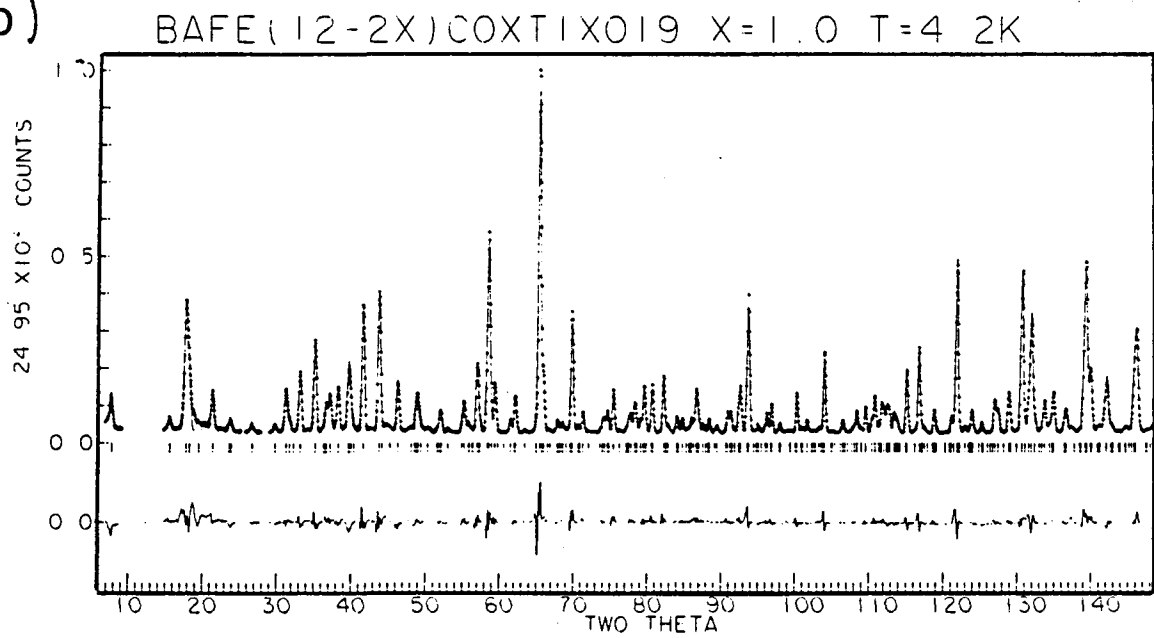


Fig. II-25 : Diffractogrames afinats per a la sèrie Co-Ti ($T = 4.2$ K): (a) $x = 0.2$, (b) $x = 1.0$

(a) $x = 0.2$

	x/a	y/b	z/c	B(Å ²)
Ba	0.6667	0.3333	0.25	0.1(1)
M1	0	0	0	0.29(2)
M2	0	0	0.2580(3)	0.29(2)
M3	0.3333	0.6667	0.0269(2)	0.29(2)
M4	0.3333	0.6667	0.1898(2)	0.29(2)
M5	0.1687(2)	0.3375(5)	-0.1082(1)	0.29(2)
O1	0	0	0.1509(3)	0.41(2)
O2	0.3333	0.6667	-0.0553(3)	0.41(2)
O3	0.1823(5)	0.3646(9)	0.25	0.41(2)
O4	0.1567(4)	0.3134(7)	0.0524(1)	0.41(2)
O4	0.5008(5)	1.0015(9)	0.1498(1)	0.41(2)

(b) $x = 1.0$

	x/a	y/b	z/c	B(Å ²)
Ba	0.6667	0.3333	0.25	0.5(1)
M1	0	0	0	0.32(2)
M2	0	0	0.2606(2)	0.32(2)
M3	0.3333	0.6667	0.0270(2)	0.32(2)
M4	0.3333	0.6667	0.1891(2)	0.32(2)
M5	0.1683(3)	0.3366(6)	-0.1074(1)	0.32(2)
O1	0	0	0.1511(2)	0.51(2)
O2	0.3333	0.6667	-0.0561(2)	0.51(2)
O3	0.1810(5)	0.3622(10)	0.25	0.51(2)
O4	0.1560(3)	0.3121(5)	0.0531(1)	0.51(2)
O4	0.5009(5)	1.0017(10)	0.1502(1)	0.51(2)

Taula II-13: Posicions atòmiques, factors de temperatura isòtrops i errors associats ($T = 4.2$ K) en funció del dopatge per (a) $x = 0.2$ i

(b) $x = 1.0$

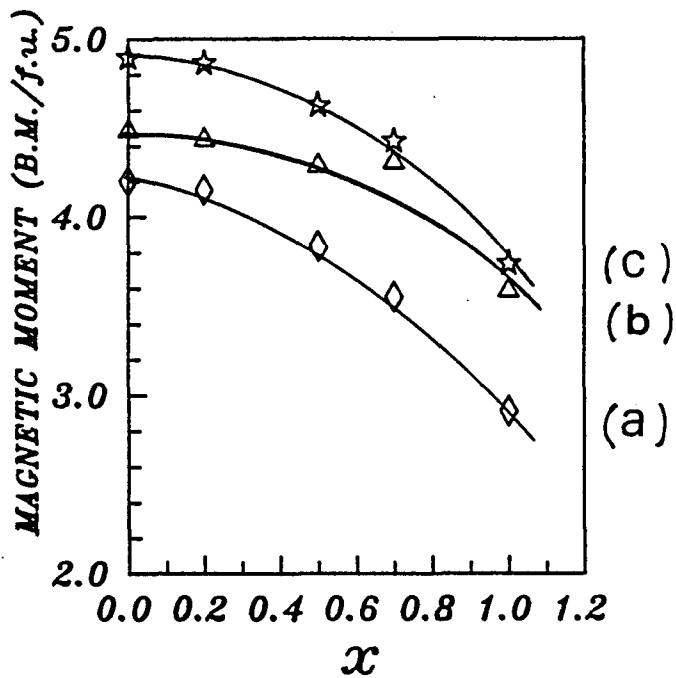


Figura II-26: Moments afinats per a les subxarxes (a) $4f_{VI}$, (b) $4f_{IV}$ i (c) 12K en funció del dopatge ($T = 4.2$ K).

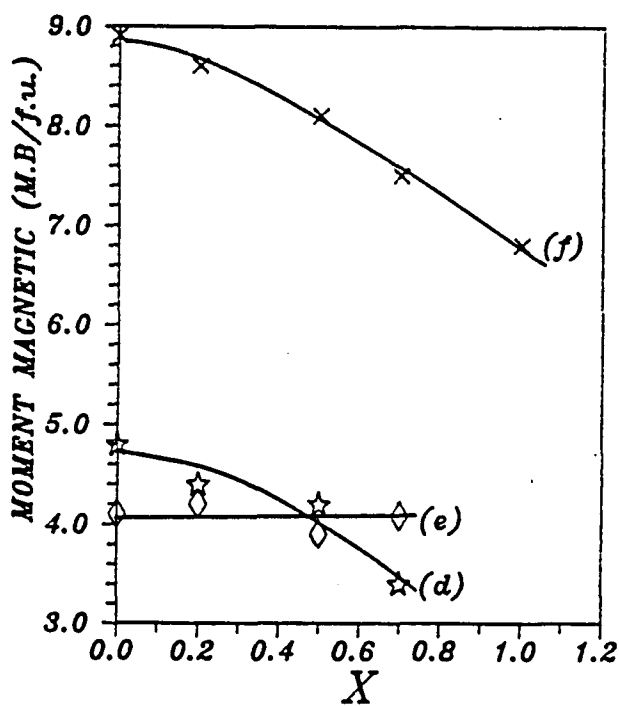


Figura II-27: Moments afinats per a les subxarxes (e) $2a$, (d) $4e(1/2)$ i (f) $2a+4e(1/2)$ en funció del dopatge ($T = 4.2$ K).

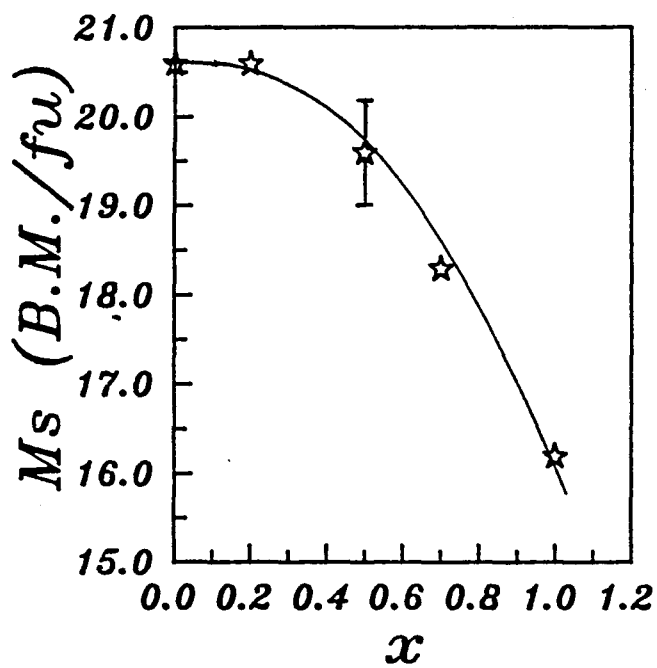


Figura II-28: Magnetització total per fórmula unitat assumint el Model de Gorter: $M_s = M(2a) + M(4e(1/2)) - 2 \cdot M(4f_{IV}) - 2 \cdot M(4f_{VI}) + 6 \cdot M(12k)$. Per $x = 0$ representem el valor deduit mitjançant difracció de neutrons /9/ ($M_s = 20.6(6) \mu_B/f.u.$)

del 7% per a les contribucions magnètiques, excepte per $x = 1.0$ on l'index de Bragg per a aquesta segona contribució creix sobtadament fins el 18%.

2) Tanmateix, si mirem la zona de baixos angles dels difractogrames (Fig. II-29), s'aprecia la progressiva aparició de pics molt amples que l'estructura magnètica colineal uniaxial no indexa. Aquest fenomen comença a ser evident per $x \approx 0.7$. No es tracta d'impureses, puix que els difractogrames d'alta temperatura no presenten aquestes contribucions (Fig. II-1).

3) D'altra banda, observem a una forta correlació entre els moments magnètics associats a les cinc posicions metàl·liques. Per exemple, per $x = 1.0$ no podem afinar per separar els moment de les subxarxes 2a i 4e(1/2). En general, és difícil d'afinar tots els moments a l'encop i, per tant, el valor més creïble és el de la magnetització de saturació M_s . Malgrat tot, es fa palès un augment del pendent de decreixement dels moments en funció del dopatge, en passar de $x = 0.7$ a $x = 1.0$

Tots aquests fets indiquen que l'estricta colinealitat de l'estructura magnètica es trenca progressivament en dopar i que, probablement, per sobre de $x \approx 0.7$ l'estat fonamentat ja no és l'associat a un ferrimagnet colineal, sinó el d'un ferrimagnet desordenat. En aquest sentit, podem entendre aquesta nova situació com la precursora de la nova estructura magnètica helicoidal que apareix per sobre de $x \approx 1.2$ /10,11/.

C.2 PROPIETATS MAGNETIQUES INTRINSIQUES

Les corbes de magnetització $M(H)$ han estat mesurades a $T = 4.2$ K sota camp magnètic màxim $H = 200$ kOe mitjançant la tècnica

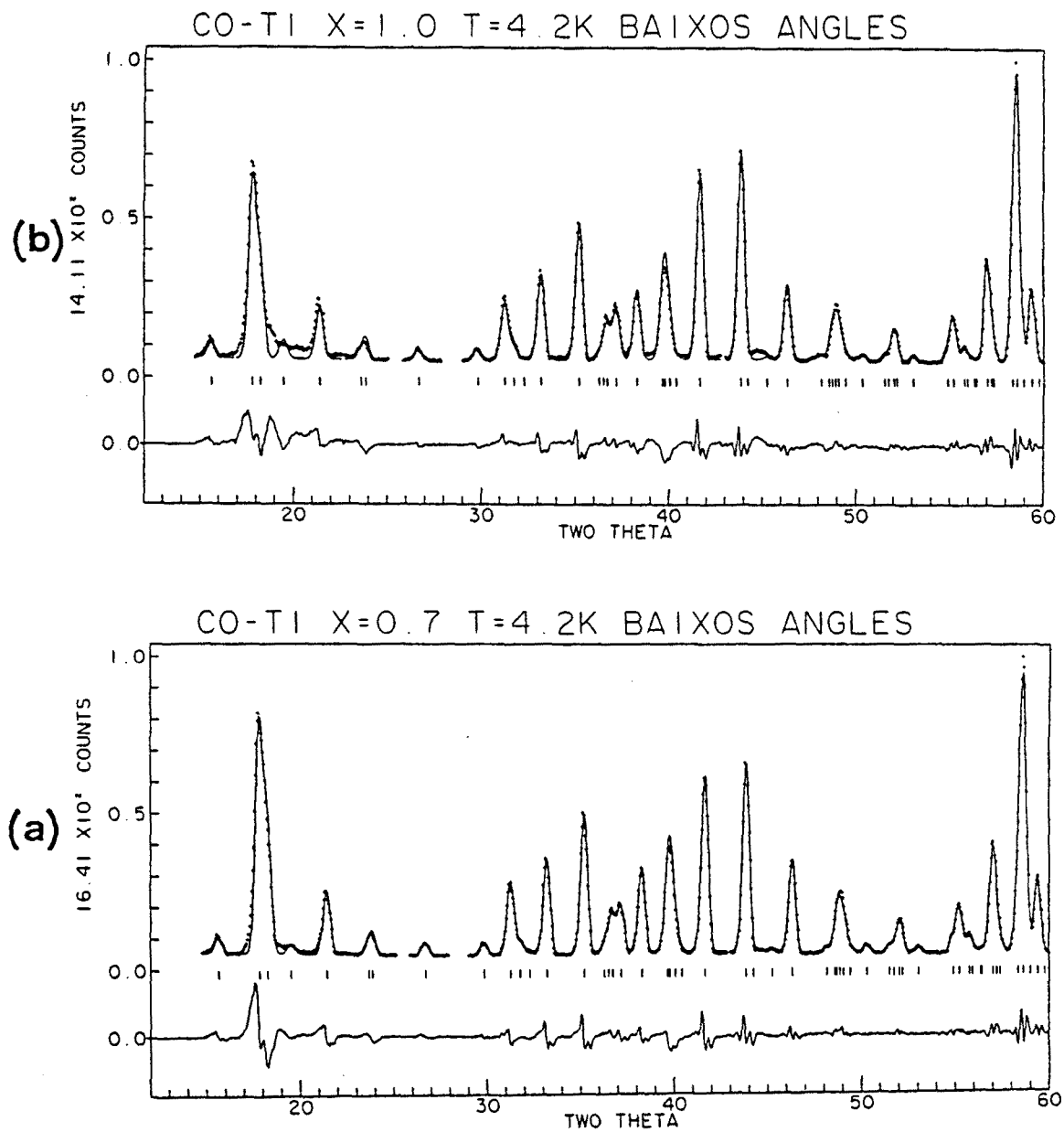


Figura II-29: Progressiva aparició en la zona de baixos angles de pics no indexats per l'estructura magnètica colinal uniaxial ($T = 4.2 \text{ K}$) (a) $x = 0.7$, (b) $x = 1.0$.

d'extracció axial del Service National des Champs Intenses de Grenoble (Fig. II-30).

Experimentalment, podem expressar, fins a tercer ordre, la dependència de la magnetització amb el camp aplicat, de la següent manera /12/:

$$M(H) = M_s \cdot (1 - A_1/H - A_2/H^2 - A_3/H^3) + X_d \cdot H + D \cdot H^{1/2} \quad (12)$$

expressió que es coneix com la Llei d'Aproximació a la Saturació, i que, en la regió d'alt camp, quan s'assoleix la saturació, s'expressa:

$$M(H) = M_s + X_d \cdot H \quad (13)$$

M_s és la magnetització de saturació, X_d la susceptibilitat d'alt camp i D és la constant de rigidesa de les ones d'spin. El terme $1/H$ s'associa a la presència d'inhomogeneïtats en la mostra /13/ i els termes $1/H^2$ i $1/H^3$ depenen de l'anisotropia magnetocristal.lina /14/. Per a un sistema d'anisotropia uniaxial les constants A_2 i A_3 valen /15/,

$$A_2 = M_s^{-2} \cdot (0.2667 \cdot K_1^2 + 0.6095 \cdot K_1 \cdot K_2 + 0.4063 \cdot K_2^2) \quad (14)$$

$$A_3 = M_s^{-3} \cdot (0.1524 \cdot K_1^3 + 0.8127 \cdot K_1^2 \cdot K_2 + 0.8866 \cdot K_1 \cdot K_2^2 + 0.3637 \cdot K_2^3)$$

suposant que els únics termes significatius de l'energia d'anisotropia siguin els associats a la primera i segona constant d'anisotropia, K_1 i K_2 .

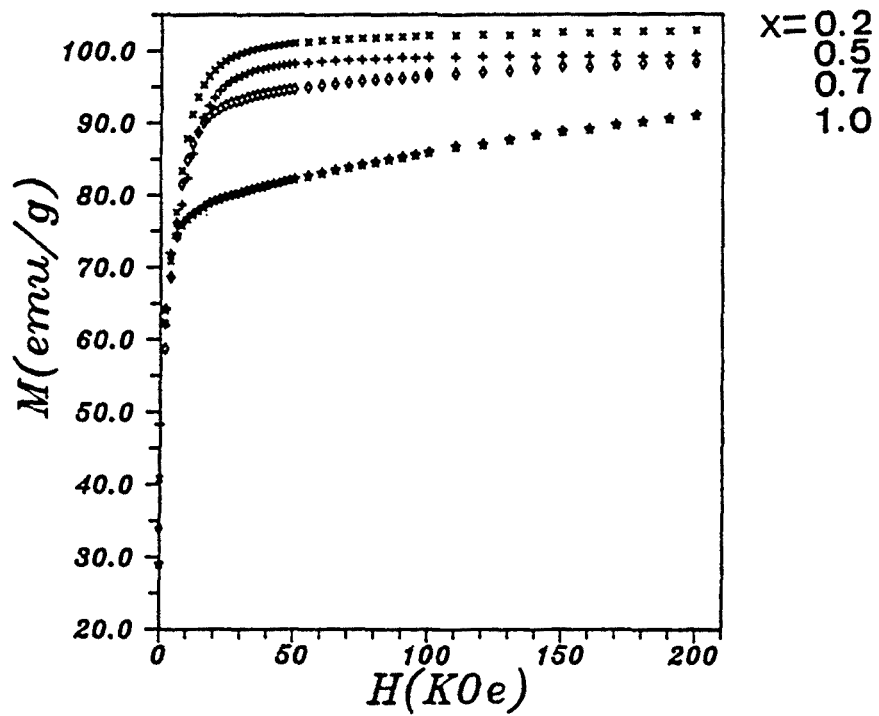


Figura II-30: Corbes de magnetització $M(H)$ de la sèrie Co-Ti ($T = 4.2 \text{ K}$).

En la Figura II-31 representem el valor de la magnetització de saturació M_s i de la susceptibilitat diferencial d'alt camp X_d en funció del dopatge. En la Figura II-32 representem el valor de la primera constant d'anisotropia en funció del dopatge. Tots els valors resulten de l'ajust de les corbes de magnetització experimentals a les expressions (12) i (14).

Observem que per a valors del dopatge superiors a $x \approx 0.5$ es fa palès un fort decreixement de la magnetització de saturació i un augment sobtat de la susceptibilitat d'alt camp, tot i indicant un creixement brusc dels efectes derivats de la no-colinealitat de l'estructura magnètica. Aquestes variacions, van acompanyades d'un augment del ritme de decreixement de la primera constant d'anisotropia. En aquest sentit, malgrat que es possible d'ajustar l'estructura magnètica global al model colineal uniaxial, el fort eixamplament dels pics de Bragg magnètics que apreciem en la regió de baixos angles per sobre de $x \approx 0.7$, podria indicar l'aparició de correlació magnètica a curt abast entre regions no colineals, sense que aquesta correlació doni lloc a un veritable ordre no-colineal de llarg abast. Aquests resultats coincideixen amb els donats per Sadykov et al. per a mostres monocristal.lines /10,11/: malgrat que l'estructura global es manté ferrimagnètica fins a $x = 1.2$, presenta una forta no-colinealitat local, que podria començar a correlacionar-se al voltant de $x \approx 0.7$, tot esdevenint, finalment, una nova estructura magnètica helicoïdal. En la Figura II-33 representem un esquema del diagrama de fases que proposen aquests autors.

D'altra banda, els valors de la primera constant d'anisotropia que hem deduït de la LAS s'extraplen a zero al

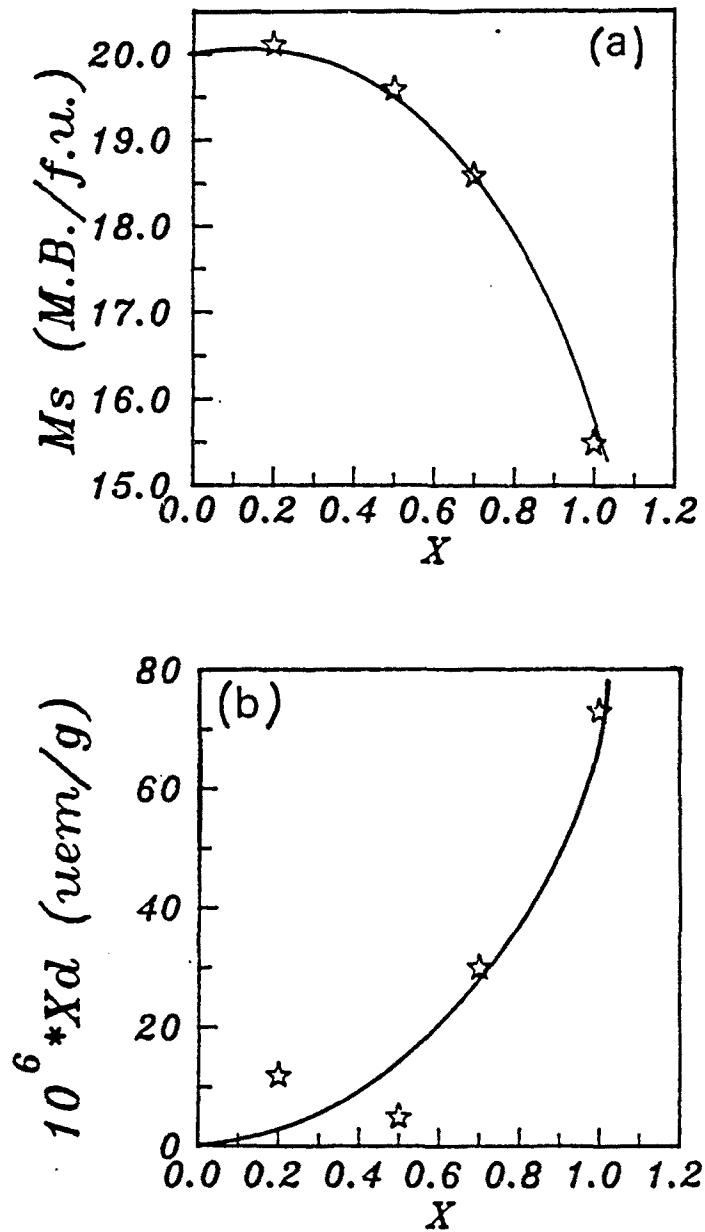


Figura II-31: (a) Magnetització de saturació M_s i (b) susceptibilitat d'alt camp X_d , en funció del dopatge ($T = 4.2$ K).

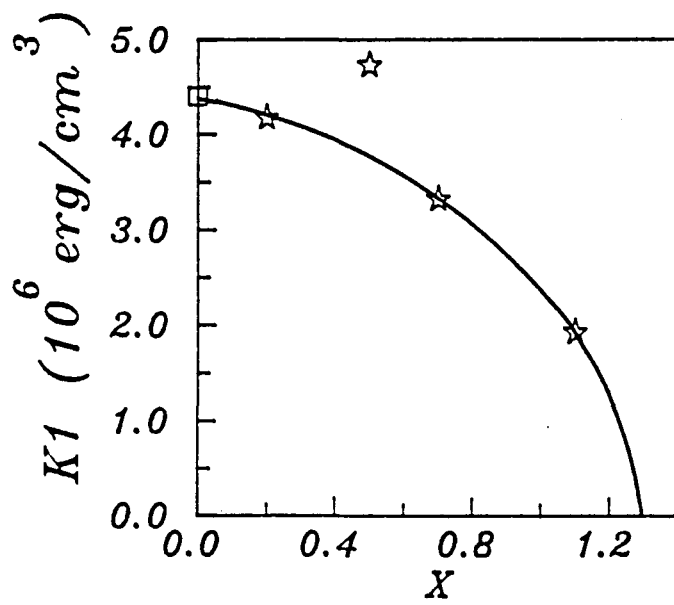


Figura II-32: Primera constant d'anisotropia K_1 en funció del dopatge ($T = 4.2 \text{ K}$).

voltant de $x \approx 1.3$. Sadikov et al. /11/ troben, per a mostres monocristal·lines, que aquest fet es produeix per $x = 1.4$. (Fig. II-34).

Les mesures magnètiques poden ajudar-nos a decidir quina, d'entre tot el ventall de distribucions catióniques compatibles amb les expressions (9), (10) i (11), és la més plausible: donada una distribució catiónica, derivem el moment magnètic total assumint que l'estructura magnètica és la descrita pel model de Gorter (estructura magnètica colineal uniaxial amb tres subxarxes de spin up, 2a, 4e(1/2) i 12K, i dues de spin down, 4f_{IV} i 4f_{VI}). Prenem $m(\text{Fe}) = 5 \mu_B$ (Fe³⁺: ⁶S), $m(\text{Co}) = 3.7 \mu_B$ (Co²⁺: ⁴F) i $m(\text{Ti}) = 0$ (Ti⁴⁺: 3p⁶).

En la Figura II-35 comparem els valors experimentals de la magnetització de saturació (derivats de les corbes de magnetització) amb els deduïts a partir dels moments magnètics de les subxarxes metàl·làques obtinguts mitjançant difracció de neutrons. En la Figura II-36 comparem els valors experimentals de la magnetització de saturació amb els deduïts de la distribució catiónica entre ambdós cassos límit.

A partir d'aquests resultats podem concloure:

1) la magnetització de saturació deduïda dels moments afinats pels difractogrames de baixa temperatura, i els valors obtinguts de les corbes de magnetització, coincideixen dins l'interval d'error associat als valors experimentals (Fig. II-35).

2) la magnetització de saturació derivada de la distribució catiónica en el límit inferior (no hi ha Co²⁺ en la subxarxa octaèdrica 4f_{VI} i, conseqüentment, una quantitat superior de cations Ti⁴⁺ es localitzen en aquesta subxarxa en comparació als

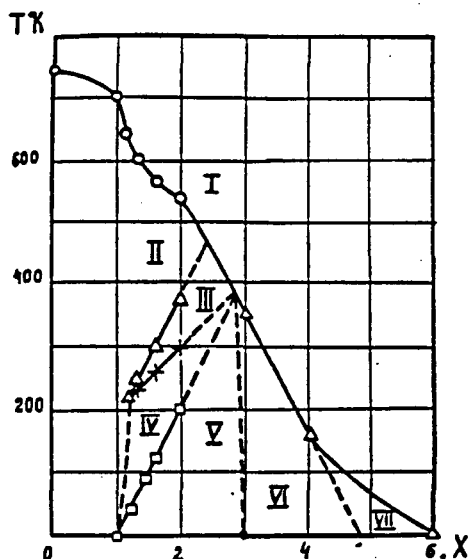


Figura II-33: Diagrama de fases (T,x) proposat per Sadykov et al. /10,11/ per a l'evolució de l'estructura magnètica de la sèrie Co-Ti. Diferents regions: I) Paramagnet, II) ferrimagnet, III) conus ferrimagnètic al llarg de l'eix hexagonal, IV) hèlices antiferromagnètiques amb diferents períodes, V) regions antiferromagnètiques amb regions helicoïdals i colineals, VI) ordre antiferromagnètic, VII) material magnètic fortament diluit.

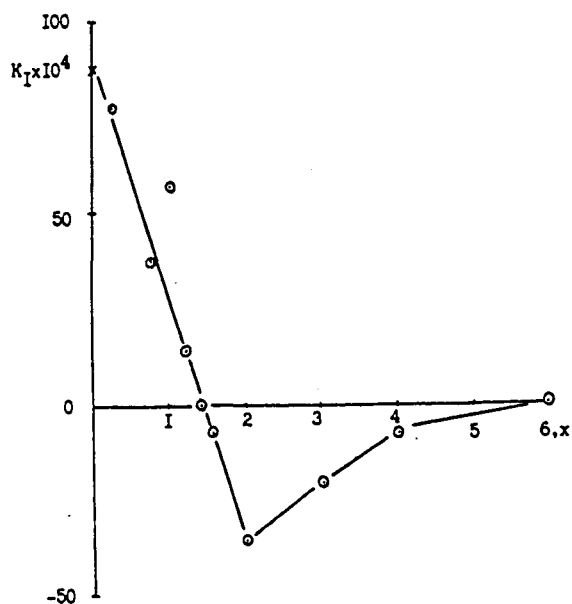


Figura II-34: Primera constant d'anisotropia en funció del dopatge per un monocristall de la sèrie Co-Ti ($T = 80 \text{ K}$) /11/

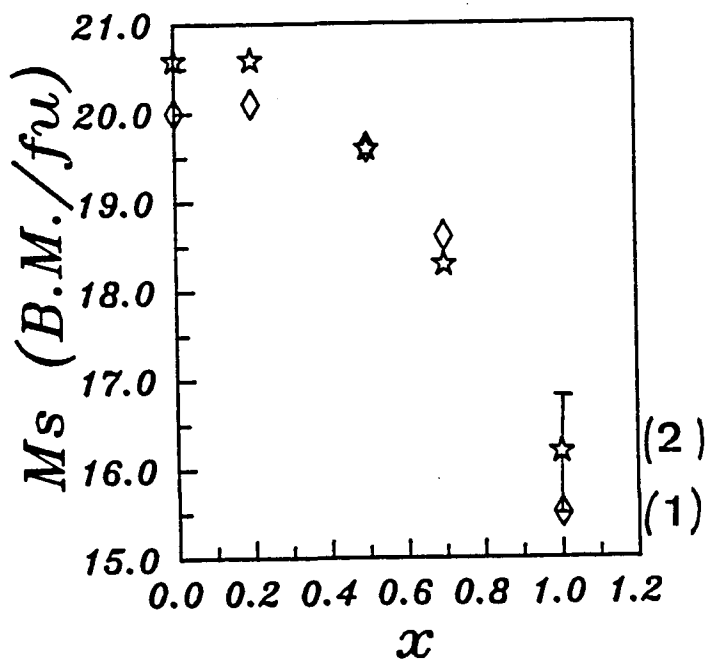


Figura II-35: Valors del moment magnètic total per f.u.: (1) experimentals (corbes de magnetització) (2) obtinguts a partir dels moments de cada subxarxa deduïts per difracció de neutrons. Per $x = 0$ prenem $M_s = 20.6$ (6) μ_B /f.u. per a la difracció de neutrons /9/, i $M_s = 19.98$ (2) μ_B /f.u. per a les mesures de magnetització /16/.

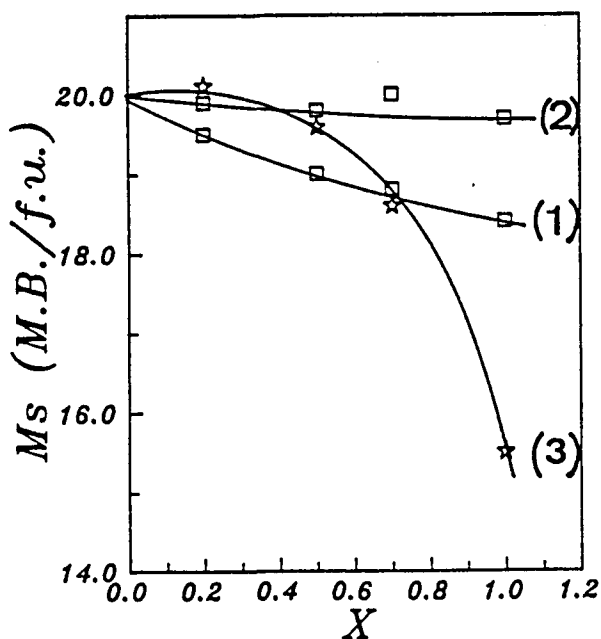


Figura II-36: Valors del moment magnètic total per f.u.: derivats de la distribució catiónica en el límit (1) superior, (2) inferior i, (3) valors experimentals.

que ho fan a la 12K) correspon als valors experimentals fins $x \approx 0.5$ (Fig. II-36). Vist que la susceptibilitat d'alt camp no creix fins a valors superiors del dopatge (Fig. II-31 (b)), l'estructura magnètica ha d'ésser força colineal, amb la qual cosa creiem que el límit inferior és una mesura bastant realista de la distribució catiónica per a dopatges inferiors a $x \approx 0.5$. Obviament, aquesta preferència pot modificar-se en graus de dopatge superiors. En aquesta regió apareix una certa no-colinealitat local, molt important per sobre de $x \approx 0.7$, i no podem extreure cap conclusió en referència a la distribució catiónica.

D. CONCLUSIONS

Pel que fa a la distribució catiónica:

1) Les subxarxes octaèdrica 2a i pseudotetraèdrica $4e(1/2)$ es troben pràcticament ocupades per cations Fe^{3+} (subxarxa 2a: 98% de cations Fe^{3+} per $x = 0.2$ i 96% per $x = 1.0$; subxarxa $4e(1/2)$: 98% de cations Fe^{3+} per $x = 0.2$ i 90% per $x = 1.0$)

2) Aproximadament el 50% del total de cations Co^{2+} que entren en l'estructura, es localitzen en la posició tetraèdrica $4f_{IV}$. Al mateix temps, observem que la quantitat de cations Co^{2+} que són substituïts en els tetràedres és de l'ordre del 10% superior a la quantitat total substituïda en els octàedres, la qual cosa implica una marcada preferència d'aquests cations pels entorns de coordinació tetraèdrica.

3) Per a les subxarxes octaèdriques 12k i $4f_{VI}$ hem restringit les possibles ocupacions a un interval de substitucions força estret: només són possibles les distribucions catióniques per a les quals la relació entre els cations Ti^{3+} localitzats en la

subxarxa 12k i els localitzats en la $4f_{VI}$ es troba dins l'interval (0.8,4). Anomenem els extrems d'aquest interval, límit inferior i superior, respectivament. En qualsevol cas, aquests cations presenten una jerarquia de preferències $4f_{VI} > 12k > 2a$, en tant que pels cations Co^{2+} la jerarquia de preferències, d'entre les subxarxes octaèdriques, depèn del cas límit que escollim.

4) les mesures de magnetització i els espectres de difracció de neutrons a baixa temperatura ens ajuden a decidir quin d'ambdós casos límit representa la distribució catiónica real: els cations Co^{2+} semblen no entrar en la subxarxa $4f_{VI}$, si més no fins $x \approx 0.5$, amb la qual cosa els cations Ti^{4+} prefereixen aquesta subxarxa enfront de la 12K. Per a valors més grans del dopatge, la no-colinealitat de l'estructura magnètica no ens permet decidir si aquesta tendència se conserva.

5) Com a conseqüència d'aquesta substitució catiónica, les distàncies atòmiques varien amb el dopatge. La localització de cations Co^{2+} en la subxarxa $4f_{IV}$ provoca un augment del volum d'aquests tetraèdres, amb la qual cosa les subxarxes veïnes 2a es dilaten axialment. Tanmateix, la substitució parcial de cations Ti^{4+} en la subxarxa $4f_{VI}$ augmenta la repulsió electrostàtica M4-M4 i la distància entre ambdós cations metàl·lics creix. Finalment, observem que les posicions equivalents M2 se separen i que la distància M2-M2 és més gran a alta temperatura, tal i com havia estat predit.

Pel que fa a l'estructura i propietats magnètiques:

1) la forta reducció de la magnetització de saturació i l'augment brusc de la susceptibilitat d'alt camp per a $x \approx 0.7$ suggereixen que la colinealitat de l'estructura magnètica

es trenca per sobre d'aquest valor. Aquests resultats són compatibles amb les anomalies observades en els difractogrames de la fase de baixa temperatura en la zona de baixos angles, i amb les diferències entre els valors experimentals de la magnetització de saturació i els deduïts de la distribució catiónica, suposant una estructura magnètica colineal uniaxial. Tots aquests fets semblen indicar que el desordre associat a la substitució catiónica introdueix una certa inclinació local dels spins com a conseqüència de la supressió d'un conjunt d'interaccions de superbescanvi.

2) Aquests resultats coincideixen amb els donats per Sadykov et al. /10,11/ per a mostres monocristal·lines: malgrat que l'estructura magnètica global es manté ferrimagnètica fins $x = 1.2$, existeix una forta no-colinealitat local. En aquest sentit, les contribucions magnètiques observades en la regió de baixos angles dels espectres de difracció de neutrons per sobre de $x \approx 0.7$, podrien indicar una certa correlació espacial entre regions no colineals, sense que aquesta doni lloc a ordre de llarg abast per sota de $x = 1.0$. Altrament, aquests autors esmenten que la primera constant d'anisotropia esdevé zero per $x = 1.4$, mentre que les nostres dades s'extrapolen aquest valor al voltant de $x \approx 1.3$.

3) L'origen del progressiu trencament de la colinealitat pot trobar-se en la localització de cations diamagnètics Ti^{4+} en la subxarxa octaèdrica $4f_{VI}$, la qual cosa enfebleix les interaccions $12K-4f_{VI}$, vitals en l'equilibri crític dels camins de superbescanvi, de manera que l'energia associada al bescanvi isòtrop s'acosta a d'altres termes de segon ordre en la hamiltoniana magnètica, tals com la interacció antisimètrica o l'anisotropia magnetocristal·lina. En aquest sentit, la subxarxa

12K és la més sensible a la substitució catiónica.

4) Finalment, cal esmentar que qualsevol determinació clara del diagrama de fases magnètic i de l'evolució dels paràmetres magnètics intrínsecs per a valors del dopatge superiors a $x = 1.0$, ha de realitzar-se per a mostres monocristal·lines. Únicament d'aquesta manera podrem estudiar amb detall el diagrama de fases magnètic proposat.

2.2. SERIE DE DOPATGE Co-Sn

A. SÍNTESI I TAMANY DE PARTICULA

La síntesi de les mostres policristal·lines de $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Sn}_x\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 1$) utilitzades en el present estudi, ha estat realitzada pel grup de M. Vallet i J. González-Calvet, del Dpto de Química Inorgànica de la Universidad Complutense de Madrid, mitjançant el mètode dels precursors organometàl·lics /17/. El procés de síntesi es divideix en dos estadis:

a) **Tractament tèrmic base:** es parteix de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dissolt en aigua destil·lada, precipitat mitjançant una dissolució amoniacal i rentat fins assolir la neutralitat. Posteriorment, es dissol una barreja, d'estequiometria adient, d'aquest precipitat i de BaCO_3 , introduint-hi els cations Co^{2+} i Sn^{4+} en forma de sals o òxids. La concentració d'aquests dos cations es controlada (fins a 10 ppm), amb les tècniques d'absorció atòmica i termogravimetria. Finalment s'hi afegeix etilenglicol per tal d'augmentar la viscositat. El sòlid orgànic amorf que resulta es descompon a 723 K.

b) **Tractament tèrmic acumulatiu:** a partir del tractament tèrmic base totes les mostres són sotmeses a un mateix tractament tèrmic acumulatiu (Taula II-14).

Els espectres de difracció de Raig-X dels components finals demostren la presència majoritaria de la fase hexaferrita tipus M, acompanyada d'un petit percentatge residual de la fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. La morfologia i el tamany cristal·lí es determinen a partir de fotografies de Microscopia Electrònica de Transmissió (TEM) (Fig. II-37) i de l'eixamplament dels pics de difracció de Raig-X /18/.

T (°C)	t (hores)
450	16
600	24
700	3
800	2
900	1

TAULA II-14: Tractament tèrmic acumulatiu seguit per a la síntesi de les mostres de la sèrie Co-Sn.

x	Raig-X		TEM	
	D(Å)	t(Å)	D(Å)	t(Å)
0.2	1120	400	1500	400
0.5	1190	420	2500	400
0.6	1750	365	2500	300
0.8	2600	420	3000	500
1.0	760	300	5000	indeterminat

Taula II-15: Tamany de partícula /18/ per a la sèrie Co-Sn en funció del dopatge: D i t, diàmetre i alçada de la plaqueta, respectivament.

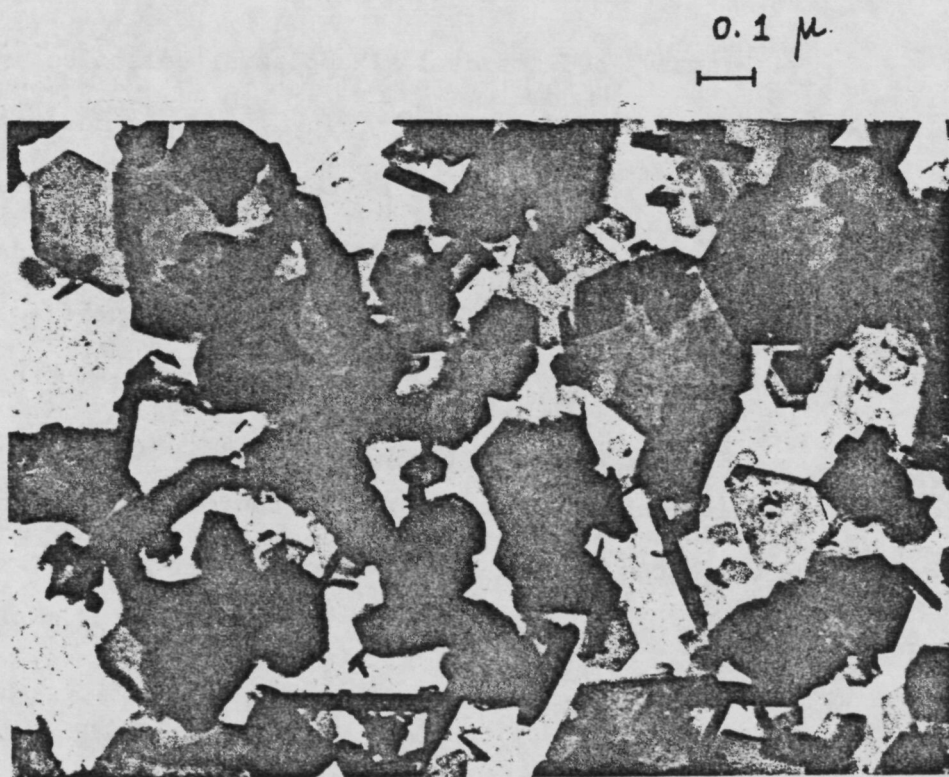


Figura III-37: Fotografia de TEM de la mostra $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Sn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0.8$).

Pernet et al. /18/ donen, per aquestes mateixes mostres, els tamany de partícula recollits en la Taula II-15.

Aquest estudi palesa que:

- malgrat que el tractament tèrmic és el mateix per a totes les mostres, el tamany cristal·lí augmenta amb el grau de dopatge. Les fotografies de TEM evidencien la bona homogeneïtat i morfologia cristal·lina per a tota la sèrie, excepte de la mostra $x = 1.0$.

- els tamany deduïts de l'eixamplament dels pics de difracció de Raig-X són sistemàticament més petits que els deduïts de microscopia electrònica. Aquest fet és el resultat del tipus de promig que realitza cadascuna d'aquestes tècniques: per a la segona el promig s'efectua per a les partícules de tamany gran, mentre que la primera amitjana el tamany de totes les partícules de la mostra policristal·lina. En aquest sentit, la diferència observada per $x = 1.0$ és fàcilment explicable: la microscopia electrònica ens informa de la presència de dos tipus de partícules, unes de molt grans ($D \approx 5000 \text{ \AA}$), i d'altres molt petites ($D < 300 \text{ \AA}$), amb la qual cosa el tamany obtingut per Raig-x és la mitjana extesa als dos tipus de partícules.

B. CARACTERITZACIO ESTRUCTURAL

B.1. RESULTATS EXPERIMENTALS

Els espectre de difracció de neutrons per a mostres policristal·lines han estat realitzats en el Difractòmetre d'Alta Resolució D2B de l'Institut Laue-Langevin de Grenoble amb $\lambda = 1.954 \text{ \AA}$.

Tots els difractogrames es mesuren en la fase

paramagnètica a $T = 520 \text{ }^\circ\text{C}$ i s'afinen pel Mètode de Rietveld /1/ mitjançant el paquet de programes STRAP /2/.

Del procés d'afinament, cal esmentar:

1) la presència de les dues fases observades per Raig-X, i) una fase majoritària corresponent a la ferrita hexagonal tipus M (grup d'espai $P6_3/mmc$), que anomenem fase 1, i ii) una fase residual minoritària corresponent a l'òxid de ferro $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (grup d'espai $R\bar{3}c$), que anomenem fase 2. La concentració relativa d'ambdues fases pot calcular-se a partir de la relació /19/:

$$X_2 = 100 / (1 + r_{12}) \quad (15)$$

$$r_{12} = (K_1 \cdot V_{c1} \cdot Z_1 \cdot M_1) / (K_2 \cdot V_{c2} \cdot Z_2 \cdot M_2)$$

$$X_1 = 100 - X_2$$

on X_1 i X_2 representen el tant per cent en pes, K_1 i K_2 els factors d'escala, V_{c1} i V_{c2} el volum de la cel.la unitat i Z_1 i Z_2 el nombre d'unitats de fórmula per cel.la unitat, per a les fases 1 i 2, respectivament.

Per tal de determinar tots aquests paràmetres, afinem alhora, per a ambdues fases: els factors d'escala, els paràmetres de cel.la, les posicions atòmiques i un factor isòtrop de temperatura per a cada element. Tanmateix, afinem els factors d'ocupació experimentals per a la fase M. En qualsevol cas, suposem el perfil dels pics de difracció una funció de Pseudo-Voight /3/ i ajustem el paràmetre de barreja de les components gaussiana i lorentziana d'aquesta (Fig. II-38).

2) l'aparició sistemàtica de diferències entre el perfil experimental i el calculat en certes regions del

X=0.2

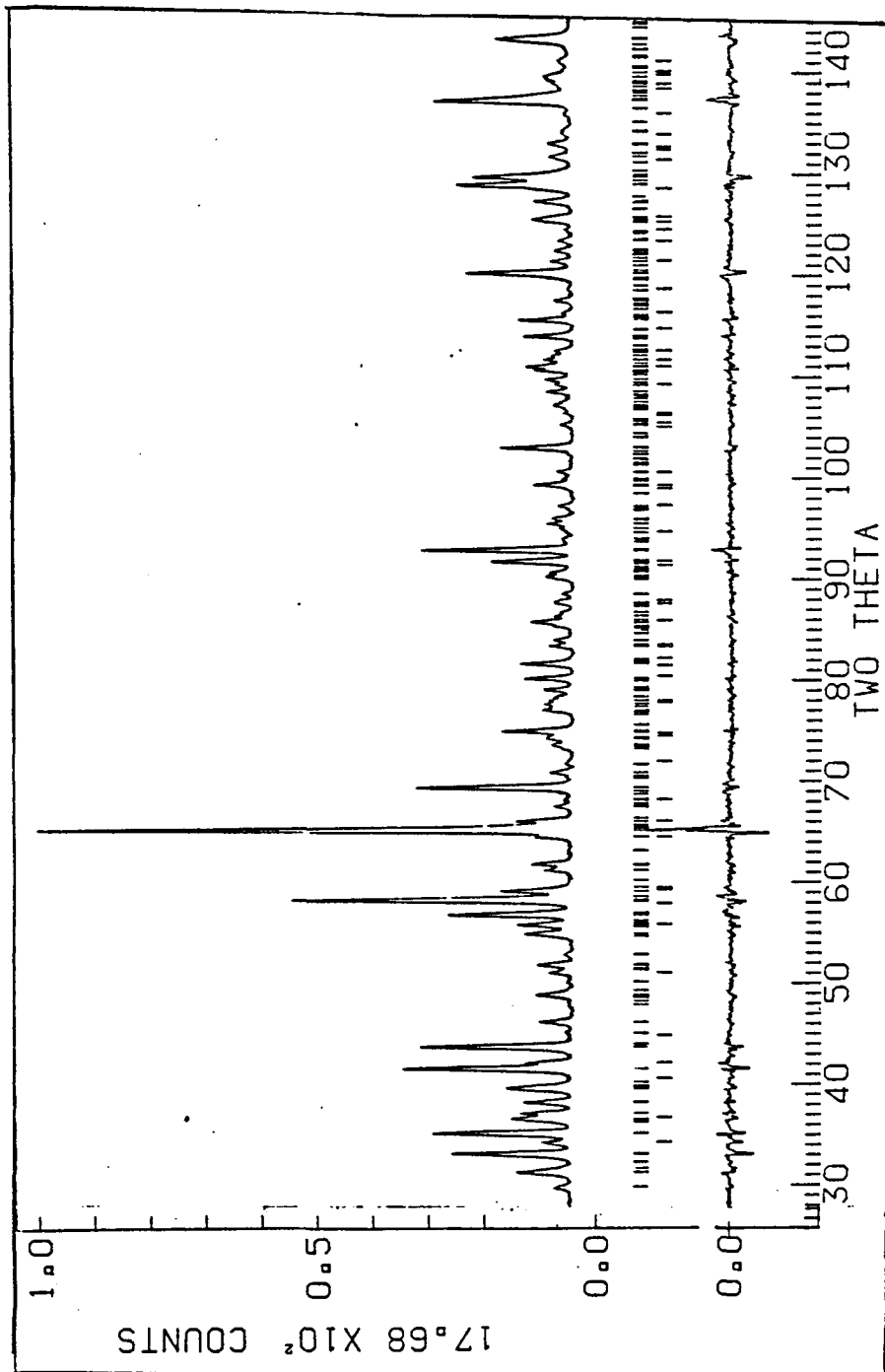
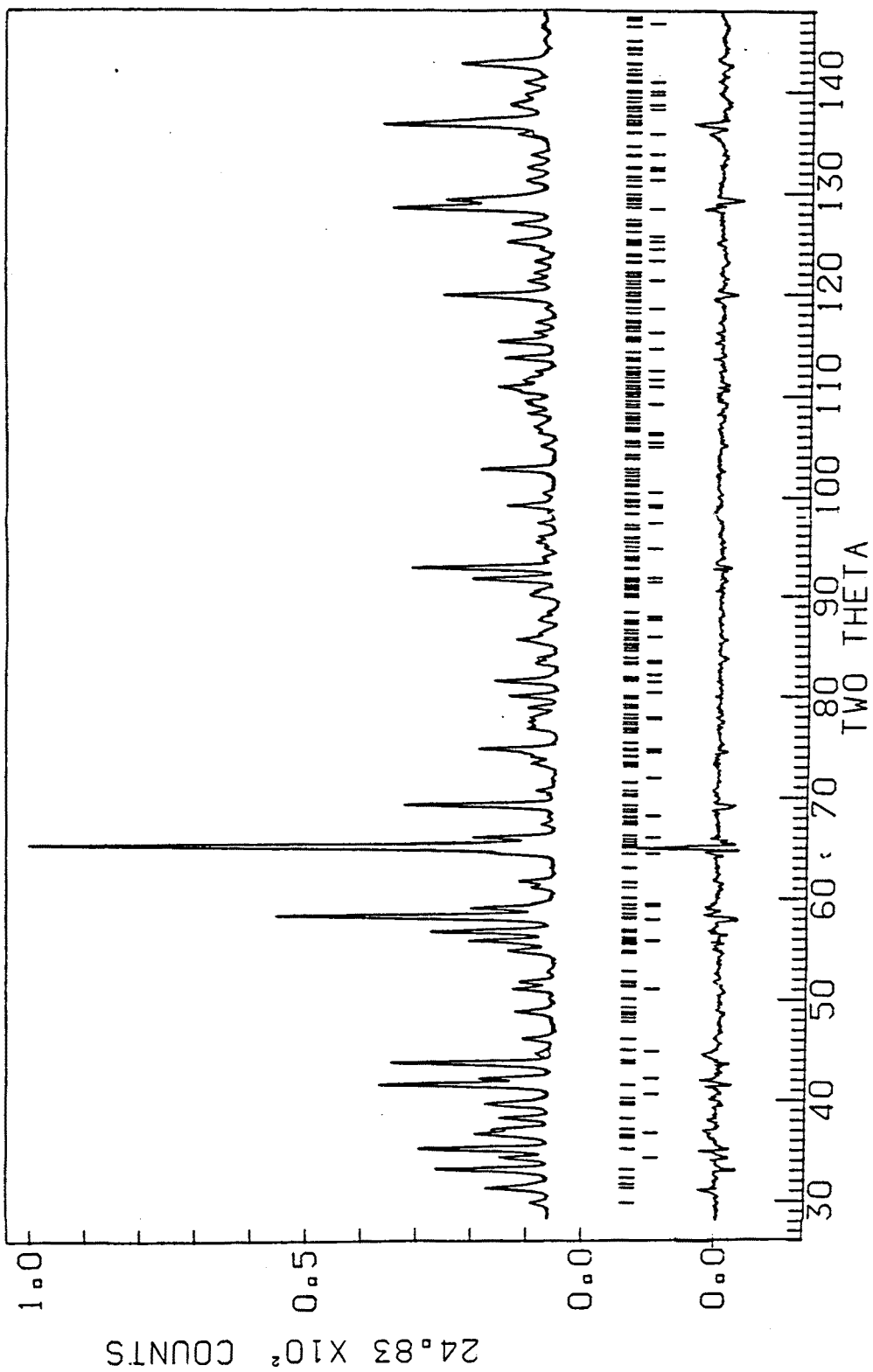


Figura II-38. Sèrie Co-Sn: Espectres de difracció experimental-ajustat per a les mostres amb $x = 0.2$ i 0.6 ($T = 520^\circ\text{C}$).

X=0.6



diffractograma:

- per $x = 0.2$ i 0.4 la diferència es relativament gran, al voltant de $2\theta \approx 65^\circ$ i és apreciable quan $2\theta \approx 137^\circ$.

- per $X = 0.6$ i 1.0 la diferència es manté per $2\theta \approx 65^\circ$, s'agreuja al voltant de $2\theta \approx 137^\circ$ i apareix clarament un pic no indexat per $2\theta \approx 44.5^\circ$.

Aquests fets indiquen que, al dopar es manifesta una segona fase residual minoritària: en la Figura II-39 representem el diffractograma teòric associat a l'espinel·la de cobalt CoFe_2O_4 calculat mitjançant el Mètode de Rietveld imposant $\lambda = 1.954 \text{ \AA}$. Per a aquesta fase, els pics més intensos es troben, de més a menys intensitat, respectivament, per $2\theta \approx 137.2^\circ$, 65.0° , 44.7° , amb la qual cosa pensem que l'esmentat increment progressiu de les diferències perfil experimental-perfil calculat i l'aparició del pic no indexable es troben associades a la presència d'aquesta tercera fase.

3) En conseqüència, afinem els diffractogrames, introduint-hi la contribució de l'espinel·la CoFe_2O_4 (grup d'espai $\text{Fd}3\text{m}$). Malauradament, el fort solapament de les contribucions de totes tres fases, provoca que el programa no sigui capaç d'afinar correctament les contribucions corresponents a l'espinel·la de cobalt, en tractar-se d'una fase minoritària amb respecte a les altres dues. En tots el casos, el tant per cent en pes que obtenim per aquesta tercera fase és inferior a l'1% en pes (generalització de l'equació (15) per a tres fases), malgrat que l'error associat a aquest valor és gairebé del 100%. Finalment, els paràmetres que obtenim per a l'afinament dels espectres amb dues o tres fases, són

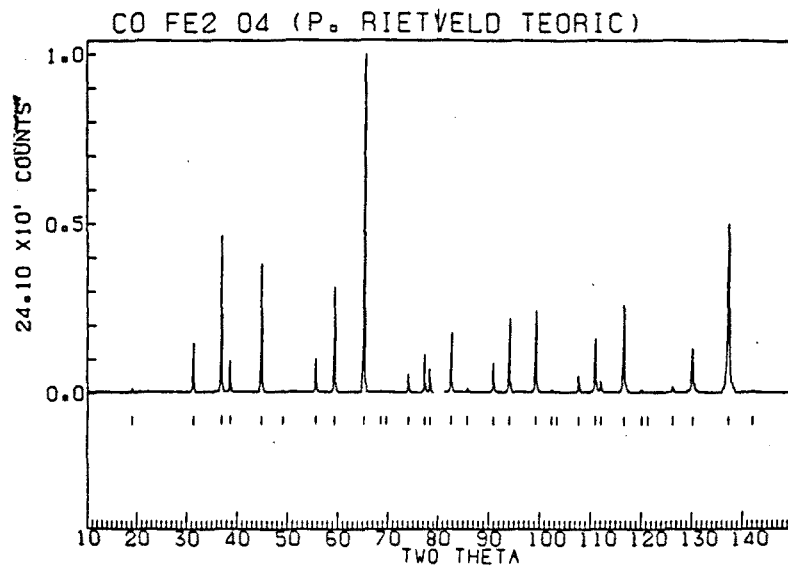


Figura II-39: Difractograma teòric de l'espinel·la CoFe_2O_4 calculat mitjançant el Mètode de Rietveld imposant $\lambda = 1.954 \text{ \AA}$.

iguals dins el marge d'error associat.

4) Per tal d'eliminar la contribució de la fase CoFe_2O_4 , ajustem els espectres imposant l'existència, únicament, de la fase M i del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, i excloem les regions esmentades en les quals observem diferències perfil experimental-perfil calculat. Els indexes d'acord milloren sensiblement. Tots els resultats que exposarem d'ara en endavant han estat derivats d'aquest procés.

En la Taula II-16(a) recollim els indexes d'acord i el tant per cent en pes de cada fase (relatiu a la suma de totes dues). En la Taula II-16(b) presentem els valors ajustats, i els errors associats, per a les posicions atòmiques i els factors de temperatura isòtrops

x	%(fase M)	%($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	X^2_{red}	R_{Bragg} (fase M)	R_{Bragg} ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)
0.2	93.4(1)	6.6(1)	1.9	4.2	7.2
0.4	91.2(1)	8.8(1)	2.5	4.8	5.1
0.6	88.6(1)	11.3(1)	3.2	6.9	10.6
1.0	84.3(2)	15.7(4)	2.1	12.7	13.8

TAULA II-16(a) : Tant per cent en pes i índexs d'acord per a dues fases, excloent les regions esmentades. Si no excloem cap regió, els resultats, en funció del dopatge, són els següents: $X^2 = 2.4, 3.2, 4.7, 3.1$; R_{Bragg} (fase M) = 4.9, 5.3, 8.0, 13.3; R_{Bragg} ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) = 8.5, 5.4, 12.1, 15.8, tots per $x = 0.2, 0.4, 0.6$ i 1.0, respectivament.

En les Figures II-40, II-41, II-42 i II-43 representem, respectivament, els paràmetre de cel.la a i c, la relació c/a i el

volum de la cel.la unitat, en funció del dopatge per a la fase M. En la Figura III-44 recullim els factors d'ocupacions experimentals afinats per a les cinc subxarxes metàl.liques d'aquesta fase. Observem que els corresponents a les subxarxes octaèdrica 2a i pseudotetraèdrica 4e(1/2) no varien respecte als de la fase pura.

Aquests resultats ens porten a les següents conclusions:

1) els índexs d'acord són força correctes, tret dels factors de Bragg per $x = 1.0$. Ultra aixó, també observem un progressiu augment, amb el dopatge, d'aquests valors, el qual entenem és degut a la presència d'altres fases residuals: l'existència de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ indica que no tots els cations Fe^{3+} han entrat en l'estructura de la fase M, amb la qual cosa una part dels cations Co^{2+} i Sn^{4+} dopants i del Ba^{2+} reaccionant, tampoc ho han fet.

2) el tant per cent en pes de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ segueix una relació lineal amb el grau de dopatge x (Fig. II-45).

3) pel que fa a l'estructura cristal.logràfica de la fase M:

- en grup d'espai $P6_3/mmc$ no es modifica en dopar fins $x = 1.0$

- els paràmetres de cel.la i les posicions atòmiques són molt susceptibles al dopatge, la qual cosa suposem que és deguda al tamany dels cations Sn^{4+} . Les figures II-40 a II-43 indiquen un canvi del ritme de creixement de la cel.la per a valors superiors a $x \approx 0.6$, que pot entendre's com un decreixement del ritme de cations $\text{Co}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$ que entren en l'estructura tipus M. Aquest fet prodria estar correlacionat amb l'empitjorament dels índexs d'acord per $x = 1.0$ com a conseqüència de la formació de

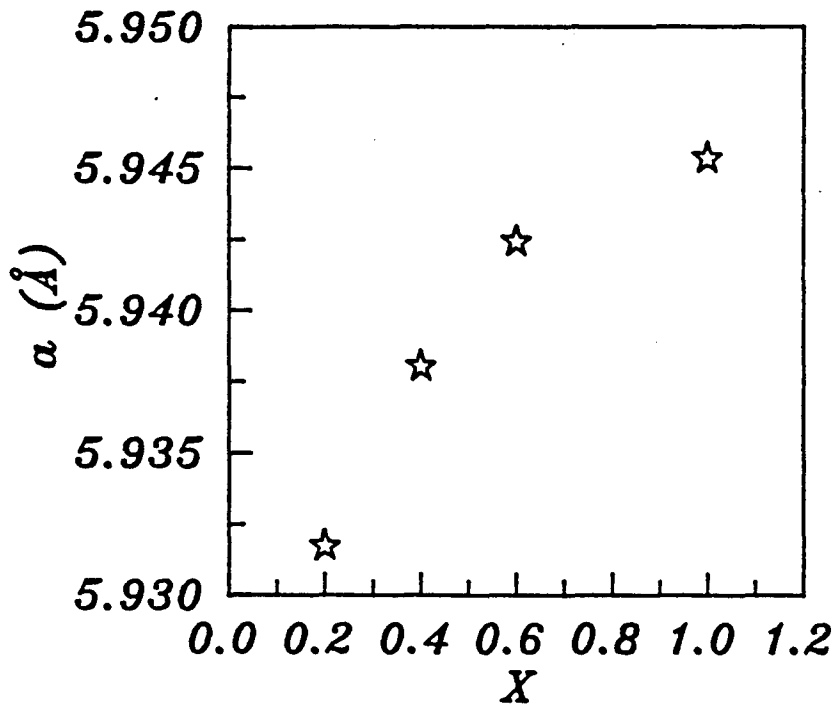


Figura II-40 Paràmetre de cel.la a en funció del dopatge per a la fase M (T = 520 °C).

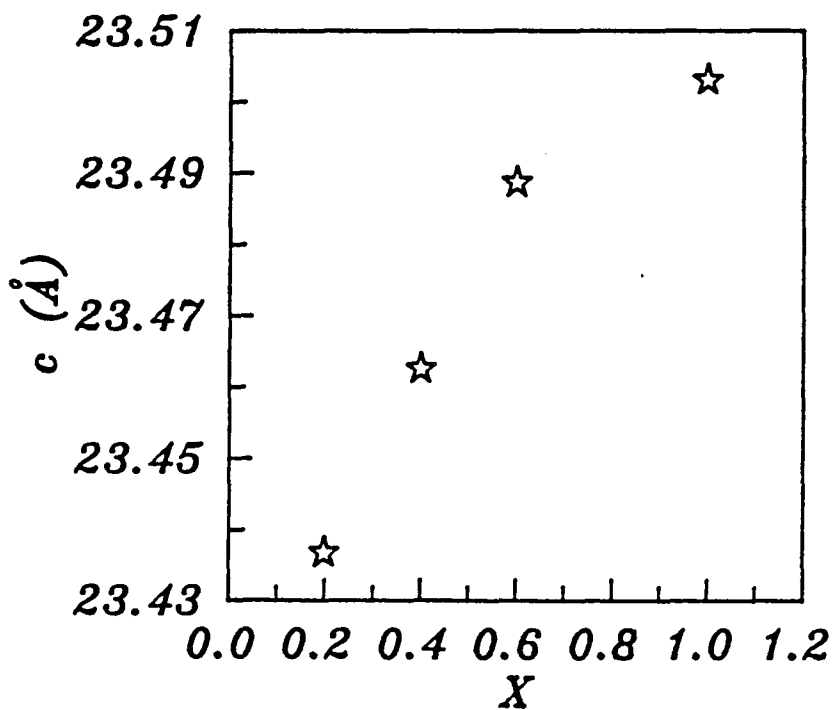


Figura II-41: Paràmetre de cel.la c en funció del dopatge per a la fase M (T = 520 °C).

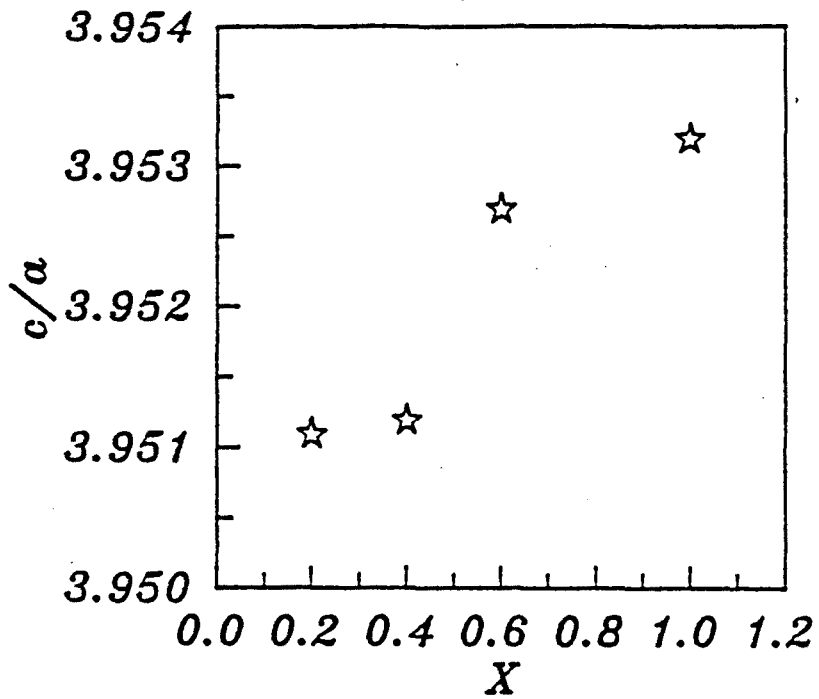


Figura II-42: Relació c/a en funció del dopatge per a la fase M ($T = 520 \text{ }^\circ\text{C}$).

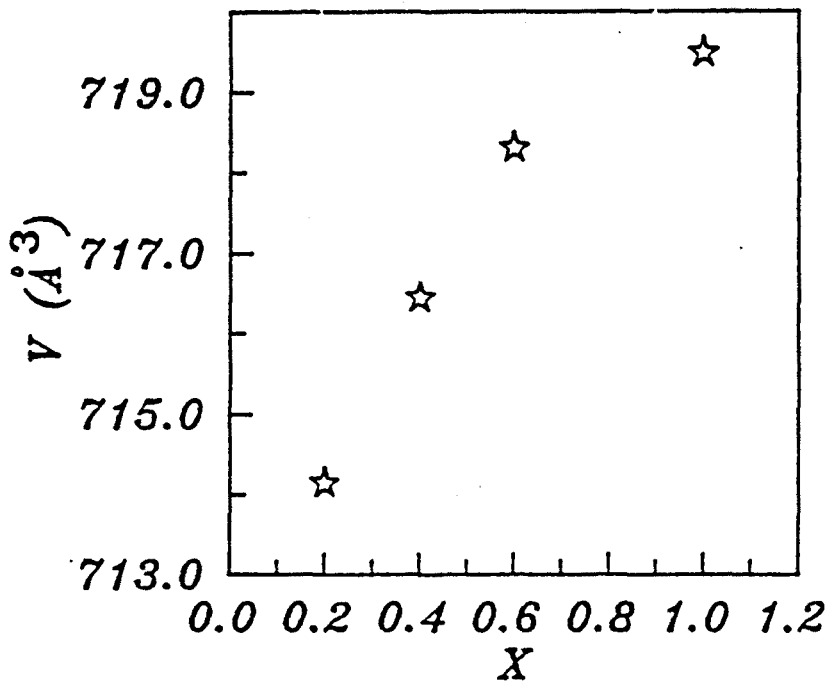


Figura II-43: Volum de la cel.la unitat de la fase M en funció del dopatge ($T = 520 \text{ }^\circ\text{C}$).

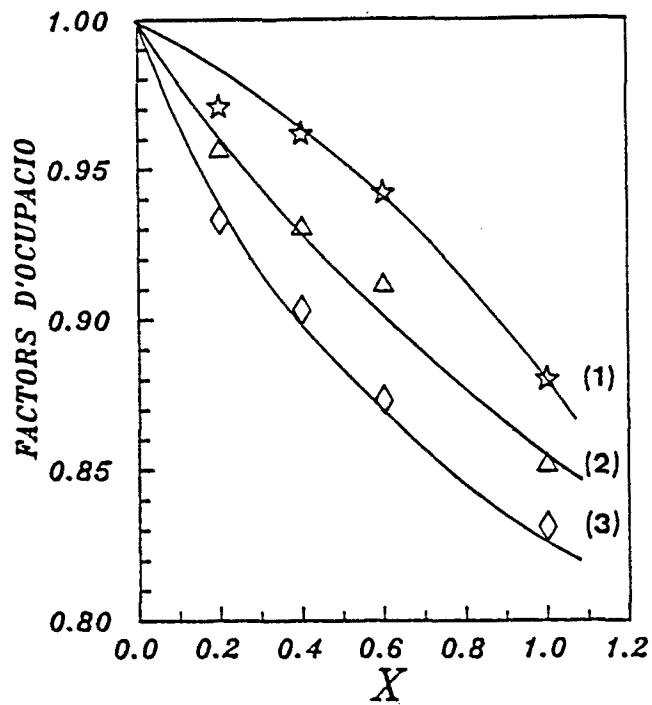


Figura II-44: Factors d'ocupació experimentals afinats per a les subxarxes (1) 12K, (2) 4f_{IV} i (3) 4f_{VI}.

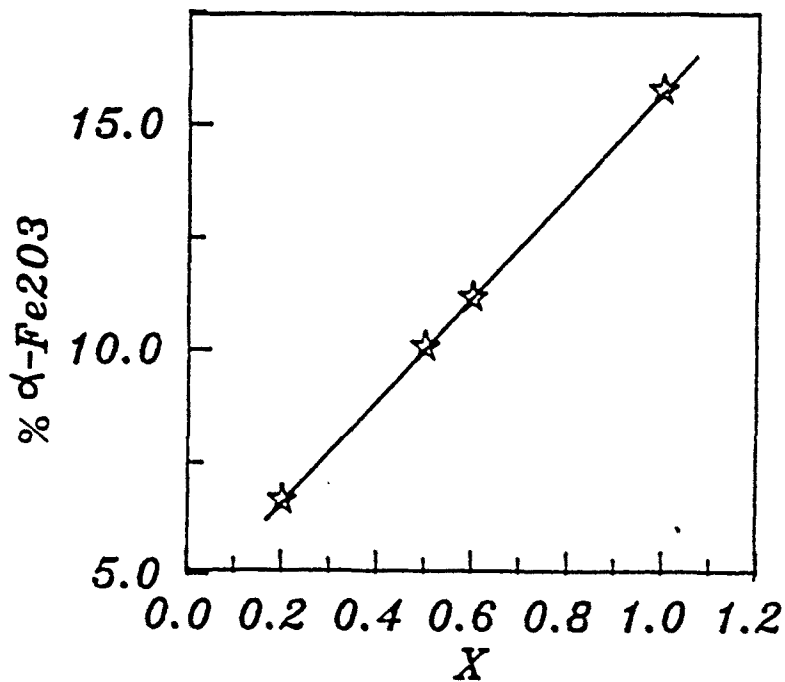


Figura II-45 Tant per cent en pes de α-Fe₂O₃ en funció del dopatge.

(a) $x = 0.2$

	x/a	y/b	z/c	B(Å ²)
Ba	0.6667	0.3333	0.25	2.2(1)
M1	0	0	0	1.42(2)
M2	0	0	0.2620(2)	1.42(2)
M3	0.3333	0.6667	0.0268(1)	1.42(2)
M4	0.3333	0.6667	0.1891(1)	1.42(2)
M5	0.1683(2)	0.3366(3)	-0.1077(1)	1.42(2)
O1	0	0	0.1491(2)	1.71(2)
O2	0.3333	0.6667	-0.0557(2)	1.71(2)
O3	0.1812(4)	0.3624(8)	0.25	1.71(2)
O4	0.1563(3)	0.3125(6)	0.0518(1)	1.71(2)
O5	0.5017(4)	1.0035(8)	0.1491(1)	1.71(2)

(b) $x = 1.0$

	x/a	y/b	z/c	B(Å ²)
Ba	0.6667	0.3333	0.25	1.9(3)
M1	0	0	0	1.12(4)
M2	0	0	0.2650(4)	1.12(4)
M3	0.3333	0.6667	0.0273(3)	1.12(4)
M4	0.3333	0.6667	0.1873(3)	1.12(4)
M5	0.1672(4)	0.3345(8)	-0.1063(3)	1.12(4)
O1	0	0	0.1406(5)	1.70(6)
O2	0.3333	0.6667	-0.0545(5)	1.70(6)
O3	0.1795(9)	0.3590(18)	0.25	1.70(6)
O4	0.1546(6)	0.3125(13)	0.0543(2)	1.70(6)
O5	0.5047(9)	1.0035(17)	0.1530(2)	1.70(6)

TAULA II-16(b): Posicions atòmiques, factors de temperatura isòtrops, i errors associats, per a fase M. (a) $x = 0.2$, (b) $x = 1.0$.

fases residuals. D'altra banda, la xarxa presenta una forta anisotropia axial de creixement.

5) pel que fa als factors d'ocupació experimentals de la fase M:

- els corresponents a les subxarxes octaèdrica 2a i pseudotetraèdrica 4e(1/2), no varien respecte als de la fase pura, indicant que no hi ha substitució parcial de cations Fe^{3+} per cations $Co^{2+}+Ti^{4+}$.

- els corresponents a les subxarxes tetraèdrica $4f_{IV}$ i octaèdriques 12k i $4f_{VI}$, decreixen progressivament en dopar i les substitucions associades són del mateix ordre de magnitud.

- l'error associat als factors d'ocupació és, en qualsevol cas, inferior al 2%.

B.2. DISTRIBUCIO CATIONICA

Anomenem:

- subxarxes 3, 4 i 5 a les subxarxes $4f_{IV}$, $4f_{VI}$ i 12k, respectivament

- P_i^{exp} al factor d'ocupació experimental de la i-èsima subxarxa, afinat i normalitzat a la unitat

- y_i i z_i al tant per un de cations Co^{2+} i Sn^{4+} , respectivament, substituïts en la i-èsima subxarxa. Per a transformar y_i i z_i en ocupacions per fórmula unitat, cal multiplicar per la multiplicitat de la posició per fórmula unitat ($m_1 = 2$, $m_2 = 2$, $m_3 = 6$).

- $b(Fe)$, $b(Co)$ i $b(Sn)$ a les longituds de Fermi de Fe, Co i Ti.

Segons l'equació (1) podem escriure:

$$P_3^{\text{exp}} \cdot b(\text{Fe}) = (1 - y_3 - z_3) \cdot b(\text{Fe}) + y_3 \cdot b(\text{Co}) + z_3 \cdot b(\text{Sn}) \quad (15)$$

$$P_4^{\text{exp}} \cdot b(\text{Fe}) = (1 - y_4 - z_4) \cdot b(\text{Fe}) + y_4 \cdot b(\text{Co}) + z_4 \cdot b(\text{Sn}) \quad (16)$$

$$P_5^{\text{exp}} \cdot b(\text{Fe}) = (1 - y_5 - z_5) \cdot b(\text{Fe}) + y_5 \cdot b(\text{Co}) + z_5 \cdot b(\text{Sn}) \quad (17)$$

Per tal de determinar la distribució catiónica assumim les següents hipòtesis:

SUBXARXA TETRAEDRICA $4f_{IV}$

1) suposem que els cations Sn^{4+} no es localitzen en entorns de coordinació tetraèdrica. Imposem, doncs, que la subxarxa $4f_{IV}$ es troba ocupada, únicament, per cations $\text{Fe}^{3+} + \text{Co}^{2+}$ ($z_3 = 0$), de manera que de l'equació (15) deduem unívocament la quantitat de Co^{2+} que es localitza en aquesta posició (Fig. II-46).

Justifiquem aquesta hipòtesi de la següent manera: els cations Sn^{4+} tenen, en coordinació tetraèdrica, un radi força més gran que els cations Fe^{3+} ($r(\text{Sn}^{4+} \text{ IV}) = 0.55 \text{ \AA}$, $r(\text{Fe}^{3+} \text{ IV}) = 0.49 \text{ \AA}$ /5/). D'altra banda, si calculem la relació de radis $r(\text{Sn}^{4+} \text{ IV})/r(\text{O}^{2-})$ el valor obtingut es troba per sobre del valor crític ($v_c = 0.414$ /6/) a partir del qual un catió és massa gran per a disposar-se en coordinació tetraèdrica i ha de passar a coordinació octaèdrica. Tanmateix, experimentalment observem que per a les espinel·les tipus $\text{Sn}^{4+} \text{ Me}_2^{2+} \text{ O}_4$ (Me = Fe, Co, Zn, Mg, Mn, etc), el catió Sn^{4+} presenta una preferència inequívoca pels entorns de coordinació octaèdrica (totes tenen estructura d'espinel·la inversa). Per tots aquests fets entenem que el catió Sn^{4+} es localitza en entorns d'aquesta coordinació per un problema de tamany.

SUBXARXES OCTAEDRIQUES $4f_{VI}$ i $12k$

2) Assumim que la quantitat total de cations Co^{2+} i Sn^{4+} que entren en l'estructura de la fase M és la mateixa, i no restringim aquest valor a la quantitat nominal de dopatge x, a causa de l'existència d'impureses. Aquesta hipòtesi introdueix una nova equació:

$$2 \cdot z_4 + 6 \cdot z_5 = 2 \cdot y_3 + 2 \cdot y_4 + 6 \cdot y_5 \quad (18)$$

o, equivalenment,

$$\begin{aligned} Sn(4f_{VI})/f.u. + Sn(12k)/f.u. = \\ Co(4f_{IV})/f.u. + Co(4f_{VI})/f.u. + Co(12k)/f.u. \end{aligned}$$

3) Disposem de tres equacions, (16), (17) i (18), i de quatre incògnites (z_4 , z_5 , y_4 , i y_5). Parametritzem el sistema en funció de z_4 i donem valors a aquesta magnitud. Prenem com a vàlides aquelles solucions per a les quals les quatre magnituds són positives i monòtonament creixents en funció del dopatge.

Resolent el sistema, podem restringir les ocupacions de les subxarxes $12k$ i $4f_{VI}$, per fórmula unitat, entre dos casos límit

$$a \leq Sn(12k)/Sn(4f_{VI}) \leq \infty \quad (19)$$

que anomenem,

$$Sn(12k)/Sn(4f_{VI}) = \infty \quad \text{LIMIT SUPERIOR} \quad (20)$$

$$Sn(12k)/Sn(4f_{VI}) = a \quad \text{LIMIT INFERIOR} \quad (21)$$

on $a = 0.2$ per $x \leq 0.6$ i $a = 0.7$ per $x = 1.0$, la qual cosa indica un augment de la preferència del cations Sn^{4+} per la subxarxa 12k en passar de $x = 0.6$ a $x = 1.0$. Aquest fet es perfectament comprensible ja que la repulsió electrostàtica entre els cations $4f_{\text{VI}}-4f_{\text{VI}}$ (cares comunes) augmenta en introduir cations Sn^{4+} , mentre que la repulsió entre cations 12K-12K (vèrtex comú) no és tan elevada

Qualsevol distribució catiónica per a la qual la relació $\text{Sn}(12k)/\text{Sn}(4f_{\text{VI}})$ es trobi dins de l'interval expressat en (19), és solució del sistema d'equacions.

En les Figures II-47, II-48, II-49 i II-50 representem la substitució de Co^{2+} i Sn^{4+} per fórmula unitat en les subxarxes 12k i $4f_{\text{VI}}$ per a ambdós límits. Tanmateix, en les Figures II-51 i II-52 recullim el tant per cent de cations Co^{2+} i Ti^{4+} , respectivament, substituïts en les diferents subxarxes metàl·liques, percentatge referit a l'ocupació total de cada posició. Finalment, en la Figura II-53 fem palès el percentatge de cations Co^{2+} localitzats en entorns octaèdrics i tetraèdrics, tanmateix referit a l'ocupació total de cada posició.

Pel que fa a la distribució catiónica, cal esmentar:

- després de tot aquest tractament, l'error associat a la quantitat total de substitució (equació (18)) varia entre el 25% per $x = 0.2$ i el 10% per $x = 1.0$. El valor nominal del dopatge es troba ben dins l'interval d'error de la quantitat total de substitució.

- del total nominal x de cations dopants Co^{2+} que entren en l'estructura, una gran quantitat se situa en la subxarxa

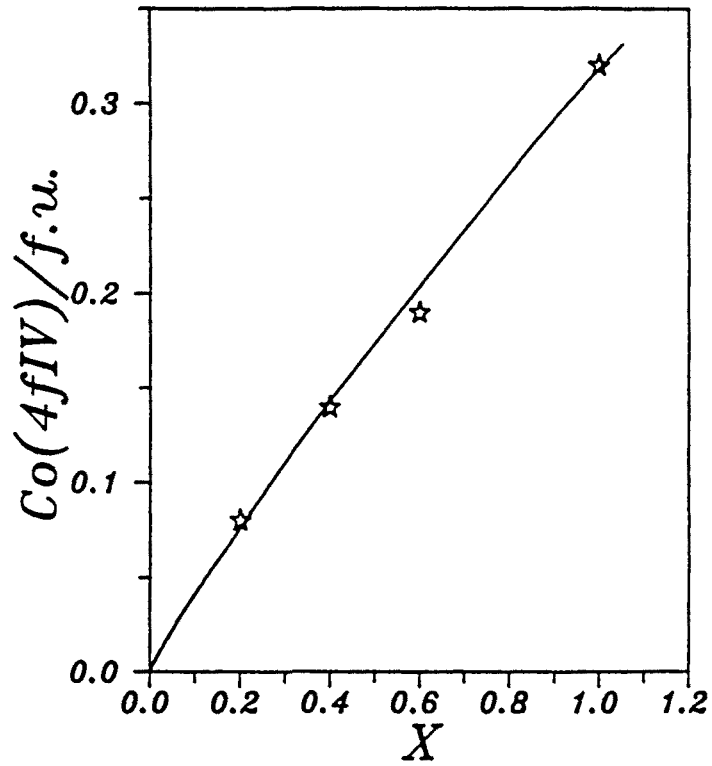


Figura II-46: Quantitat de $\text{Co}^{2+}/\text{f.u.}$ en la subxarxa tetraèdrica $4f_{IV}$, en funció del dopatge.

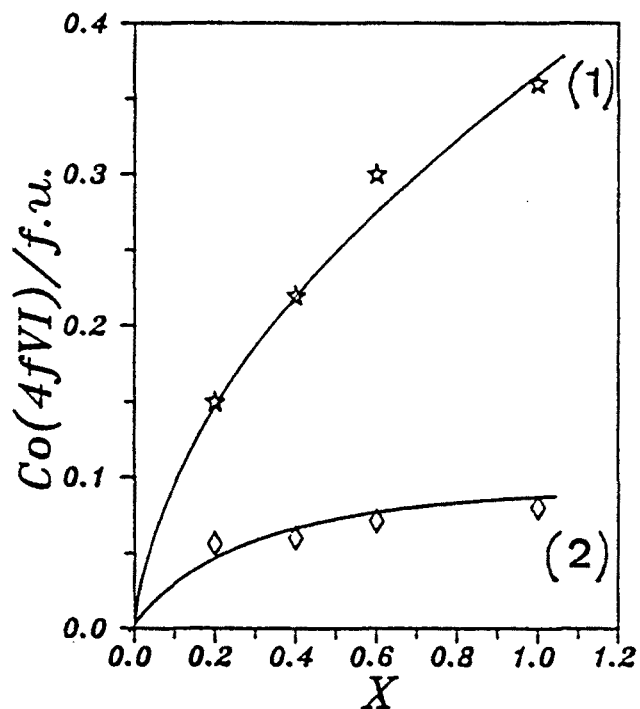


Figura II-47: Quantitat de $\text{Co}^{2+}/\text{f.u.}$ en la subxarxa octèdrica $4f_{\text{VI}}$, en funció del dopatge: (1) límit superior, (2) límit inferior.

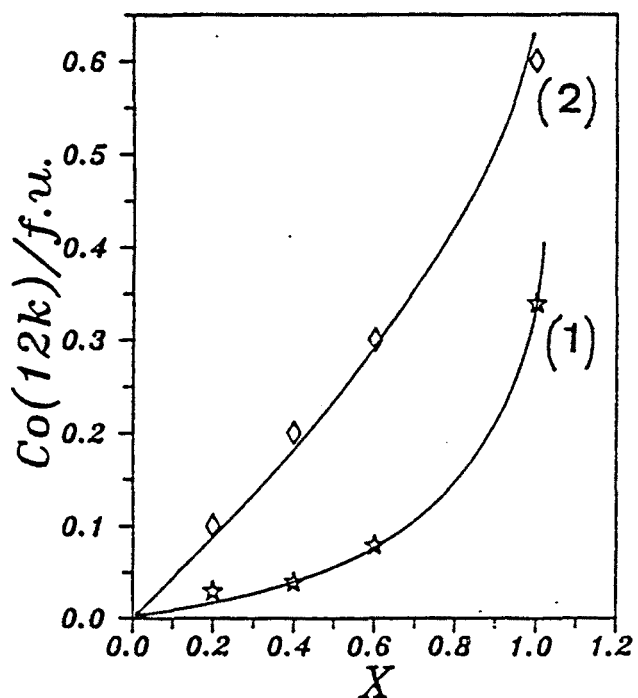


Figura II-48: Quantitat de $\text{Co}^{2+}/\text{f.u.}$ en la subxarxa octèdrica 12K, en funció del dopatge: (1) límit superior, (2) límit inferior.

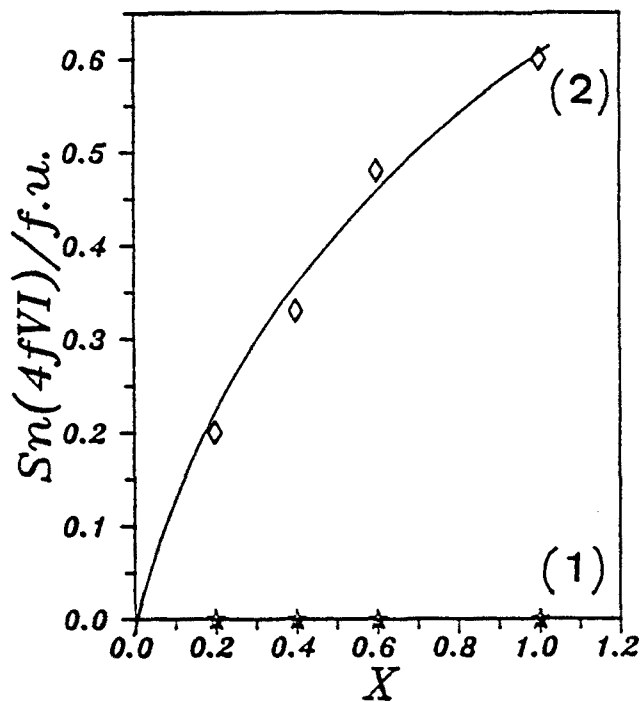


Figura II-49: Quantitat de $\text{Sn}^{4+}/f.u.$ en la subxarxa octaèdrica $4f_{VI}$, en funció del dopatge: (1) límit superior, (2) límit inferior.

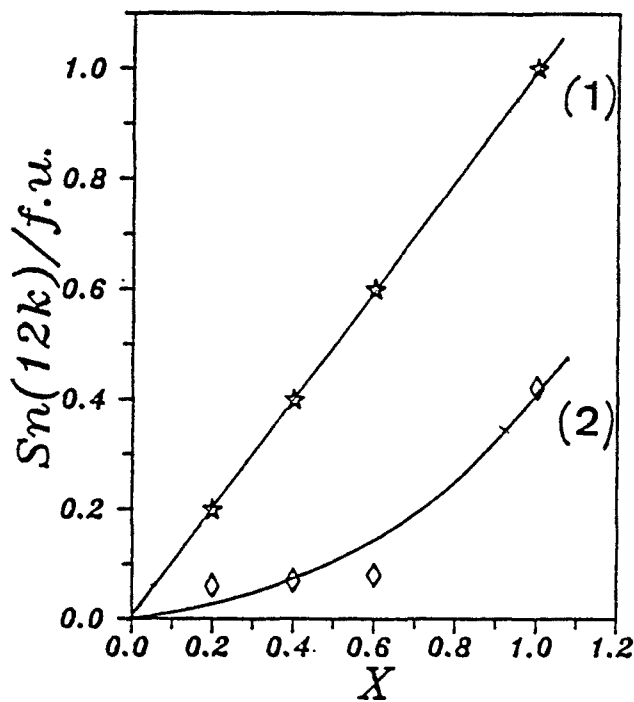


Figura II-50: Quantitat de $\text{Sn}^{4+}/f.u.$ en la subxarxa octaèdrica $12K$, en funció del dopatge: (1) límit superior, (2) límit inferior.

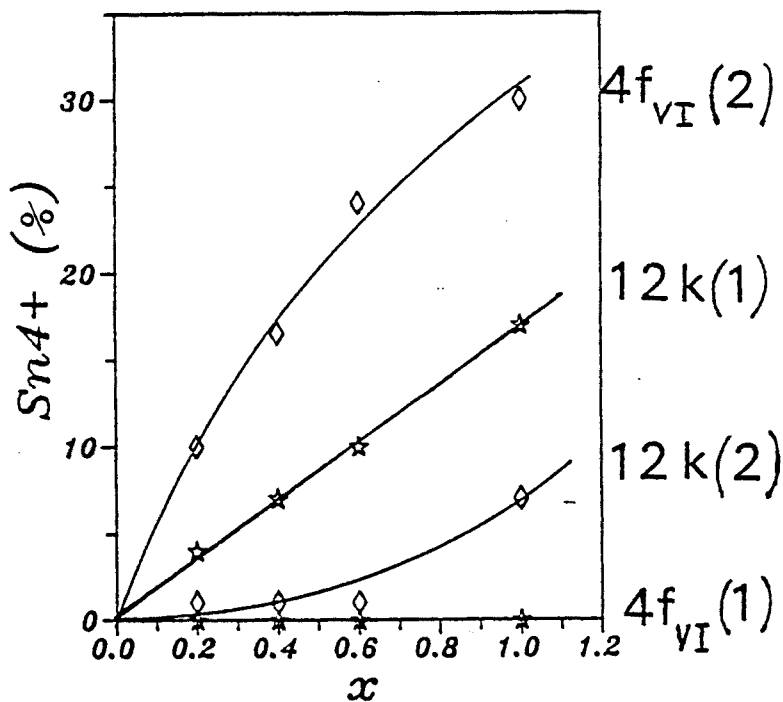


Figura II-51: Tant per cent de cations Sn^{4+} localitzats en les diferents subxarxes, referit a l'ocupació total de cada posició: i) $4f_{\text{VI}}$, límits superior (1) i inferior (2); ii) 12K, límits superior (1) i inferior (2).

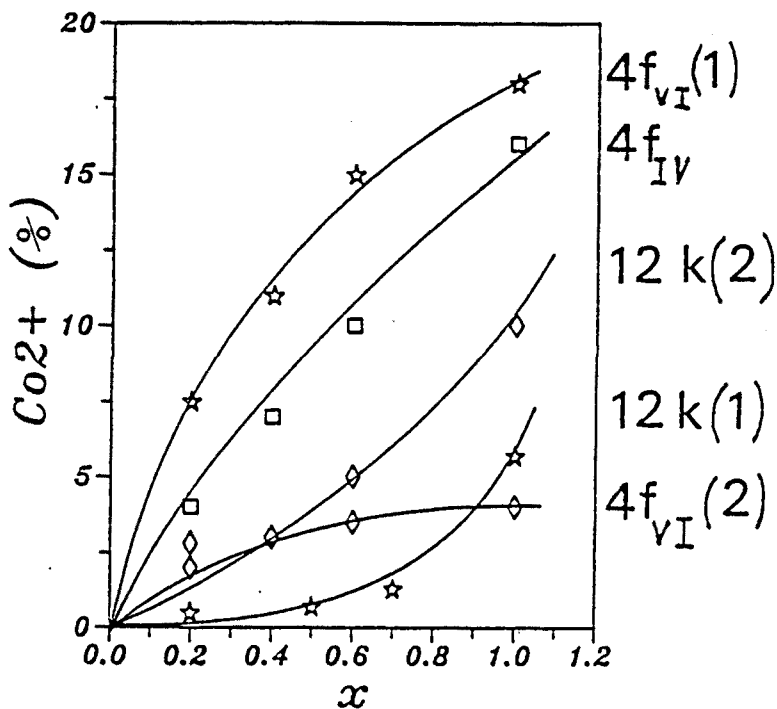


Figura II-52: Tant per cent de cations Co^{2+} localitzats en les diferents subxarxes, referit a l'ocupació total de cada posició: i) $4f_{\text{IV}}$, ii) $4f_{\text{VI}}$, límits superior (1) i inferior (2); iii) 12K, límits superior (1) i inferior (2).

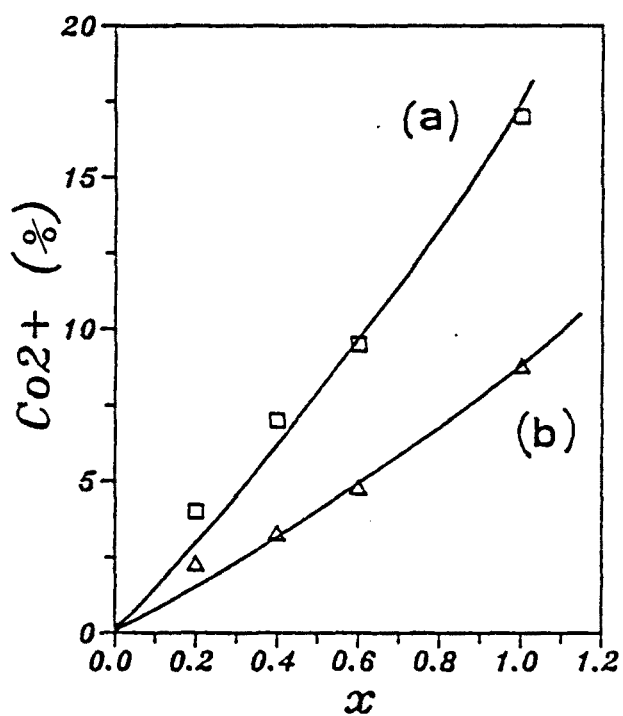


Figura II- 53: Tant per cent de cations Co^{2+} substituïts en subxarxes de coordinació (a) tetraèdrica i (b) octaèdrica, referit a l'ocupació total de cada posició.

tetraèdrica $4f_{IV}$ (40% per $x = 0.2$; 32% per $x = 1.0$). Conseqüentment, aquests cations presenten una marcada preferència (preferència expressada en, percentatge de substitució referit a l'ocupació total de la posició) pels entorns de coordinació tetraèdrica (Fig. II-53).

- els límits superior i inferior representen preferències marcadament diferents: en el límit superior, no hi ha cations Sn^{4+} substituïts en la subxarxa octaèdrica $4f_{VI}$, de manera que la quantitat de cations Co^{2+} que es disposen en aquesta subxarxa, és més gran que els que ho fan en la 12K. Nogensmenys, el límit inferior indica una marcada preferència dels cations Sn^{4+} per la subxarxa $4f_{VI}$, ensems que els cations Co^{2+} prefereixen la 12K.

- amb la informació que disposem fins el moment, no podem decidir quina d'entre tot el ventall de distribucions catióniques és la més plausible. Cal esperar a discutir les propietats magnètiques intrínseques.

B.3. CRISTAL·LOQUIMICA.

a) Evolució de les distàncies atòmiques

En aquest apartat estudiem com evolucionen, en dopar, els políedres de coordinació de les cinc posicions metàl·liques. Les distàncies s'obtenen a partir de les posicions atòmiques afinades dels espectres de difracció de neutrons mesurats a $T = 520$ °C. Anomenarem cations metàl·lics M1, M2, M3, M4 i M5, els disposats, respectivament, en les subxarxes 2a, $4e(1/2)$, $4f_{IV}$, $4f_{VI}$ i 12K.

SUBXARXA OCTAEDRICA 2a

En la Taula II-17 recollim com varien amb el dopatge les

x	M1-O4 (Å)	O4-O4 (Å) (a)	O4-O4 (Å) (b)
0.2	2.013	2.913	2.772
0.4	2.015	2.920	2.780
0.6	2.025	2.958	2.778
1.0	2.040	3.007	2.767

TAULA II-17: Evolució de les distàncies més rellevants de la subxarxa 2a: (a) distància entre plans, (b) distància dins el mateix pla.

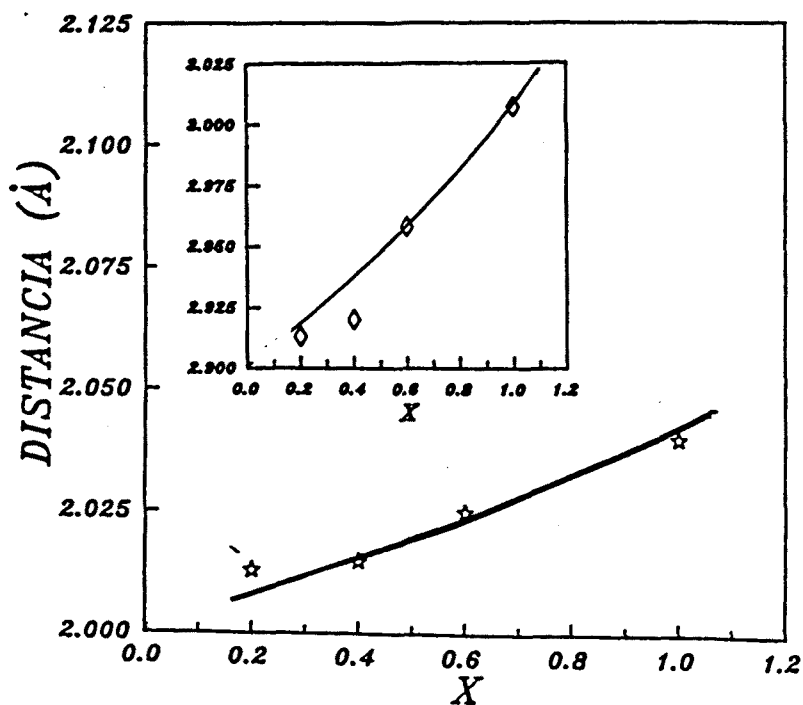


Figura II-54: Subxarxa 2a: Evolució de la distància M1-O4 en funció del dopatge. Inset: Evolució de la distància entre plans d'oxígens O4 en funció del dopatge.

distàncies més importants d'aquest políedre (mirar Fig. II-16).

Observem que, en dopar, els plans d'oxígens O4 se separen fortament, amb la qual cosa la distància M1-O4 augmenta. Alhora, les distàncies dins de cadascun dels plans es mantenen pràcticament constants. En global, aquesta subxarxa pateix una dilatació axial força important.

SUBXARXA PSEUDOTETRAEDRICA $4e(1/2)$

En la Taula II-18 presentem l'evolució de les distàncies més rellevants d'aquesta subxarxa (mirar Fig. II- 18).

La bipiràmide pateix una marcada dilatació axial: O3-O1 creix i O3-O3 decreix. En comprimir-se el pla de la base, posicions metàl.liques equivalents se separen (M2-M2 augmenta).

SUBXARXA TETRAEDRICA $4f_{IV}$

En la Taula II-19 palesem l'evolució de les distàncies més significatives d'aquesta posició (mirar Fig. II-20).

A grans trets podem dir que, els tetràedres $4f_{IV}$ es dilaten en totes direccions en créixer O2-O4 i O4-O4, de tal manera que la distància mitjana $\langle M3-O \rangle$ augmenta, bàsicament a causa de l'augment de la distància M3-O4. El catió metàl.liic s'allunya del pla de la base del tetràedre.

SUBXARXA OCTAEDRICA $4f_{VI}$

En la Taula II-20 expressen l'evolució de les distàncies més importants d'aquesta subxarxa (mirar Fig. II-22).

El tret més rellevant és l'important augment de la

x	M2(I)-M2(II) (Å)	M2(I)-O1(IV) (Å)	O3-O1 (Å)	O3-O3 (Å)
0.2	0.563	2.083	3.003	3.224
0.4	0.575	2.096	3.010	3.238
0.6	0.623	2.113	3.029	3.234
1.0	0.706	2.217	3.060	3.202

Taula II-18: Evolució de les distàncies més importants de la subxarxa 4e(1/2).

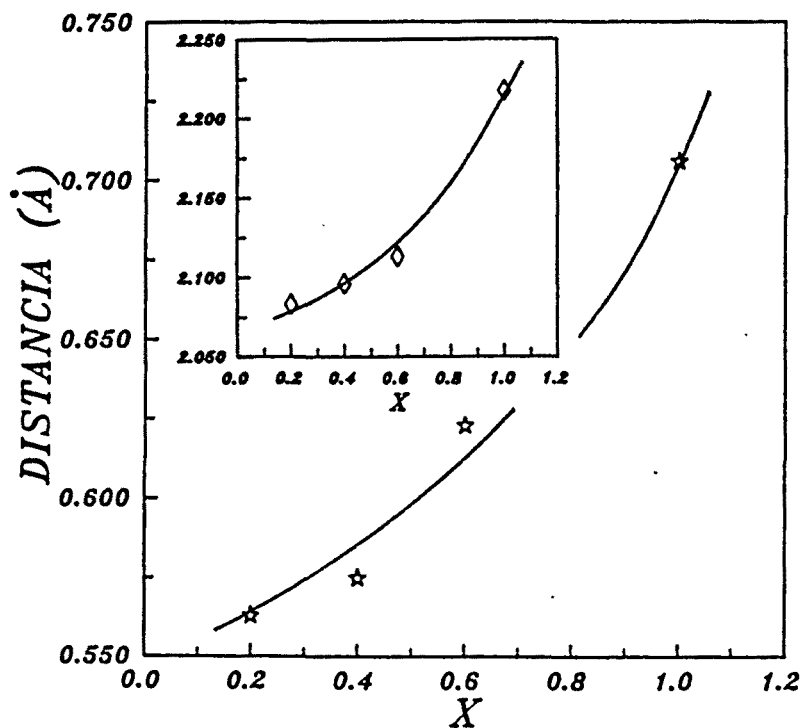


Figura II-55: Subxarxa 4e(1/2): Evolució de la distància M2(I)-M2(II) en funció del dopatge. Inset: Evolució de la distància O1-M2 en funció del dopatge.

x	M3-04 (Å)	M3-02 (Å)	02-04 (Å)	04-04 (Å)
0.2	1.912	1.934	3.109	3.151
0.4	1.922	1.928	3.121	3.160
0.6	1.936	1.935	3.141	3.177
1.0	1.947	1.924	3.151	3.188

TAULA II-19: Evolució de les distàncies més significatives de la subxarxa $4f_{IV}$.

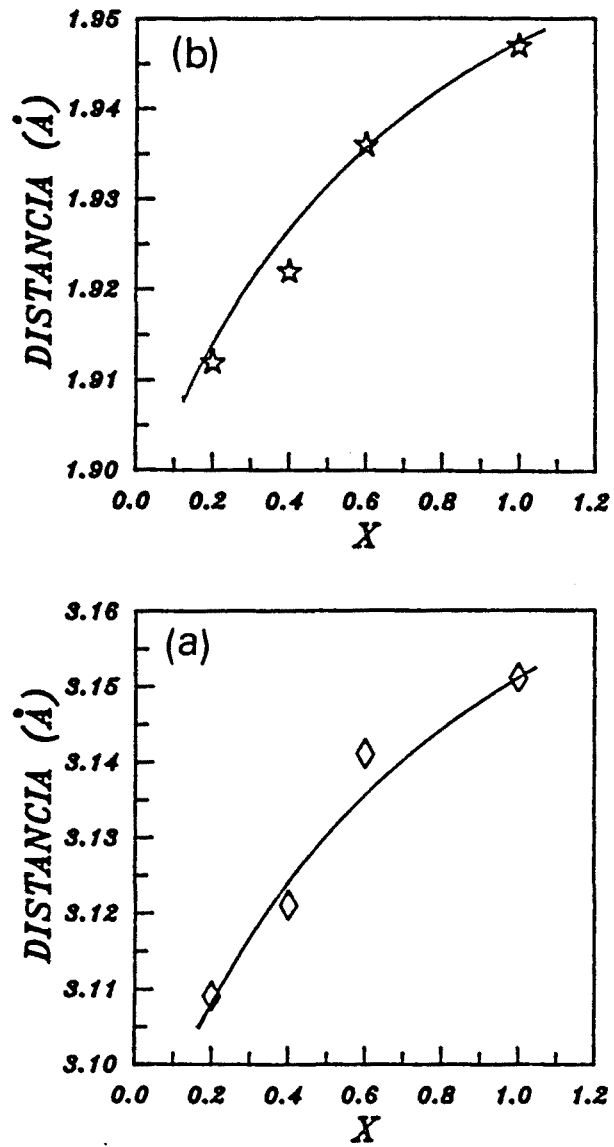


Figura II-56: Subxarxa $4f_{IV}$: (a) Evolució de la distància O2-O4 en funció del dopatge, (b) Evolució de la distància M3-O4 en funció del dopatge.

distància entre els cations metàl·lics M4 dels dos octàedres $4f_{VI}$ veïns que comparteixen una cara en el pla mirall ($z = 1/4$). Com a resultat, aquest catió s'acosta al pla d'oxígens O5 i s'allunya del pla d'oxígens O3 (M4-O5 decreix i M4-O3 creix). Aquest desplaçament va acompanyat d'una dilatació d'ambdós plans d'oxígens i d'una compressió axial de la subxarxa. En terme mitjà, la distància $\langle M4-O \rangle$ es manté constant.

SUBXARXA OCTAEDRICA 12k

En la Taula II-21 recollim l'evolució de les distàncies més significatives de la subxarxa 12k.

Aquesta posició pateix, a conseqüència de la seva baixa simetria, la distorsió més important:

- el catió M5 s'acosta al pla 01-04-04 (les distàncies M5-O1 i M5-O4 decreixen, i les M5-O5 i M5-O2 creixen), de manera que en terme mitjà la distància $\langle M-O \rangle$ no varia.

- els plans d'oxígens superior i inferior s'estiren lleugerament (tant 01-05 com 02-04 augmenten suaument), alhora que, dins de cada pla els oxígens equivalents s'acosten (04-04 i 05-05 decreixen). Finalment, el pla 01-04-04 es comprimeix i el pla 02-05-05 es dilata.

b) Correlació entre l'evolució de les diferents subxarxes

Pel que fa a la correlació entre l'evolució de les diferents subxarxes, podem resoldre:

x	M4-05 (Å)	M4-03 (Å)	M4-M4 (Å)	05-05 (Å)	03-05 (Å)	03-03 (Å)
0.2	1.968	2.117	2.855	2.997	2.885	2.707
0.4	1.965	2.123	2.904	3.005	2.885	2.700
0.6	1.966	2.142	2.927	3.045	2.872	2.709
1.0	1.940	2.163	2.945	3.055	2.832	2.743

TAULA II-20: Evolució de les distàncies més importants de la subxarxa $4f_{VI}$.

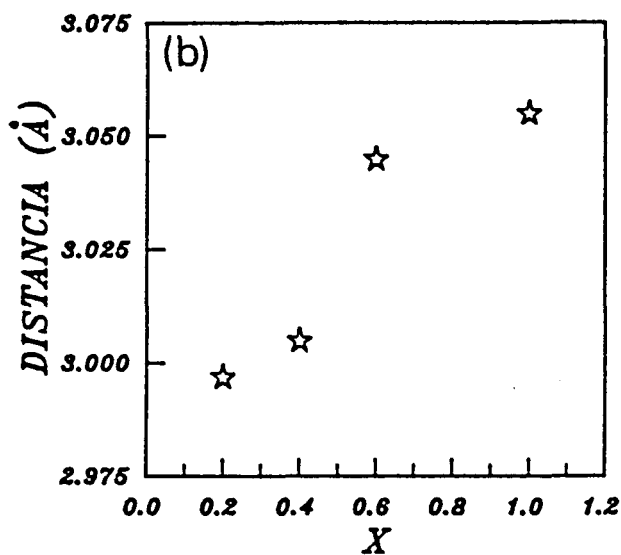
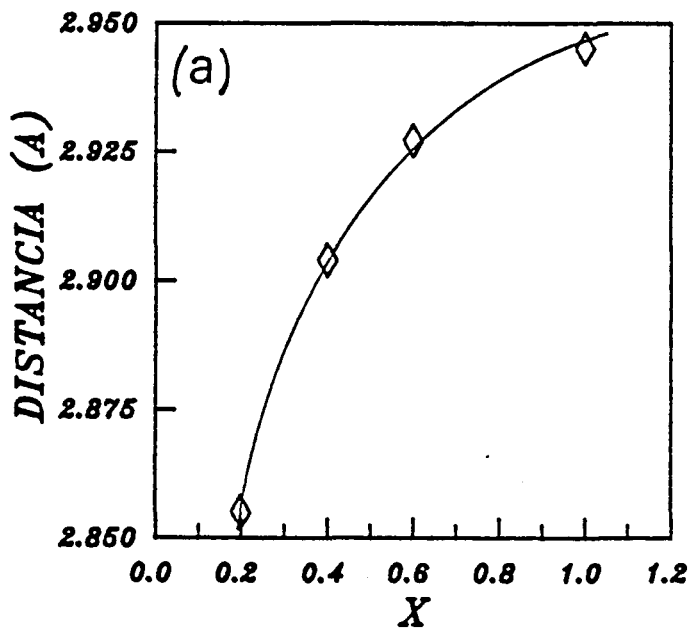


Figura II-57: Subxarxa $4f_{VI}$: (a) Evolució de la distància M4-M4 en funció del dopatge, (b) Evolució de la distància O5-O5 en funció del dopatge.

x	M5-01 (Å)	M5-05 (Å)	M5-04 (Å)	M5-02 (Å)	<M5-0> (Å)
0.2	1.983	1.953	2.123	2.088	2.037
0.4	1.977	1.964	2.113	2.086	2.036
0.6	1.965	1.969	2.095	2.085	2.030
1.0	1.902	2.015	2.055	2.099	2.023

x	01-05 (Å)	05-05 (Å)	02-04 (Å)	04-04 (Å)	01-04 (Å)	05-02 (Å)
0.2	2.966	2.935	2.970	2.780	2.788	2.769
0.4	2.969	2.933	2.972	2.778	2.773	2.768
0.6	2.973	2.900	2.974	2.766	2.720	2.779
1.0	2.987	2.890	2.986	2.757	2.580	2.853

TAULA II-21: Evolució de les distàncies més importants de la subxarxa 12k en funció del dopatge.

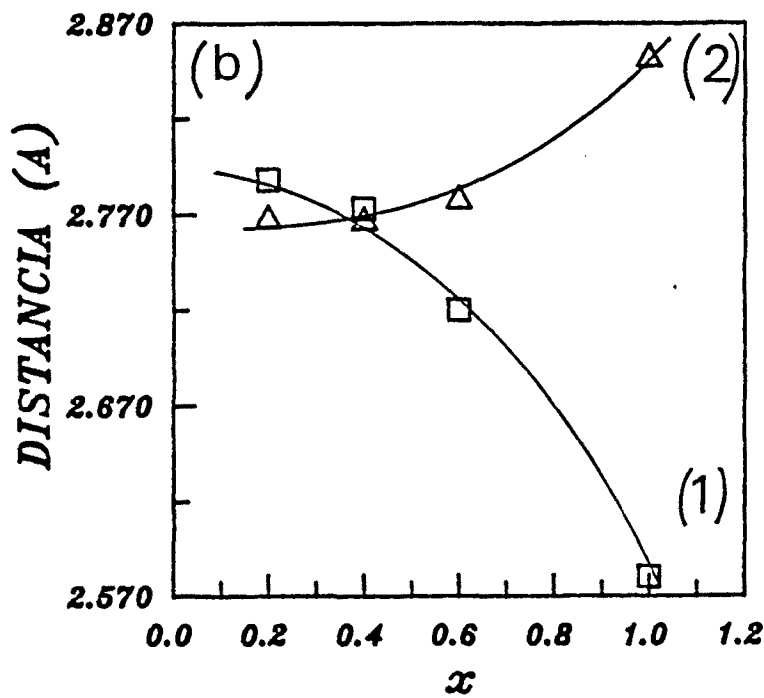
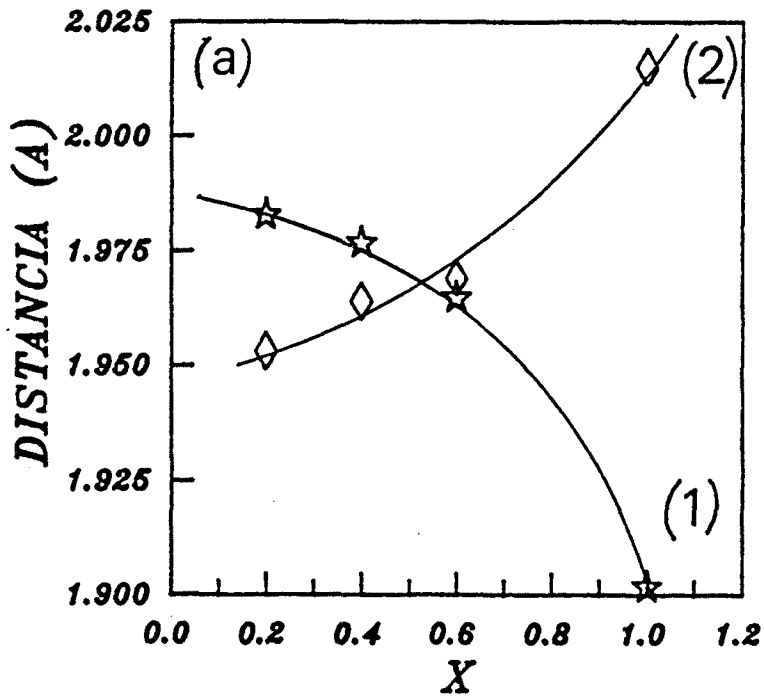


Figura II-58: Subxarxa 12k: (a) Evolució de les distàncies (1) M5-01 i (2) M5-05, en funció del dopatge. (b) Evolució de les distàncies (1) O1-04 (2) O5-02, en funció del dopatge.

1) el volum de la subxarxa tetraèdrica $4f_{IV}$ augmenta en localitzar-se cations Co^{2+} , de tamany més gran que els Fe^{3+} . Aquest fet provoca el creixement de les distàncies O2-O4 del tetraèdre, amb la qual cosa els plans O4 de la subxarxa veïna 2a se separen.

2) la substitució parcial de Fe^{3+} per $Co^{2+}+Sn^{4+}$ provoca una més gran repulsió entre els cations metàl·lics dels octaedres $4f_{VI}$ que comparteixen una cara. El Co^{2+} és més gran que el Fe^{3+} i el Sn^{4+} té càrrega elèctrica superior. En aquest sentit, la distància M4-M4 augmenta, aquest catió s'acostà al pla format pels oxígens O5 i aquests se separen (la distància O5-O5 augmenta).

3) la cara compartida per ambdós octaedres ($z = 1/4$) forma part del pla de la base de la subxarxa veïna $4e(1/2)$. Així, al mateix temps que el pla d'oxígens O3 de l'octaedre $4f_{VI}$ es dilata, la base de la bipiràmide es comprimeix, de tal manera que les posicions equivalents M2 s'allunyen. Tanmateix, la bipiràmide s'estira.

4) la separació entre plans d'oxígens O4 de la subxarxa 2a i l'estirament de la bipiràmide, provoquen que el pla O1-O4-O4 de la subxarxa 12K es comprimeixi.

Finalment, cal esmentar que, d'una banda, les subxarxes 2a i $4e(1/2)$, on no hi ha substitució catiònica, evolucionen amb el dopatge com a resultat de l'evolució de les subxarxes $4f_{IV}$ i $4f_{VI}$, respectivament, i, d'altra banda, les dues primeres són les responsables de la marcada anisotropia axial de dilatació que presenta la xarxa (Fig. II-42, creixement important de la relació c/a amb el dopatge).

c) Distribució catiónica i distàncies mitjanes $\langle M-O \rangle$

De la distribució catiónica podem avaluar l'evolució teòrica que haurien de presentar, en funció del dopatge, les distàncies mitjanes $\langle M-O \rangle$ en les tres posicions, $4f_{IV}$, $4f_{VI}$ i 12k, on hi ha substitució parcial de cations Fe^{3+} per cations $Co^{2+}+Sn^{4+}$, i comparar aquests valors amb els experimentals, deduïts de les posicions atòmiques.

Prenem els següents valors dels radis atòmics /5/:

$$r(O^{2-}) = 1.40 \text{ \AA}$$

$$r(Fe^{3+} VI) = 0.645 \text{ \AA}$$

$$r(Fe^{3+} IV) = 0.49 \text{ \AA}$$

$$r(Co^{2+} VI) = 0.745 \text{ \AA}$$

$$r(Co^{2+} IV) = 0.58 \text{ \AA}$$

$$r(Sn^{4+} VI) = 0.69 \text{ \AA}$$

En les figures II-59, II-60 i II-61 comparem els valors de les distàncies promig $\langle M3-O \rangle$, $\langle M4-O \rangle$ i $\langle M5-O \rangle$ obtinguts de la distribució catiónica amb els derivats de les distàncies atòmiques.

D'aquests resultats concloem:

1) les diferències entre els valors experimentals i els derivats de la distribució catiónica són de l'ordre de 10^{-2} Å.

2) per a la subxarxa tetraèdrica $4f_{IV}$ els valors experimentals són, sistemàticament, més grans que els deduïts de la distribució catiónica. Per a les subxarxes octèdriques $4f_{VI}$ i 12k la situació és la contrària.

3) l'evolució de les distàncies mitjanes $\langle M-O \rangle$ no ens dona cap informació respecte a quin d'ambdós límits per a la relació $Sn(12k)/Sn(4f_{VI})$ és el més correcte.

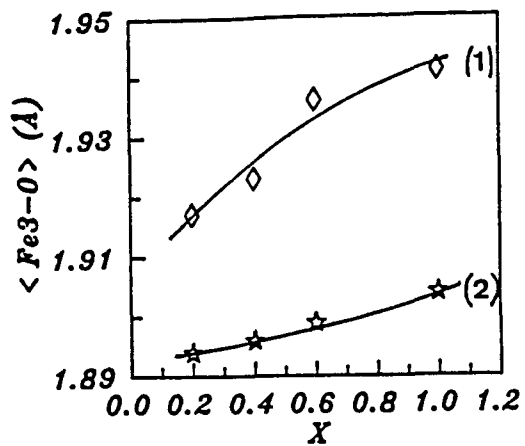


Figura II-59: Distància mitjana $\langle M3-O \rangle$ per a la subxarxa tetraèdrica $4f_{IV}$ en funció del dopatge. (1) Valors experimentals, (2) Valors deduïts de la distribució catiònica.

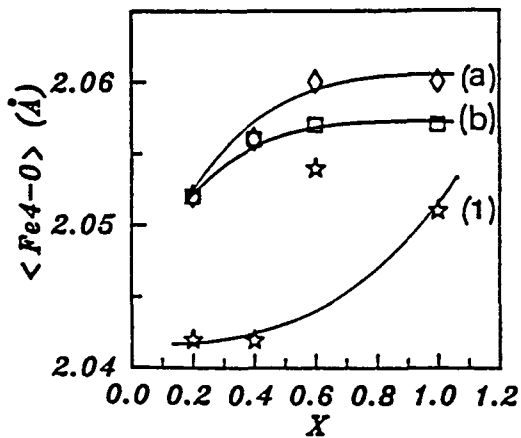


Figura II-60: Distància mitjana $\langle M4-O \rangle$ per a la subxarxa octaèdrica $4f_{VI}$ en funció del dopatge. (1) Valors experimentals. Valors deduïts de la distribució catiònica: (a) límit superior, (b) límit inferior.

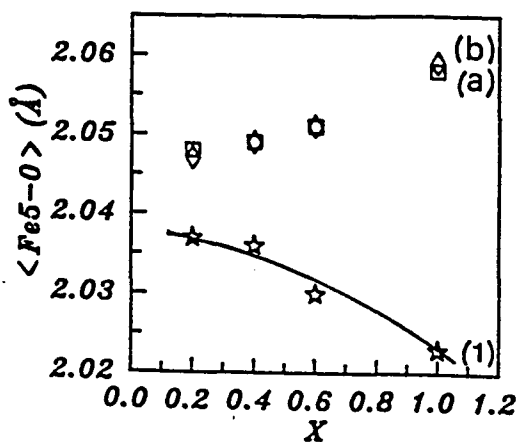


Figura II-61: Distància mitjana $\langle M5-O \rangle$ per a la subxarxa octaèdrica $12k$ en funció del dopatge. (1) Valors experimentals. Valors deduïts de la distribució catiònica: (a) límit superior, (b) límit inferior.

C. PROPIETATS MAGNETIQUES INTRINSIQUES

Per tal d'estudiar les propietats magnètiques intrínseques de la sèrie Co-Sn, sotmetem totes les mostres a un segon tractament tèrmic: recoem a 1200°C durant 12 hores. Els espectres de difracció de Raig-X demostren la desaparició dels pics associats a la fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ i, tan sols, per a $x = 1.0$ s'aprecia, lleugerament, el pic més important d'aquesta fase (índexs (104)). Amb aquest tractament tèrmic adicional aconseguim eliminar, d'una banda, la fase residual (el tant per cent de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que tindrem serà sempre inferior al 3% /20/) i, d'altra banda, els efectes de magnetisme de superfície /32/. Ens referirem a les mostres, abans i després de recoure, com a les de partícula fina i massica, respectivament.

Les corbes de magnetització han estat mesurades a $T = 4.2$ K, per a tots dos conjunts de mostres, en el Service National des Champs Intenses de Grenoble, mitjançant la tècnica d'extracció axial i sota camp magnètic màxim de $H = 200$ kOe. En el següent apartat 3.3. COMPARACIO DE LES SERIES Co-Ti i Co-Sn, fem una anàlisi detallada de les mesures de partícula fina.

En la Figura II-62 representem la magnetització de saturació que obtenim per a ambdós conjunts de mostres, tot i eliminant la contribució de la fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de les mostres de partícula fina. Observem que, per a un mateix valor de la quantitat nominal de dopatge x , la magnetització de saturació assoleix, dins l'interval d'error experimental, el mateix valor per a les mostres de partícula fina i partícula massica. En la Figura II-63 recullim

els valors de la susceptibilitat d'alt camp, per a les mostres de partícula fina, treta la contribució del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

D'aquests resultats concloem:

1) el tractament tèrmic adicional ha eliminat la fase residual $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

2) per a les mostres de partícula fina, els efectes de magnetisme de superfície podem ser menyspreats. Efectivament, el tamany de partícula per aquestes a mostres (Taula II-15) es troba en la regió on la disminució de la magnetització de saturació resultant dels efectes de superfície no es significativa /21/.

3) per a valors del dopatge superiors a $x \approx 0.2$ apareix un fort canvi en el pendent de decreixement de la magnetització de saturació i un augment sobtat de la susceptibilitat d'alt camp, tot i indicant un creixement brusc dels efectes derivats de la no-colinealitat local. Aquests resultats ens fan pensar que l'estricta colinealitat de l'estructura magnètica es trenca progressivament en dopar i que, probablement, a partir de dopatges compresos entre $x \approx 0.2$ i $x \approx 0.5$ l'estat fonamental ja no és l'associat a un ferrimagnet colineal, àdhuc al d'un ferrimagnet desordenat.

Les mesures magnètiques poden ajudar-nos a decidir quina, d'entre tot el ventall de distribucions catióniques compatibles amb les equacions (19), (20) i (21), és la més plausible. A partir d'una distribució catiónica donada, derivem el moment magnètic total associat a aquesta, de la següent manera: assumim que l'estructura magnètica es manté colineal uniaxial, de manera que les subxarxes $2a$, $4e(1/2)$ i $4f_{IV}$ tenen spi up , i les subxarxes $4f_{VI}$ i $12k$ tenen spi down . (Model de Gorter), i prenem $m(\text{Fe}^{3+}) = 5$

μ_B , $m(\text{Co}^{2+}) = 3.7 \mu_B$ i $m(\text{Sn}^{4+}) = 0$. En la Figura II-64 comparem el moment magnètic total derivat de la distribució catiónica en els límits superior i inferior, amb els valors experimentals derivats de les corbes de magnetització.

D'aquests resultats es despren:

1) la magnetització de saturació deduïda de la distribució catiónica en els límits superior i inferior, cobreix una certa franja de valors, de tal manera que els experimentals es troben compresos en aquest interval fins a $x \approx 0.6$. Per sobre d'aquest dopatge l'estructura magnètica es clarament colineal. Aquest resultat coincideix amb l'obtingut a partir de les mesures magnètiques.

2) si suposem que l'estructura magnètica es manté estrictament colineal fins a $x \approx 0.2$ (Fig. II-62 i II-63), podem avaluar el quocient $\text{Sn}(12\text{K})/\text{Sn}(4f_{\text{VI}})$, tal que, la magnetització que d'ell derivem correpongui al valors experimentals. Quan $\text{Sn}(12\text{K})/\text{Sn}(4f_{\text{VI}}) = 0.85$, la magnetització que deduïm correspon al valor experimental per a $x = 0.2$ ($M_s = 20.2 (1) \mu_B/\text{f.u.}$), en tant aquesta magnetització deduïda és constant amb el dopatge. En la Figura II-65 recollim el tant per cent de cations Co^{2+} i Ti^{4+} substituïts en les subxarxes $4f_{\text{IV}}$, $4f_{\text{VI}}$ i 12K pel quocient $\text{Sn}(12\text{k})/\text{Sn}(4f_{\text{VI}}) = 0.85$.

3) els valors deduïts de la relació $\text{Sn}(12\text{K})/\text{Sn}(4f_{\text{VI}}) = 0.85$ representen, probablement, una mesura força realista de la distribució catiónica, si més no, per a dopatges petits. Aquest fet indicaria (Fig. II-65) una marcada preferència dels cations Sn^{4+} pels octàedres $4f_{\text{VI}}$, en tant que els cations Co^{2+} presentarien aquesta preferència, per a valors del dopatge inferiors a $x \approx 0.6$.

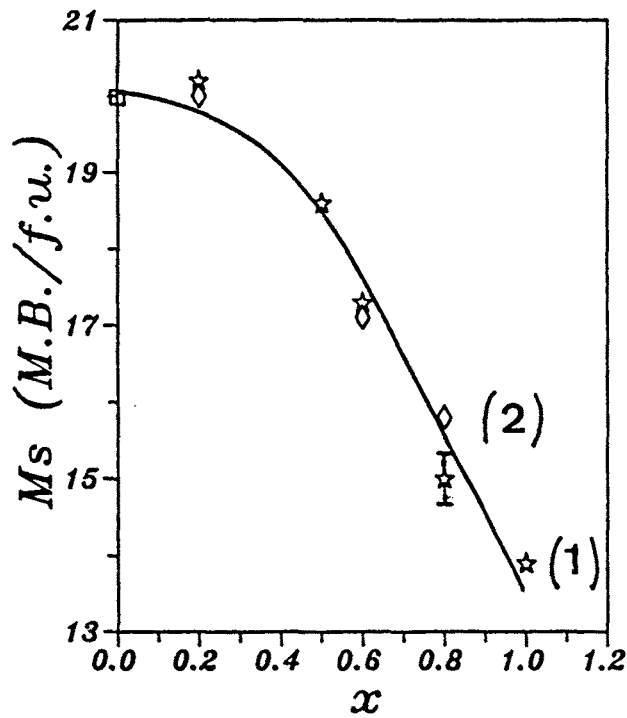


Figura II-62: Magnetització de saturació per a les mostres de (1) partícula massissa i (2) partícula fina (treta la contribució del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), en funció del dopatge ($T = 4.2 \text{ K}$). Per $x=0$, $M_s = 19.98 \mu_B/\text{f.u.} /16/$.

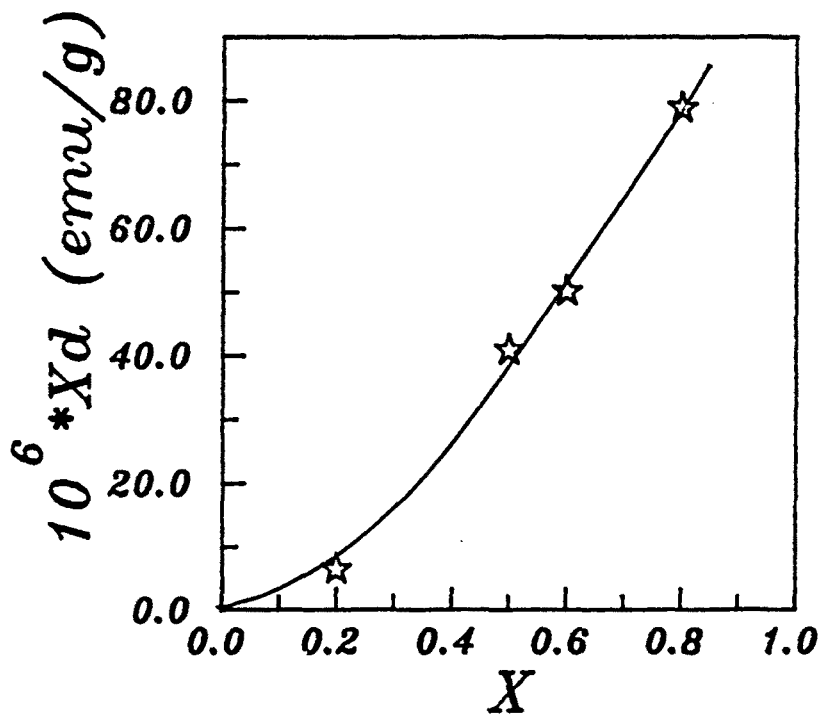


Figura II-63: Susceptibilitat d'alt camp per a les mostres de partícula fina, treta la contribució del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

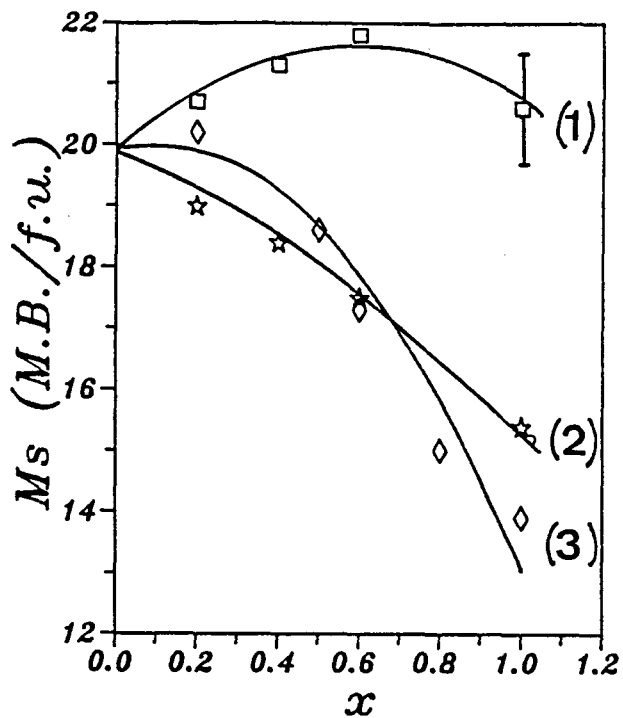


Figura II-64: Moment magnètic total per f.u.: derivat de la distribució catiónica (1) en el límit inferior, (2) en el límit superior. (3) Valors experimentals.

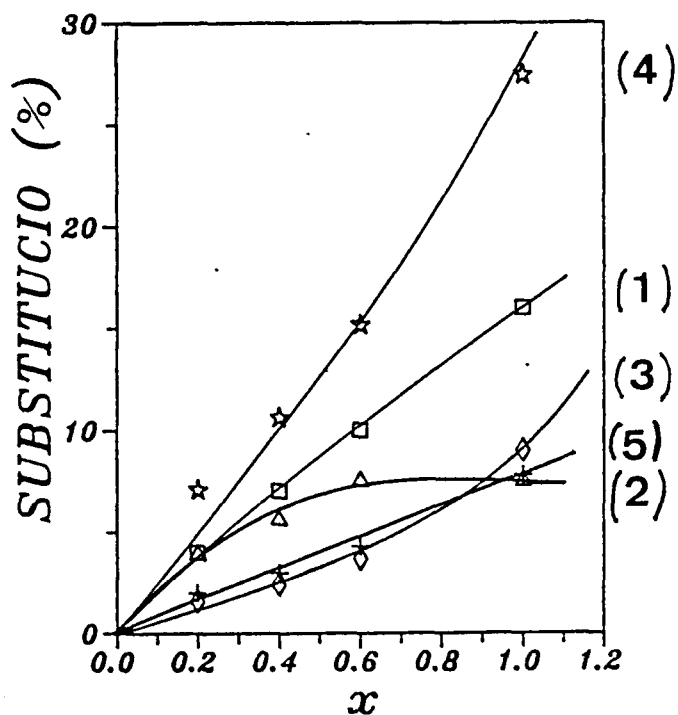


Figura II-65: Tant per cent de cations Co^{2+} substituïts en les subxarxes (1) $4f_{\text{IV}}$, (2) $4f_{\text{VI}}$ i (3) $12k$. Tant per cent de cations Ti^{4+} substituïts en les subxarxes (4) $4f_{\text{VI}}$ i (5) $12K$. Tots els valors es dedueixen d'imposar la relació $\text{Sn}(12K)/\text{Sn}(4f_{\text{VI}}) = 0.85$. El percentatge es refereix a l'ocupació total de cada posició.

Obviament, aquesta tendència pot modificar-se per a graus de dopatge superiors a $x \approx 0.2$, però l'aparició d'una certa no-colinealitat local no ens permet d'obtenir cap conclusió sobre distribució catiónica.

D. CONCLUSIONS

Pel que fa a la distribució catiónica:

1) les subxarxes octaèdrica 2a i pseudotetraèdrica $4e(1/2)$ es troben totalment ocupades per cations Fe^{3+} .

2) del total de cations Co^{2+} que entren a l'estructura, un percentatge elevat es localitzen en la subxarxa tetraèdrica $4f_{IV}$: passem del 40% per $x = 0.2$ al 32% per $x = 1.0$. Conseqüentment, aquests cations presenten una preferència pels entorns de coordinació tetraèdrica.

3) Per a les subxarxes octaèdriques 12K i $4f_{VI}$ hem restringit les possibles ocupacions dins un interval de substitucions: només són possibles les distribucions catióniques per a les quals la relació entre la quantitat de cations Sn^{4+} localitzats en la subxarxa 12k i els localitzats en la $4f_{VI}$ es troba dins l'interval (a, ∞) , on $a = 0.2$ per a $x \leq 0.6$ i $a = 0.7$ per $x = 1.0$. Anomenem els extrems d'aquest interval, límit inferior i superior, respectivament. La jerarquia de preferència d'un catió per una determinada subxarxa depèn del cas límit que escullim.

4) les mesures de magnetització ens ajuden a decidir quina, de tot el ventall de distribucions catióniques, és la més plausible. Creiem que la relació $Sn(12K)/Sn(4f_{VI}) = 0.85$ és una

mesura força realista de la distribució catiónica, si més no fins a $x \approx 0.2$. Per a valors més grans del dopatge, la no-colinealitat de l'estructura magnètica no ens permet dir si aquesta tendència es conserva.

5) la relació $\text{Sn}(12\text{K})/\text{Sn}(4f_{\text{VI}}) = 0.85$ implica una marcada preferència dels cations Ti^{4+} per la subxarxa $4f_{\text{VI}}$. Els cations Co^{2+} presenten aquesta mateixa preferència (d'entre els entorns octaèdrics), fins a valors del dopatge inferiors a $x \approx 0.6$.

6) com a conseqüència d'aquesta substitució catiónica, les distàncies atòmiques varien amb el dopatge. D'una banda, els tetràedres $4f_{\text{IV}}$ augmenten de volum en disposar-se en ells cations Co^{2+} , de tamany més gran que els cations Fe^{3+} , amb la qual cosa la subxarxa 2a veïna pateix una forta dilatació axial. D'altra banda, la substitució parcial de cations Fe^{3+} per cations $\text{Co}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$ en la subxarxa $4f_{\text{VI}}$, origina un augment de la repulsió electrostàtica M4-M4 i la distància entre ambdós cations metàl·lics augmenta, de tal manera que es desplacen vers el pla d'oxígens O5. En aquest procés, el pla d'oxígens O3 d'aquesta subxarxa es dilata, amb la qual cosa la base de la bipiràmide s'estreny i les posicions metàl·liques equivalents M2 han de separar-se. Tanmateix, la bipiràmide s'estira fortament. Finalment, l'anisotropia de dilatació de les subxarxes 2a i 4e(1/2) (totes dues creixen al llarg de l'eix hexagonal), explica l'increment de la relació c/a amb el dopatge.

Pel que fa a l'estructura i propietats magnètiques:

1) el canvi en el ritme de decreixement de la magnetització de saturació i l'augment sobtat de la susceptibilitat d'alt camp per a dopatges superiors a $x \approx 0.5$ suggereix que la

colinealitat de l'estructura magnètica es trenca per sobre d'aquest valor, de manera que la inclinació local dels spins esdevé important. Els resultats deduïts de la distribució catiònica concorden amb aquest fet. Probablement, l'estructura magnètica només sigui és estrictament colineal fins a $x \approx 0.2$.

2) l'origen del progressiu trencament de la colinealitat podria ser resultat de la localització de cations diamagnètics Sn^{4+} en la subxarxa $4f_{\text{VI}}$. En aquest sentit, l'afebliment de les interaccions $12\text{K}-4f_{\text{VI}}$ podria desestabilitzar l'equilibri resultant del bescanvi isòtrop /22,23/, i acostar l'estat fonamental cap a altres termes de segon ordre de l'hamiltoniana magnètica com, per exemple, la interacció antisimètrica. Per això, pensem que la subxarxa 12K és la més sensible a la substitució catiònica.

3. COMPARACIO LES SERIES DE DOPATGE Co-Sn I Co-Ti

3.1. PROPIETATS INTRINSIQUES

En l'aparat anterior 2. RESULTATS EXPERIMENTALS: PROPIETATS INTRINSIQUES, hem discutit, en totes dues sèries de dopatge per separat, tot el que feia referència, d'una banda, a la caracterització estructural (distribució catiónica i cristal·loquímica) i, d'altra banda, a l'estructura magnètica i propietats magnètiques intrínseques. Comparem, ara, els resultats obtinguts per a cadascuna d'elles, enfatitzant les diferències que s'hi observen

Pel que fa a la distribució catiónica:

1) les subxarxes octaèdrica 2a i pseudo-tetraèdrica 4e(1/2) no pateixen substitucions importants en cap dels dos esquemes de dopatge.

2) els cations Co^{2+} dopants prefereixen, majoritàriament, en totes dues sèries, els entorns de coordinació tetraèdrica enfront dels de coordinació octaèdrica, de tal manera que, d'acord amb la teoria d'anisotropia dels ions /24/, no són efectius a l'hora de reduir l'anisotropia magnetocristal·lina uniaxial. La quantitat d'aquests cations localitzats en entorns tetraèdrics és més gran per a la sèrie Co-Ti que per a la sèrie Co-Sn (Fig. II-66). La mateixa preferència del Co^{2+} pels entorns de coordinació tetraèdrica troben Collomb et al. /34/ per a la fase Y $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{11}\text{O}_{22}$.

3) Si entenem que el decreixement del camp coercitiu indica que l'anisotropia decreix /25,31/, el més ràpid decreixement d'aquest per a la sèrie Co-Sn respecte de la sèrie Co-Ti /18,26/ (Fig. II-76), és conseqüència de que, per a aquesta primera, la

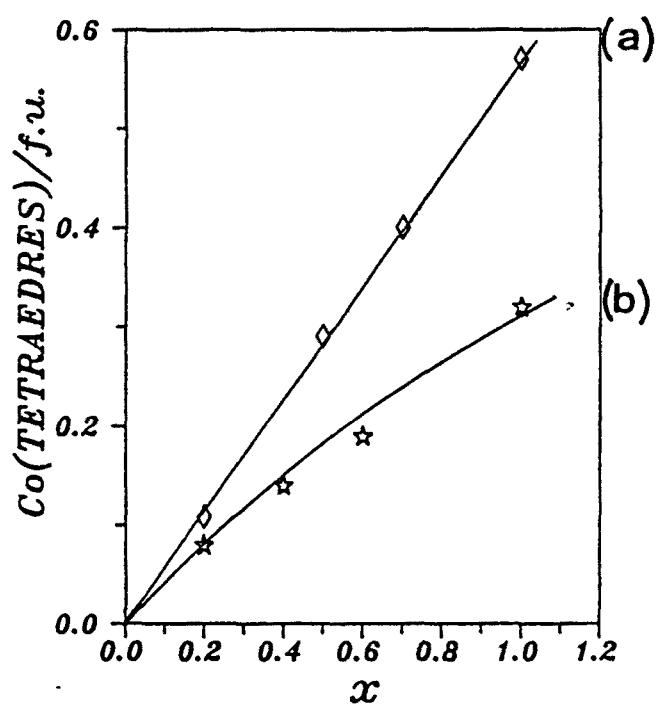


Figura II-66: Quantitat de cations Co^{2+} substituïts en entorns tetraèdrics: (a) sèrie Co-Ti, (b) sèrie Co-Sn.

quantitat de cations Co^{2+} en entorns octaèdrics, és superior que per a la segona, de tal manera que els cations Co^{2+} localitzats en aquesta coordinació induïxen a una disminució de l'anisotropia magnetocristal·lina.

4) Per a les subxarxes octaèdriques $4f_{\text{VI}}$ i 12K, hem restringit les possibles ocupacions a una franja de substitucions. D'una banda, per a la sèrie Co-Ti la relació $\text{Ti}(12\text{K})/\text{Ti}(4f_{\text{VI}})$ ha de trobar-se dins l'interval (0.8,4). Anomenem els extrems d'aquest interval, límits inferior i superior, respectivament. En qualsevol cas, els cations Ti^{4+} presenten una jerarquia de preferències $4f_{\text{VI}} > 12\text{K} > 2a$, mentre que no hi ha jerarquia definida dels cations Co^{2+} pels entorns octaèdrics. D'altra banda, per a la sèrie Co-Sn la relació $\text{Sn}(12\text{K})/\text{Sn}(4f_{\text{VI}})$ ha de trobar-se dins l'interval (a,∞), on $a = 0.2$ per $x \leq 0.6$ i $a = 0.7$ per $x = 1.0$. En aquest esquema de dopatge, no hi ha jerarquia de preferència definida per cap dels dos cations dopants.

5) les mesures de magnetització i els espectres de difracció de neutrons a baixa temperatura (aquest segon tipus de mesura ha estat realitzada únicament en el cas de la sèrie Co-Ti) ens permeten de decidir quina, d'entre tot el ventall de distribucions catióniques compatibles amb els intervals que hem esmentat, és la més plausible. Per a la sèrie Co-Ti el límit inferior representa, si més no fins a $x \approx 0.5$, una mesura força realista de la distribució catiónica: la relació $\text{Ti}(12\text{K})/\text{Ti}(4f_{\text{VI}})$ es de prop de 0.8, de manera que els cations Co^{2+} semblen no entrar en la subxarxa $4f_{\text{VI}}$ i els cations Ti^{4+} presenten una molt marcada preferència per aquesta subxarxa enfront de la 12K. Tanmateix, per a la sèrie Co-Sn, la relació $\text{Sn}(12\text{K})/\text{Sn}(4f_{\text{VI}})$ més plausible, si més

no fins a $x \approx 0.2$, és de prop de 0.85. Fixat aquest valor, la preferència dels cations Sn^{4+} es decanta vers la subxarxa $4f_{VI}$, alhora que els Co^{2+} la prefereixen, d'entre els entorns octaèdrics, fins a $x \approx 0.6$. En les figures II-67 i II-68 representem la quantitat de Co^{2+} i Ti^{4+} , respectivament, substituït en les subxarxes 12K i $4f_{VI}$, per a les sèries Co-Ti i Co-Sn, tenint present la distribució catiónica més realista. La Figura II-68 evidència que, pràcticament, la mateixa quantitat de cations Ti^{4+} i Sn^{4+} es localitzen en la subxarxa $4f_{VI}$.

6) com a conseqüència d'aquesta substitució catiónica, les distàncies atòmiques i els paràmetres de cel.la varien amb el dopatge. Anteriorment, hem discutit, per a cada sèrie, els motius d'aquesta evolució i hem comprovat que els mecanismes que distorsionen l'estructura són, bàsicament, els mateixos: i) la localització de cations Co^{2+} en la subxarxa $4f_{IV}$, amb la consegüent evolució associada de la subxarxa 2a, i ii) la substitució parcial de cations Fe^{3+} per $\text{Co}^{2+}-\text{M}^{4+}$ ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Ti}$) en la subxarxa $4f_{VI}$, amb la conseqüent distorsió de la bipiràmide. D'altra banda, hom evidència que l'augment relatiu de les distàncies amb el dopatge és, generalment, més gran per a la sèrie Co-Sn, a causa del tamany dels cations Sn^{4+} . Si comparem els resultats obtinguts a $T = 520^\circ\text{C}$, observem les següents diferències rellevants:

- la posició 2a es dilata axialment de forma molt més important per a la sèrie Co-Sn (de prop del triple) (Figura II-69). No apreciem que aquest tret es dongi en l'evolució de la subxarxa $4f_{IV}$. Per ambdues sèries, aquesta evoluciona de manera semblant.

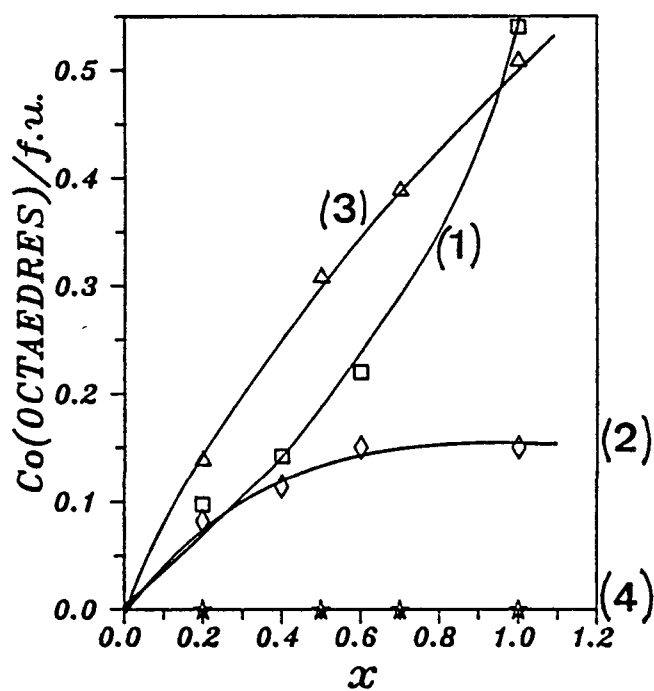


Figura II-67: Quantitat de cations Co^{2+} substituïts en octaedres per amdots sèries de dopatge. (a) Sèrie Co-Sn ($\text{Sn}(12\text{K})/\text{Sn}(4f_{\text{VI}}) = 0.85$): (1) subxarxa 12K i (2) subxarxa $4f_{\text{VI}}$; (b) Sèrie Co-Ti ($\text{Ti}(12\text{K})/\text{Ti}(4f_{\text{VI}}) = 0.80$): (3) subxarxa 12K i (4) subxarxa $4f_{\text{VI}}$.

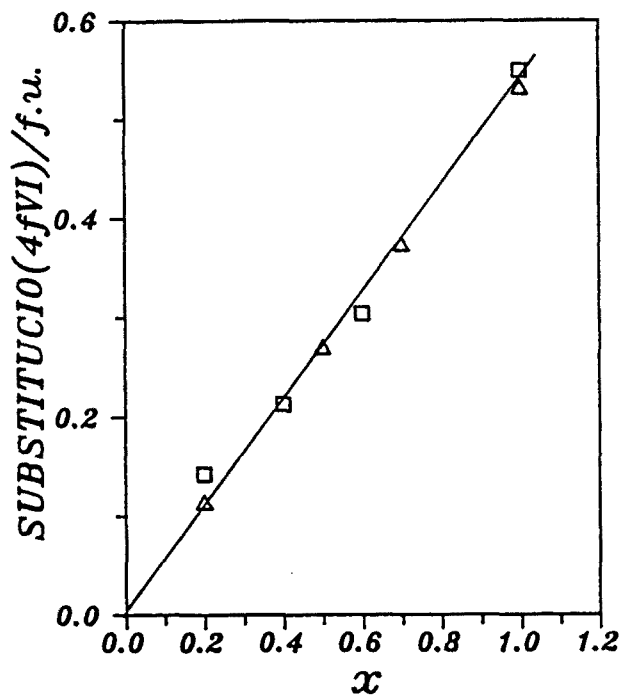


Figura II-68: (□) Quantitat de cations Sn^{4+} substituïts en la subxarxa $4f_{\text{VI}}$, per a la sèrie Co-Sn, imposant la relació $\text{Sn}(12\text{K})/\text{Sn}(4f_{\text{VI}}) = 0.85$; (Δ) Quantitat de cations Ti^{4+} substituïts en la subxarxa $4f_{\text{VI}}$, per a la sèrie Co-Ti, imposant la relació $\text{Ti}(12\text{K})/\text{Ti}(4f_{\text{VI}}) = 0.80$.

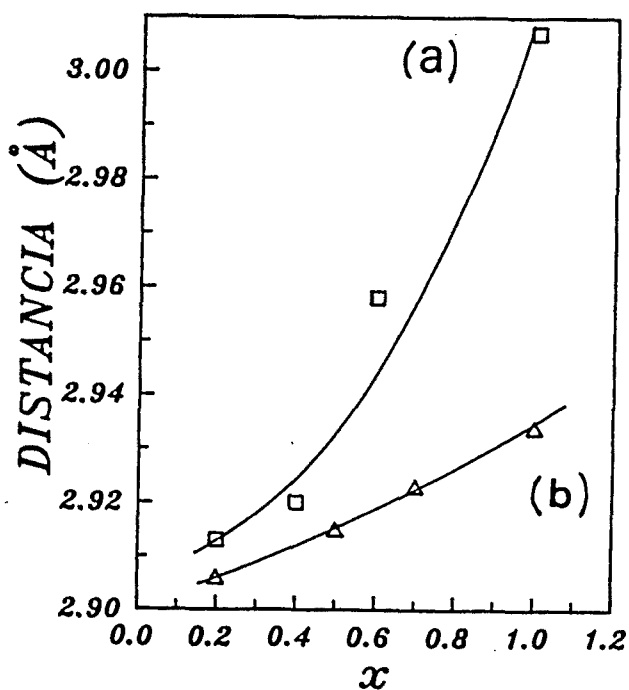


Figura II-69: Subxarxa 2a. Evolució de la distància entre plans d'oxigen O4: (a) Co-Sn, (b) Co-Ti.

- la bipiràmide segueix comportaments inversos: per a la sèrie Co-Ti s'evidencia una compressió axial i una dilatació del pla de la base, amb la qual cosa la distància entre les posicions metàl·liques equivalents creix de manera molt moderada. Per a la sèrie Co-Sn apreciem un marcat estirament d'aquesta posició en comprimir-se la base, de manera que M2-M2 creix molt més (Figura II-70).

- l'esmentada evolució de la base de la bipiràmide és produïda per la distorsió existent en la subxarxa $4f_{VI}$. La distància M4-M4 augmenta pràcticament el doble per a la sèrie Co-Sn (Figura II-71). En tots dos casos, el catió metàl·lic es desplaça vers el pla d'oxígens O5, alhora que el pla d'oxígens O3 es dilata per a la sèrie Co-Sn (la base de la bipiràmide s'estreny) i es comprimeix per a la sèrie Co-Ti (la base de la bipiràmide es dilata).

- per a la sèrie Co-Sn, la dilatació axial de les subxarxes 2a i $4e(1/2)$ provoca un creixement de la relació c/a amb el dopatge (Fig. II-42). Per a la sèrie Co-Ti, no observem un efecte paral·lel, de manera que la relació c/a resta pràcticament invariant (Fig. II-4)

Pel que fa a l'estructura i propietats magnètiques intrínseques:

1) les mesures magnètiques ens indiquen que la colinealitat de l'estructura magnètica es perd al voltant de $x \approx 0.5$, per a la sèrie Co-Sn, i de $x \approx 0.7$, per a la sèrie Co-Ti. Probablement, l'estructura magnètica només és estrictament colineal fins a $0.2 < x < 0.5$ en la primera, i $x \approx 0.5$, en la segona. Aquests resultats són compatibles amb els deduïts de la distribució

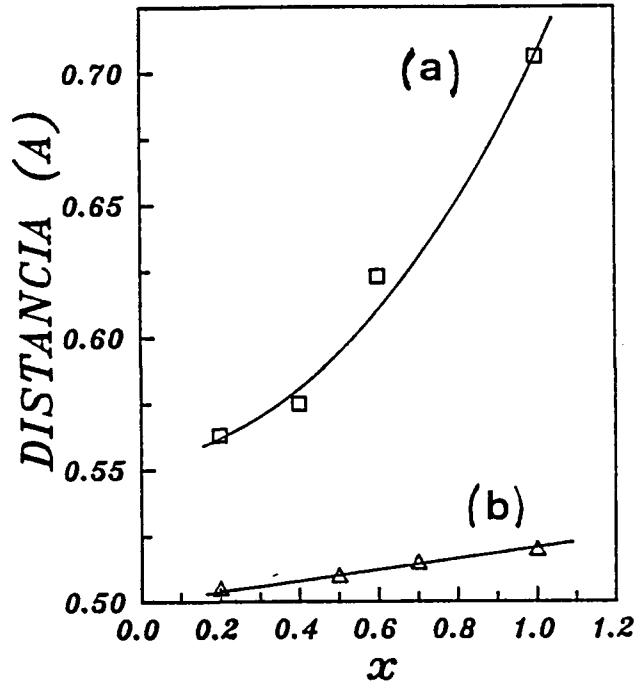


Figura II-70: Subxarxa $4e(1/2)$. Evolució de la distància M2-M2: (a) Co-Sn, (b) Co-Ti.

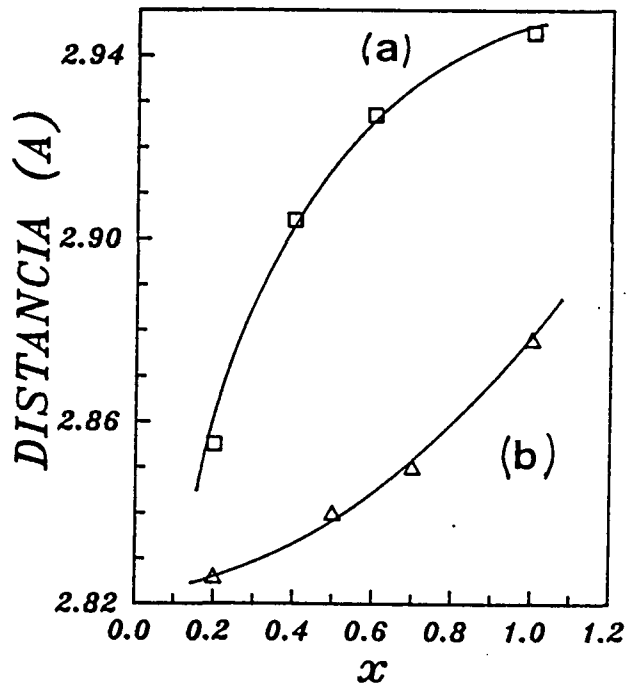


Figura II-71: Subxarxa $4f_{vI}$. Evolució de la distància M4-M4: (a) Co-Sn, (b) Co-Ti.

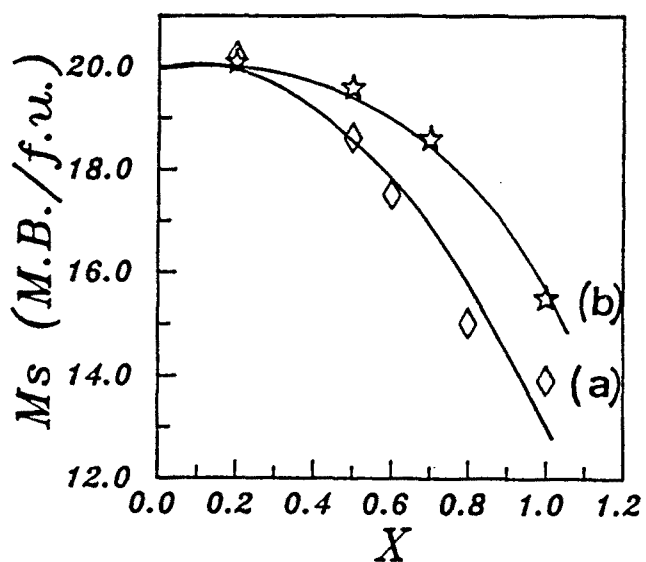


Figura II-72: Magnetització de saturació ($T = 4.2K$): (a) Co-Sn (partícula fina, restada la contribució del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), (b) Co-Ti (partícula massica).

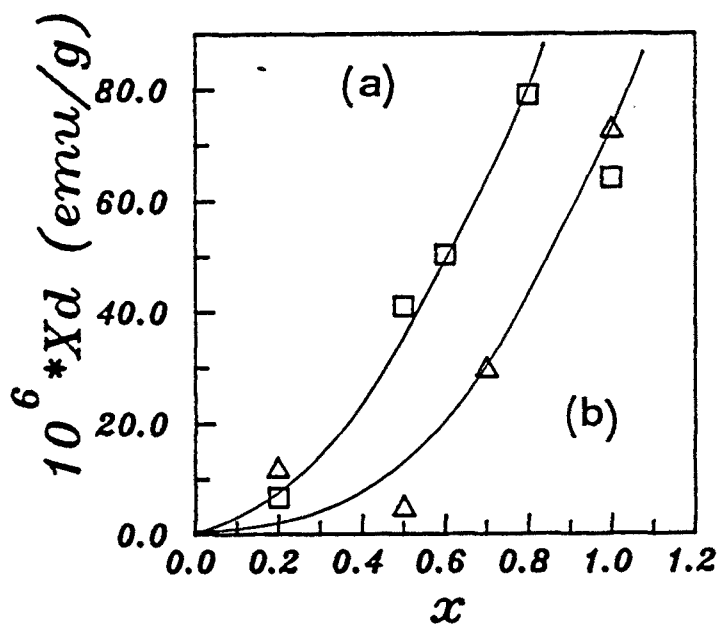


Figura II-73: Susceptibilitat d'alt camp ($T = 4.2K$): (a) Co-Sn (partícula fina, restada la contribució del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), (b) Co-Ti (partícula massica).

catiònica i indiquen que la substitució catiònica introdueix una certa inclinació local dels spins, com a conseqüència de la supressió d'un conjunt d'interaccions de bescanvi.

2) en aquest mateix sentit, la sèrie Co-Sn presenta, en comparació amb la sèrie Co-Ti i en funció del grau de dopatge, una disminució més ràpida de la magnetització de saturació (Figura II-72) i un creixement més important de la susceptibilitat d'alt camp (Figura II-73).

3) de 1) i 2) concloem que l'estructura magnètica és més sensible al dopatge amb la parella Co-Sn, que al dopatge amb la parella Co-Ti.

4) atribuïm, bàsicament, el progressiu col.lap-se de l'estructura colineal uniaxial, a la substitució de cations dimagnètics en la subxarxa $4f_{VI}$, amb el conseqüent enfebliment de les interaccions $12K-4f_{VI}$. La distribució catiònica que hem derivat indica que, per ambdues sèries de dopatge, el catió diamagnètic es localitza preferentment en la subxarxa $4f_{VI}$, en tant que la quantitat cations Sn^{4+} i Ti^{4+} localitzats en aquesta, és pràcticament la mateixa. En aquest sentit, creiem que, el fet que la distorsió de les subxarxes metàl.liques sigui més important, per a la sèrie Co-Sn, que per a la sèrie Co-Ti (atès l'augment relatiu del radi iònic associat als cations Sn^{4+} respecte als cations Ti^{4+}), té com a resultat una variació més important de les distàncies i angles de superbescanvi, amb la qual cosa l'estructura magnètica és, efectivament, més sensible a la presència de cations Sn^{4+} .

3.2. PROPIETATS MAGNETIQUES EXTRINSIQUES

A. INTRODUCCIO

Fins ara, hem orientat el nostre treball seguint criteris de recerca fonamental, en el sentit que hem encaminat els nostres esforços a l'estudi de l'evolució de les propietats intrínseques d'aquestes dues sèries de dopatge.

En aquest apartat, els criteris que estimulen el nostre treball són de caire més aplicat. El problema que ens plantejem és el següent: partim de dues sèries de dopatge, Co-Sn i Co-Ti, preparades mitjançant un mètode adient per a la síntesi de partícules fines, de tal manera que és possible controlar la morfologia i el tamany cristal·lí. Volem determinar:

1) l'evolució de les propietats magnètiques extrínseques.

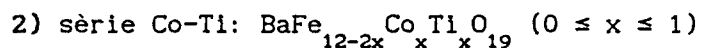
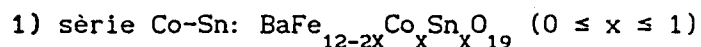
2) el dopatge òptim per al qual les partícules seràn adients per a l'enregistrament magnètic. Els criteris que determinen aquest fet són: i) tamany de partícula en la regió de monodomini magnètic (parlarem de partícules fines) i ii) disminució del camp coercitiu fins un valor tecnològicament assolible pels capçals lectura/escriptura ($H_c < 1500$ Oe a temperatura ambient)

3) la sèrie de dopatge que assoleix aquest dos criteris amb la mínima reducció de la magnetització de saturació.

B. SINTESI

Totes les mostres utilitzades en el present estudi han estat sintetitzades pel mètode dels precursors organometàl·lics /17/. En l'apartat 2.2. d'aquest tercer capítol s'explica quins són els components de partida i el tractament tèrmic seguit per a la síntesi de la família Co-Sn. Per a la sèrie Co-Ti, el procediment

és equivalent. Les mostres preparades són les següents:



En la Taula II-22 presentem els resultats obtinguts per Pernet et al. /18/ en un treball anterior, realitzat per a les mostres de la sèrie de Co-Sn. Tant la temperatura de Curie, com la magnetització de saturació i el camp coercitiu decreixen en dopar i el ritme de decreixement és superior a l'observat en la sèrie Co-Ti /25,26/.

C. RESULTATS EXPERIMENTALS

Les corbes de magnetització $M(H)$ han estat mesurades a $T = 4.2$ K sota camp magnètic màxim $H = 200$ kOe, mitjançant la tècnica d'extracció axial del Service National des Champs Intenses de Grenoble.

En les figures II-74 i II-75 representem les corbes de magnetització isoterms, en funció del dopatge, per a les sèries de dopatge Co-Sn i Co-Ti respectivament. En la Figura II-76 recollim els valors camps coercitius, obtinguts per Kubo et al. /26/, per a partícules fines de la sèrie Co-Ti, i per Pernet et al. /18/, per a les mostres de la sèrie Co-Sn.

Tanmateix, en les figures II-77 i II-78 presentem, respectivament, la magnetització de saturació i la susceptibilitat d'alt camp, en funció del dopatge, per ambdues sèries.

D'aquests resultats experimentals dedim que les mostres de partícula fina de la sèrie Co-Sn presenten, en funció del dopatge, i en comparació a la sèrie Co-Ti:

1) un decreixement similar de la magnetització de saturació fins $x \approx 0.5$, i lleugerament superior per a valors més

x	H_c (Oe)	M_s (uem/g)	T_c (K)	M_r/M_s
0.2	3260	62.2	673	0.50
0.5	1460	53.9	620	0.48
0.6	950	54.8	598	0.49
0.8	625	49.4	562	0.47
1.0	440	45.5	553	0.51

TAULA II-22: Resultats obtinguts per Pernet et al. /18/ per a les mostres de la sèrie Co-Sn . T_c temperatura de Curie. Camp coercitiu H_c i magnetització de saturació M_s mesurats a temperatura ambient. M_r magnetització remanent. Relació M_s/M_r mesurada per nosaltres a $T = 4.2$ K.

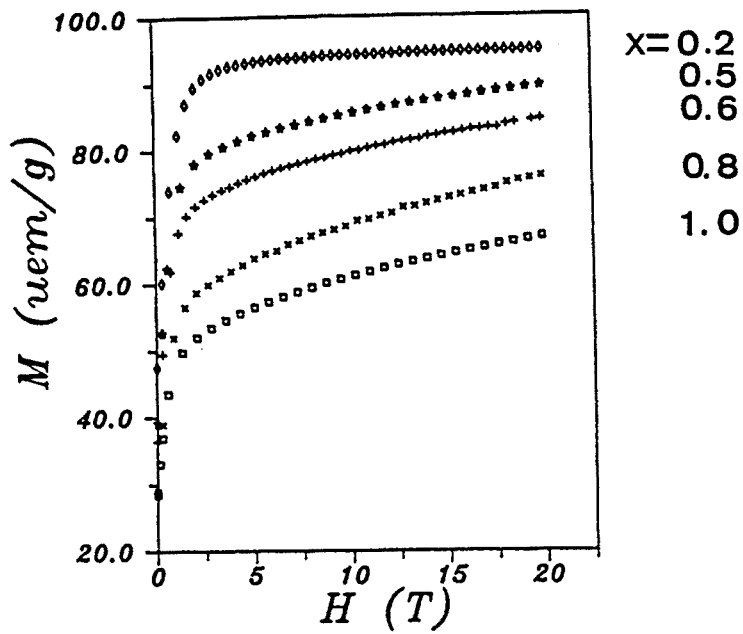


Figura II-74: Corbes de magnetització $M(H)$ en funció del dopatge per a la sèrie Co-Sn ($T = 4.2$ K).

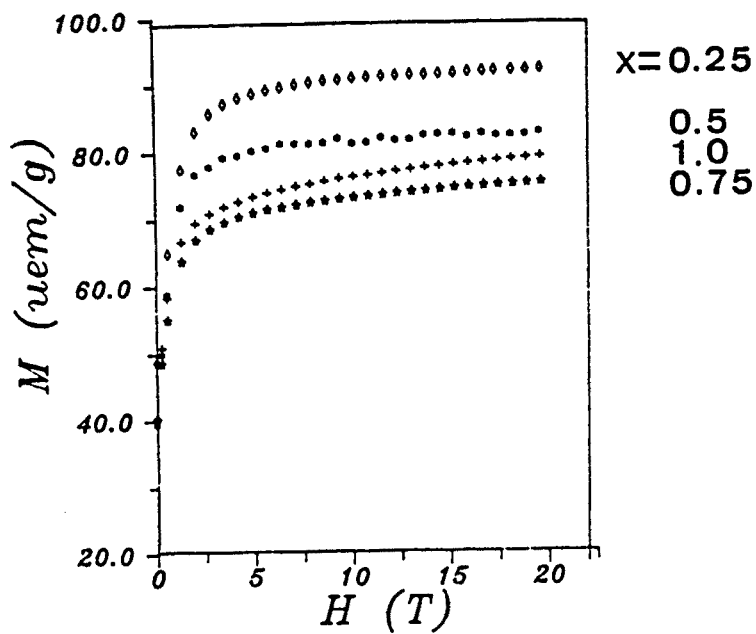


Figura II-75 Corbes de magnetització $M(H)$ en funció del dopatge per a la sèrie Co-Ti ($T = 4.2$ K).

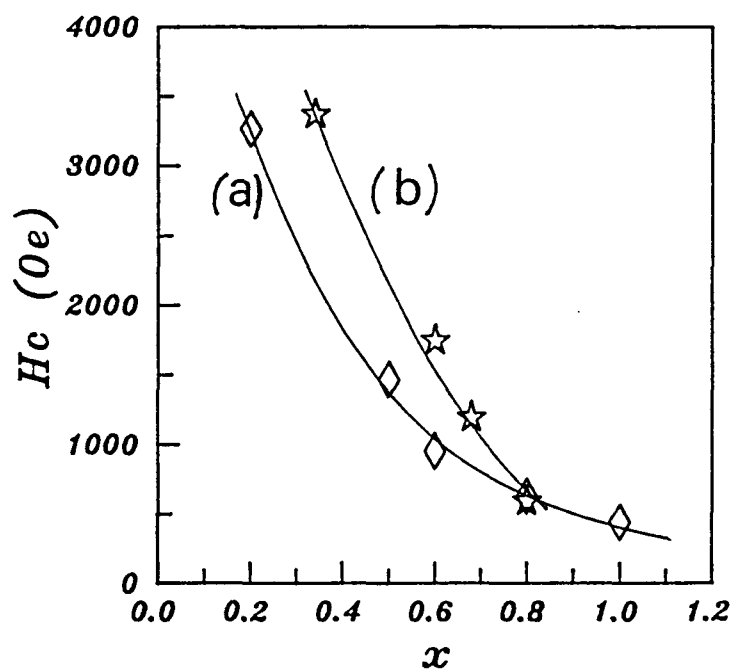


Figura II-76: Camps coercitius a temperatura ambient, en funció del dopatge: (a) Sèrie Co-Sn /18/ i (b) Sèrie Co-Ti /26/.

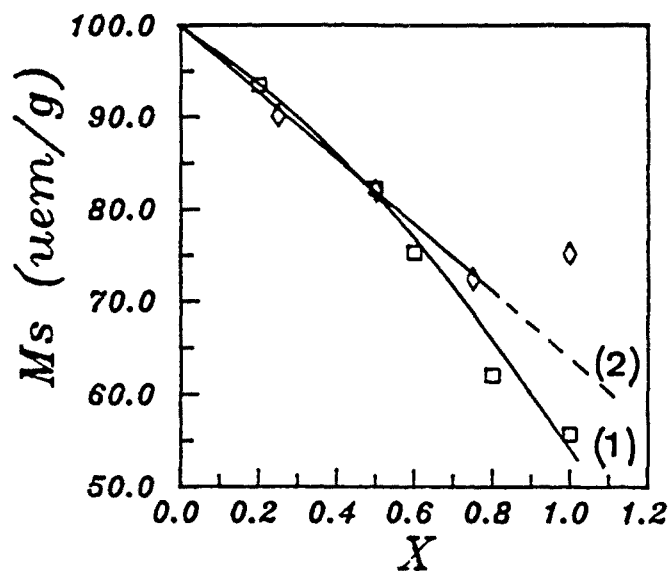


Figura II-77: Magnetització de saturació en funció del dopatge per ambdues sèries ($T = 4.2$ K): (1) Co-Sn, (2) Co-Ti.

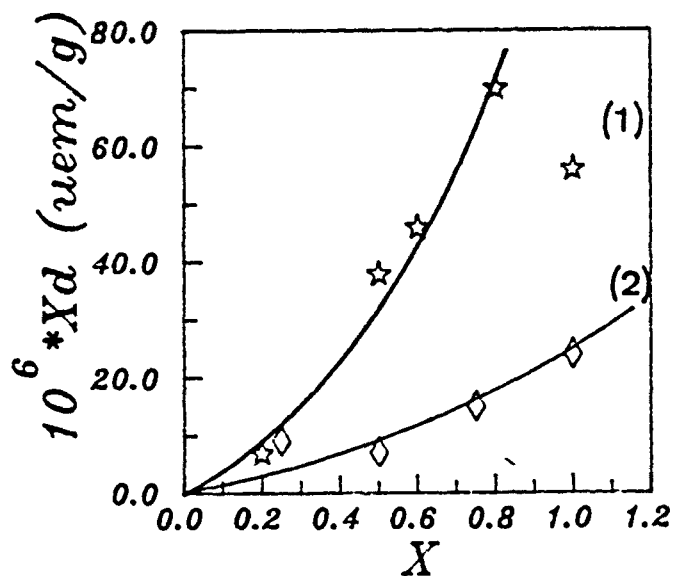


Figura II-78: Susceptibilitat d'alt camp en funció del dopatge per ambdues sèries ($T = 4.2$ K): (1) Co-Sn, (2) Co-Ti.

grans del dopatge.

2) una susceptibilitat d'alt camp més gran.

3) una reducció superior del camp coercitiu.

amb la qual cosa, podem concloure:

1) la sèrie Co-Sn és una bona alternativa a la clàssica Co-Ti, en tant que assoleix la reducció adient del camp coercitiu ($H_c < 1500$ Oe a temperatura ambient) amb dopatges inferiors ($x \approx 0.5-0.6$ per a la sèrie Co-Sn, i $x \approx 0.7-0.8$ per a la sèrie Co-Ti). Tanmateix, per a graus de dopatge prop de $x \approx 0.5-0.6$, la reducció consegüent de la magnetització de saturació és, pràcticament, la mateixa per ambdós sèries.

2) de la distribució catiònica coneixem que la quantitat de cations Co^{2+} que, per f.u., es localitzen en entorns de coordinació tetraèdrica és més petita en la sèrie Co-Sn, que en la sèrie Co-Ti. Assumint, d'una banda, que aquests cations disposats en entorns octaèdrics contribueixen a reduir l'anisotropia uniaxial, i, d'altra banda, que el decreixement del camp coercitiu indica que l'anisotropia decreix; el fet anterior justifica que el camp coercitiu disminueixi amb el dopatge més ràpidament en la sèrie Co-Sn que en la sèrie Co-Ti.

3) anàlogament al que observàvem per a partícules massives, els efectes de no colinealitat de l'estructura magnètica són més importants per a la sèrie Co-Sn. Tanmateix, aquests efectes s'evidencien per a valors inferiors del dopatge.

Per acabar aquest estudi comparatiu sistemàtic, voldríem dir alguna cosa respecte a l'anisotropia de les mostres de partícula fina. Les dues tècniques clàssiques (LAS i SPD) per a la

determinació directa del camp d'anisotropia en mostres policristal·lines, presenten problemes en el cas en que ens trobem:

- la Llei d'Aproximació a la Saturació /12/ és molt sensible a la textura cristal·logràfica. Les partícules fines d'hexaferrita tipus M dopada, presenten morfologia plaquetar, de manera que existeix orientació preferencial: les partícules tendeixen a disposar-se formant apilaments columnars. Ardiaca et al. demostraren (per a la fase pura) /27/ que, malgrat que el tamany cristal·lí i les propietats magnètiques indicaven que les mostres policristal·lines estudiades podien prendre's com un conjunt de partícules monodomini distribuïdes a l'atzar, el camp d'anisotropia deduït de la LAS diferia, clarament, del que hom esperava. En aquest sentit, la determinació del camp d'anisotropia a partir de l'aproximació a la saturació no és un bon mètode quan treballem amb partícules petites, ja que aquestes presenten orientacions preferencials.

- la Detecció de Punts Singulars /28/ és molt menys sensible a la textura cristal·logràfica i, per tant, els resultats són més creïbles. Aquest és un bon mètode quan el camp d'anisotropia és gran i podem separar aquesta contribució de les que són importants a camps baixos (desplaçament de les parets dels dominis, interacció d'aquestes amb les inhomogeneïtats de la mostra, etc). En el nostre cas, en dopar, l'anisotropia decreix, de manera que no és possible separar correctament les dues contribucions.

Així, atès que no disposem dels estris experimentals per a la determinació de l'anisotropia a partir de la susceptibilitat

transversal /29,30/ (mètode alternatiu als dos esmentats), només podem utilitzar un mètode indirecte: mesurem el camp coercitiu i, a través d'un model teòric, per exemple, Stonner i Wolhfarth /31/, avaluem la primera constant d'anisotropia. Per a una plaqueta hexagonal, el camp d'anisotropia efectiu s'expressa /25/

$$H'_k = H_k - H_{Sh} \quad (22)$$

on H_k és el camp associat a l'anisotropia magnetocristalina, que en el cas d'un sistema uniaxial val

$$H_k = 2 \cdot K_1 / M_S \quad (23)$$

i K_1 és la primera constant d'anisotropia. H_{Sh} és el camp associat a l'anisotropia de forma

$$H_{Sh} = (D_c - D_a) \cdot M_S \quad (24)$$

on D_c i D_a són els coeficients desmagnetitzants al llarg, respectivament, dels semieixos curt i llarg, respectivament, de la plaqueta. Usem, per aquests coeficients, els valors tabulats per en Morrish /32/.

Finalment, en el marc del model de Stonner i Wolhfarth /31/ (conjunt de partícules monodomini magnètic, orientades a l'atzar i sotmeses a un mecanisme de rotació coherent vers l'eix del camp) es compleix

$$H_c = 0.479 \cdot H'_k \quad (25)$$

Així, a partir dels valors recollits en les taules II-15 i II-22, podem derivar el valor dels camps d'anisotropia de forma i magnetocristalina, i de la primera constant d'anisotropia (tots a temperatura ambient). En la Taula II-23 expressem aquests resultats. Pel que fa a la validesa del model de Stonner i Wulthfarth en el nostre cas, la relació M_s/M_r ($= 0.5$) és la predita en aquest marc, i el tamany de partícula es troba dins l'interval on les partícules són monodomini magnètic, excepte per a la mostra amb $x = 0.8$, per a la qual ens situem en el límit de validesa del model.

En la Figura II-79 representem la primera constant d'anisotropia en funció del dopatge. Els valors per a la sèrie Co-Sn són els calculats en la Taula II-23, i els de la sèrie Co-Ti són els que dedueixen Chou et al. /33/, per a partícules fines sintetitzades mitjançant el mètode de coeprecipitació. En la mateixa figura, representem els valors de la primera constant d'anisotropia que hem deduït a partir de la llei d'aproximació a la saturació per a partícules grans de la sèrie Co-Ti a $T = 4.2$ K. La més ràpida disminució de la primera constant d'anisotropia per a la sèrie Co-Sn en funció del dopatge és conseqüent amb el comportament del camp coercitiu (Fig. II-76). Finalment, en la Figura II-80 observem el comportament de la primera constant d'anisotropia en funció de la quantitat de cations Co^{2+} que per f.u. es localitzen en les subxarxes octaèdriques $12k$ i $4f_{VI}$ per a la sèrie Co-Sn.

Finalment, cal esmentar que la validesa d'aquestes constants d'anisotropia és limitada. Per a una correcta avaluació de l'anisotropia dels cations Co^{2+} en els entorns octaèdrics,

x	$D_c - D_a$	H_{Sh} (kOe)	H_k (kOe)	K_1 ($10^6 \cdot \text{erg/cm}^3$)
0.2	5.6	1.9	8.7	1.4
0.5	5.5	1.6	4.6	0.7
0.6	9.9	2.9	4.8	0.7
0.8	10.4	2.7	4.0	0.5

TAULA III-23: Coeficients desmagnetitzants, anisotropia de forma, anisotropia magnetocristal.lina i primera constant d'anisotropia per a la sèrie de dopatge Co-Sn en funció del grau de dopatge. Valors calculats a temperatura ambient.

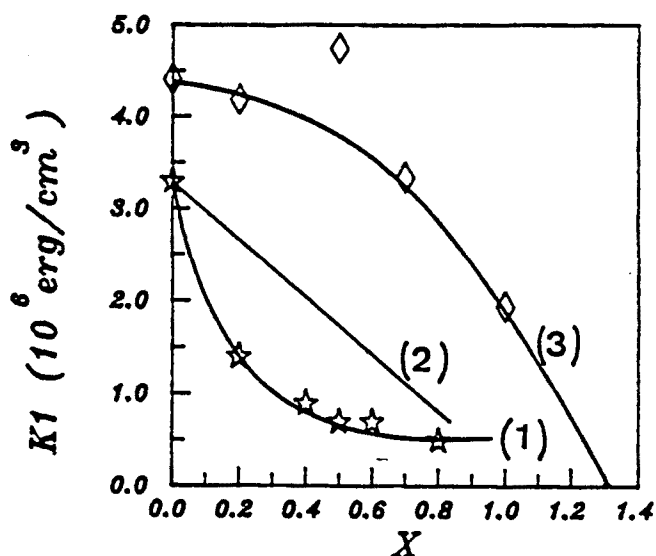


Figura II-79: Primera constant d'anisotropia en funció del dopatge per a les sèries (1) Co-Sn (derivats per nosaltres, $T = 300$ K), (2) Co-Ti (Chou et al.) en el cas de partícules fines a $T = 300$ K. Per $x = 0$ prenem $K_1 = 3.3 \cdot 10^6$ erg/cm³ /25/. (3) Primera constant d'anisotropia per a la sèrie Co-Ti en el cas de partícules grans a $T = 4.2$ K. Prenem per a $x = 0$, $K_1 = 4.4 \cdot 10^6$ erg/cm³ /25/.

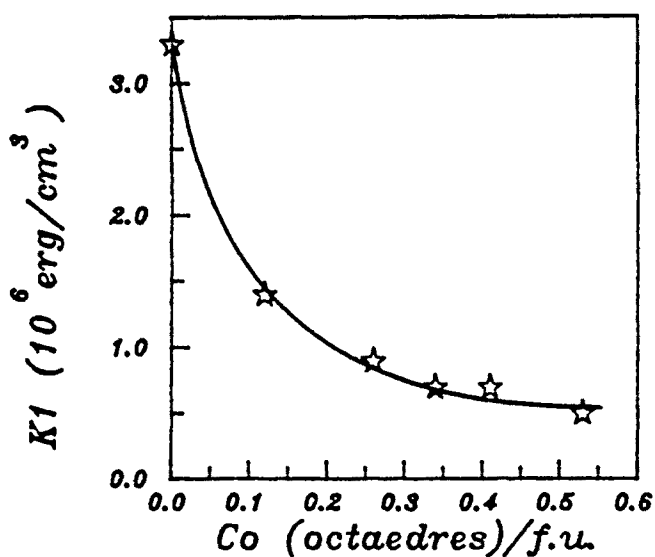


Figura II-80: Primera constant d'anisotropia per a la sèrie Co-Sn; en funció de la quantitat de cations Co^{2+} que, per fórmula unitat, és localitzen en les subxarxes octaèdriques $12k$ i $4f_{VI}$.

caldría utilitzar una tècnica de mesura directe (i.e. mètode de la susceptibilitat transversa), o bé realitzar un estudi per a mostres monocristal·lines.

4. REFERENCIAS

- /1/ H.M. Rietveld, Acta Cryst. 22, 151 (1967); J. Appl. Cryst. 2, 65 (1969).
- /2/ J. Rodriguez, J. Pannetier and M. Anne, STRAP, ILL Internal Report.
- /3/ R.A. Young and D.B. Wiles, J. Appl. Cryst. 15, 430 (1982).
- /4/ X. Batlle, J. Rodriguez, X. Obradors, M. Pernet, M. Vallet and J. Fontcuberta, J. de Phys. 49, C8-939 (1988).
- /5/ R.D. Shannon, Acta Cryst. A32, 751 (1976).
- /6/ N.C. Greenwood, 'Cristales iónicos, defectos reticulares y no estequiometria', Ed. Alambra S.A. (1970).
- /7/ X. Obradors, A. Collomb and M. Pernet, J. Sol. Stat. Chem. 56, 171 (1985).
- /8/ J. Fontcuberta, A. Isalgué and X. Obradors, Z. Phys. B70, 379 (1988).
- J. Fontcuberta and X. Obradors, J. Phys. C21, 2335 (1988).
- /9/ A. Collomb, P. Wolfers and X. Obradors, J. Magn. Magn. Mat. 62, 57 (1986).
- /10/ R.A. Sadykov, O.P. Aleshko-Ozhevskii and N.A. Arten'em, Sov. Phys. Sol. Stat. 23, 1090 (1981).
- /11/ R.A. Sadykov (preprint).
- /12/ R. Grossinger, Phys. Stat. Sol. (a) 66, 665 (1981); J. Magn. Magn. Mat. 28, 137 (1982).
- /13/ L. Neel, J. de Phys. 9, 148 (1948); J. Phys. Radium 9, 184 (1948).
- /14/ L. Néel, J. de Phys. 9, 193 (1948).
- /15/ N. Akulov, Z. Phys. 69, 822 (1931).

- R. Graus, *Ann. Phys.* **15**, 28 (1932).
- /16/ X. Obradors, A. Collomb, M. Pernet and J.C. Joubert, *J. Magn. Magn. Mat.* **44**, 118 (1984).
- /17/ F. Licci and T. Besagni *IEEE Trans. on Magn.* MAG-20 (1984) 1639.
M. Vallet, P. Rodríguez, X. Obradors, A. Isalgue, J. Rodriguez and M. Pernet, *J. de Phys.* **46**, C6-335 (1985).
- /18/ M. Pernet, X. Obradors, M. Vallet, T. Hernandez and P. Germi, *IEEE Trans. on Magn.* **24**, 1998 (1988).
- /19/ J. Rodriguez and J. Fontcuberta, *J. Mat. Scien.* **22**, 1001 (1987).
- /20/ M. Medarde. *Tesina de Licenciatura. Universitat de Barcelona* (1988).
- /21/ X. Batlle, M. Medarde, X. Obradors, J. Rodríguez et al. (to be published).
- /22/ J. Smit and H.P.J. Wijn, 'Ferrites', Philips Tech. Library, Eindhoven (1960).
- /23/ A. Isalgue, A. Labarta, J. Tejada, X. Obradors, *Appl. Phys.* **A38**, 3063 (1985).
- /24/ A. Herpin, 'Théorie du Magnetisme', Ed. P.U.F. (1967)
- /25/ H. Koyima, 'Ferromagnetic Materials', vol.3, E.P. Wolthfarth Ed., North Holland (1982).
- /26/ O. Kubo, T. Ido and Y. Yokoyama, *IEEE Trans. on Magn.* MAG-18, 1122 (1982).
O. Kubo, T. Ido, H. Yokoyama and Y. Koike, *J. Appl. Phys.* **57**, 4280 (1985).
- /27/ R. Ardiaca, R. Ramos, A. Isalgue, J. Rodriguez, X. Obradors and M. Pernet, *IEEE Trans. on Magn.* MAG-23, 22 (1987).
- /28/ G. Asti and S. Rinaldi, *J. Appl. Phys.* **45**, 3600 (1974).
- /29/ L. Pareti and G. Turilli, *J. Appl. Phys.* **61**, 5098 (1987).

- /30/ A. Aharoni, E.M. Frei, S. Shtrikman and D. Treves, Bull. Res. Counc. Isr. A6, 215 (1957).
- /31/ E.C. Stoner and E.P. Wolthfarth, Phil. Trans. Roy. London Soc. A240, 599 (1948).
- /32/ A.H. Morrish and K. Haneda, J. Magn. Magn. Mat. 35, 105 (1983).
O. Kubo, T. Ido, H. Yokoyama and Y. Koike, J. Appl. Phys. 57, 4280 (1985).
S. Kiruso, T. Ido and H. Yokoyama, IEEE Trans. on Magn. MAG-23, 3137 (1987).
K. Haneda, Can. J. Phys. 65, 1233 (1987).
- /33/ F. Chou, X. Feng, J. Li and Y. Lin, J. Appl. Phys. 61, 3881 (1987).
- /34/ A. Collomb, M.A. Hadj Farhat and J.C. Joubert, Mat. Res. Bull. 24, 459 (1989).

PART B: OXIDS DE Ni TIPUS La_2NiO_4

CAPITOL I: INTRODUCCIO

CAPITOL II: COMPOSTOS ESTEQUIOMETRICS Re_2NiO_4 (Re = La, Nd)

CAPITOL III: FORATS EN ELS OXIDS TIPUS Re_2NiO_4

REFERENCIES

CAPITOL I: INTRODUCCIO

CAPITOL I: INTRODUCCIO1. MAGNETISME I SUPERCONDUCTIVITAT D'ALTA TEMPERATURA

El descobriment de la superconductivitat d'alta temperatura en els òxids de coure /1/ és probablement un dels esdeveniments més rellevants de les darreres dècades en el món de la recerca científica, no tan sols pel gran nombre d'incògnites que ha plantejat a nivell de recerca fonamental, sinó també per la seva importància tecnològica.

Un gran esforç experimental ha estat realitzat per a la caracterització de les propietats físiques d'aquests nous materials, i de tota aquesta investigació comença a sorgir una comprensió global del fenomen, la qual ens haurà de permetre esbrinar l'autèntic quid del problema: quin és el veritable mecanisme que fa possible la superconductivitat d'alta temperatura? /2/.

D'entre totes les qüestions que aquests nous materials han plantejat a la Física de la Matèria Condensada, la relació superconductivitat-magnetisme és una de les més interessants, fins al punt que en els darrers dos anys han estat proposats diversos mecanismes de la superconductivitat basats en les interaccions magnètiques de bescanvi /3/. Molt diferent fou el principi d'aquesta relació: en iniciar-se la dècada dels seixanta, Abrikosov i Gorkov /4/ formularen la impossibilitat de la coexistència de la superconductivitat i del magnetisme, puix que els moments magnètics localitzats indueixen la destrucció de les parelles de Cooper. En el procés de difusió de l'electró lliure per una impuresa amb moment magnètic, aquest pot veure invertit el seu spí, amb la qual cosa el principi d'exclusió de Pauli impedeix que ambdós electrons

de la parella es trobin en el mateix estat orbital i, per tant, l'estat format per la parella de Cooper és destruït. En aquest sentit, únicament eren superconductors metalls sense moments magnètics (Nb, Pb, Hg,...) /5/, de tal manera que els superconductors clàssics eren, des del punt de vista del magnetisme, paramagnets de Pauli.

Aquesta situació començà a canviar, quan, a finals dels setanta, es descobriren els superconductors magnètics, tals com les fases de Chevrel tipus TrMo_6S_8 (Tr = terra rara) /6/ i els intermetàl·lics ErRh_4B_4 /6/, observant-se que la superconductivitat podia atribuir-se als electrons d del metall de transició i l'antiferromagnetisme als 4f dels terra rara, força apantallats i, per tant, poc interactuants amb les parelles de Cooper. Com veiem, els superconductors clàssics presentaven una banda de valència relativament ampla i, en general, una petita correlació electrònica. Malauradament, la recerca científica en aquest camp semblava abocada a un cul de sac, en tant que no s'obtenia un augment significatiu de la temperatura crítica.

El descobriment, l'any 1986, de la superconductivitat d'alta temperatura en els òxids de coure /1/, ha capgirat aquest panorama i l'ha convertit en un tema apassionant que ha captivat milers de científics provinents de molt diverses disciplines. Pretenem, des d'ara fins al final d'aquesta introducció al nostre treball, donar una visió molt general de l'estat actual de la relació magnetisme-superconductivitat, fent especial èmfasi en tots aquells trets comuns a les diverses famílies de materials superconductors d'alta temperatura crítica que, fins al moment, han estat descoberts (mirar Ref. generals /7-12/).

Pel que fa a l'estructura cristal·logràfica, tots aquests nous materials contenen xarxes quadrades bidimensionals de plans CuO_2 on es fa palès una forta hibridació dels orbitals $\text{Cu}(3d)-\text{O}(2p)$. En la situació inicial, el nombre de portadors és nul i l'estat fonamental de les fases mare sembla ésser el d'un aïllant antiferromagnètic, de tal manera que en resulten excel·lents exemples del model de Heisenberg bidimensional amb $S = 1/2$. Tanmateix, s'observa un feble acoblament entre plans CuO_2 , el qual dóna lloc a un ordenament antiferromagnètic tridimensional, i una interacció de bescanvi antiferromagnètica entre els àtoms de Cu, pertanyents al mateix pla, inusualment gran ($J \approx 1000 \text{ K}$) en els òxids, la qual cosa reflecteix una forta covalència Cu-O.

Així, quan introduïm certa quantitat de forats en aquestes xarxes quadrades, l'antiferromagnetisme és destruït i apareix l'estat superconductor (Figura I-1). Malauradament, el diagrama de fases és molt més complicat que tot això:

D'una banda, una gran part de les contradiccions entre les dades experimentals de mostres, nominalment idèntiques, que s'observaven en els primers estudis d'aquests nous sistemes, provenien del pobre control al qual se sotmetia l'estequiometria, atès que, les propietats d'aquests materials (temperatura d'ordre magnètic, correlacions magnètiques bidimensionals,...), són extremadament sensibles al paràmetre de no-estequiometria de la concentració d'oxigen δ .

D'altra banda, i aquest fet els diferencia clarament dels superconductors clàssics, sembla persistir una correlació magnètica entre els moments localitzats, que s'extén més enllà de la transició aïllant-metall. Paral·lelament a aquesta correlació

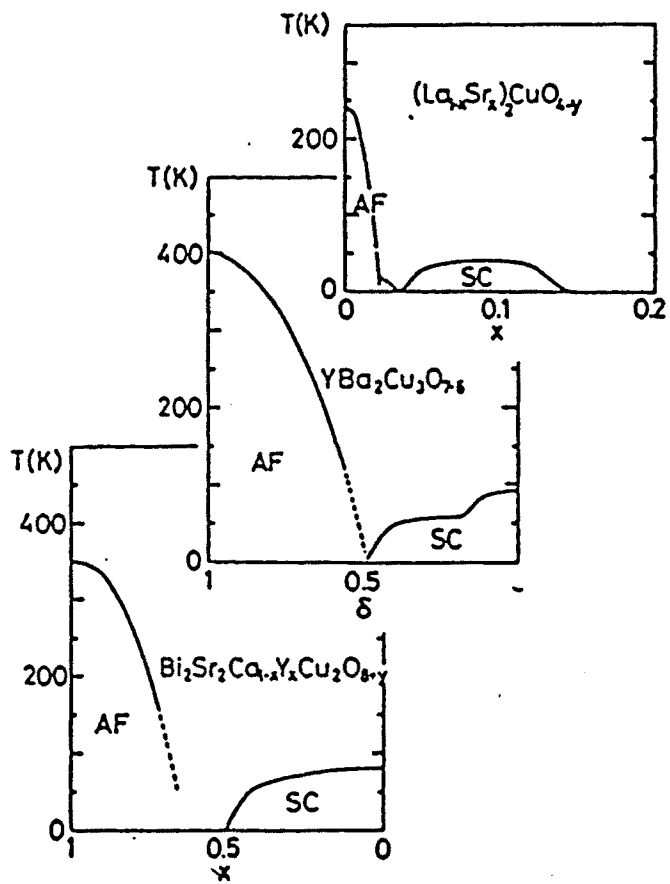


Figura I-1: Diagrama de fases esquemàtic de tres famílies d'òxids superconductors d'alta temperatura.

estàtica entre spins, en les regions on la quantitat de forats és petita, s'observa, si més no en el cas del $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, fluctuacions dinàmiques molt ràpides i de caire 2D, la longitud de correlació de les quals és dràsticament reduïda en localitzar-se forats en els plans CuO_2 . Alguns autors /14/ conclouen d'aquest fet que qualsevol teoria referida al mecanisme de la superconductivitat, ha de desenvolupar-se en el marc d'un sistema format per una xarxa d'espins, ràpidament fluctuants i fortament acoblats als portadors.

Pel que fa a l'explicació clàssica de l'exclusió magnetisme-superconductivitat (trencament de les parelles de Cooper per difusió dels portadors i conseqüent inversió d'spin), tot i que fins al moment no es coneix una experiència determinant que ens permeti de decidir la validesa d'aquesta hipòtesi en els nous superconductors, tot sembla indicar que el mecanisme més rellevant és la perturbació local (electrònica, estructural o magnètica) associada a la impuresa. És possible que la diferència de comportament entre els superconductors clàssics i els nous sistemes de coure estigui motivada pel fet que, en aquests, la longitud de coherència és extremadament petita (5-20 Å), la qual cosa facilita la formació d'interfases superconductor-metall normal o superconductor-aïllant, de tal manera que els defectes (paramagnètics o no) podrien destruir localment la superconductivitat, donant lloc a un sistema inhomogeni.

Tanmateix, cal no oblidar que, en alguns casos, es produeixen variacions importants en la simetria cristal·logràfica. Per exemple, el La_2CuO_4 estequiomètric exhibeix una transició de fase estructural tetragonal-ortoròmbica al voltant de $T_{01} = 533 \text{ K}$

/13/. Les desviacions més importants al model de Heisenberg $2D S = 1/2$ es deriven d'aquesta distorsió de l'estructura: la fase ortoròmbica genera una petita rotació dels octàedres CuO_6 , de tal manera que la interacció antisimètrica entre els moments provoca que els spins dels àtoms de Cu no es disposin exactament en el pla, ans presentin una petita inclinació. En aquesta fase, la component fora del pla s'ordena antiferromagnèticament (AF). Paral·lelament, la interacció antisimètrica sembla ser important també en l'estat desordenat /15/: els forats addicionals creen uns moments locals que podrien donar lloc, via aquesta interacció, a un camp induït en els diferents plans. La possible correlació entre les anomalies estructurals i les propietats superconductores podria donar suport a un mecanisme d'acoblament electró-electró a través dels fonons.

Les propietats d'aquests nous sistemes, ha fet canviar la manera amb la qual, històricament, hom ha estudiat els òxids. Probablement, la clau per entendre tota aquesta variada fenomenologia és l'estructura electrònica. Diverses tècniques experimentals han demostrat que en els òxids de coure superconductors, els portadors de càrrega no són forats a la banda 3d del Cu, sinó forats a la banda 2p de l'oxigen, amb la qual cosa, en dopar no generem cations Cu^{3+} , sinó O^- /11,12/, tot i tenint present que la hibridació dilueix el caràcter d i p. Aquest fet és el resultat de la forta repulsió coulombiana U_{d-d} existent entre dos forats d'un mateix centre de Cu, de tal manera que és més avantatjós energèticament que el forat es localitzi a la banda $\text{O}(2p)$. A aquests materials se'ls anomena aïllants de transferència de càrrega, en contraposició amb els aïllants de Mott, on la banda $\text{O}(2p)$ no hi juga cap paper. L'aparició d'un spí desaparellat és

acompanyada d'una forta frustració de les interaccions $\text{Cu}^{2+}(\uparrow)-\text{O}^-(\uparrow)-\text{Cu}^{2+}(\downarrow)$, la qual cosa implica una disrupció local del AF al voltant del forat de la banda 2p. S'observa experimentalment que, en dopar, la longitud de correlació AF es redueix considerablement i correspon a la distància mitjana entre forats /16/. En aquest sentit, l'excès de forats es troba fortament acoblat al spin dels àtoms de Cu, els quals no es veuen sensiblement modificats en dopar.

En aquest marc general de la relació magnetisme-superconductivitat, cal tenir present la importància de la nova família de superconductors tipus n amb composició $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ /17/, on els cations Ce^{4+} aporten electrons en lloc de forats. En la fase no dopada Nd_2CuO_4 és present l'ordre AF associat als moments magnètics dels àtoms de Cu (així com s'observa que les correlacions magnètiques bidimensionals són importants per sobre de la temperatura d'ordre) /18/, alhora que apareix una complexa interacció magnètica entre aquests i el terra rara (fins a cinc transicions de fase per sota de temperatura ambient /19/). Sembla que en alguns casos és possible la coexistència entre la superconductivitat i l'ordre antiferromagnètic dels ions terra rara /20/. En general s'observa una molt variada fenomenologia que depèn del terra rara en qüestió /21/. Fins ara, no resta clar si l'ordre magnètic de llarg abast és tan sensible a la introducció de portadors com ho són els superconductors tipus p.

2. OXIDS DE Ni TIPUS $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$

2.1. INTRODUCCIO

En els darrers anys, gran quantitat d'estudis experimentals han estat realitzats per tal de caracteritzar les propietats físiques del sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$, en el qual la superconductivitat d'alta temperatura fou detectada per primer cop /1/. Ara bé, fins fa poc temps, hom no havia dedicat massa atenció a la fenomenologia d'una altra família de compostos que presenta un conjunt de versemblances estructurals, magnètiques i electròniques sorprenents amb aquests òxids de coure. Ens referim als òxids de Ni tipus $\text{Re}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ (La, Nd, Pr). Fins i tot, darrerament, alguns autors asseguren l'existència d'un petit percentatge de fase superconductora en el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ /22/.

D'una banda, l'estudi de les propietats estructurals, magnètiques, de transport, electròniques, òptiques, dinàmiques, etc del sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ens ha d'ajudar a discernir quins són els fenòmens rellevants en l'aparició de la superconductivitat en els òxids de coure isoestructurals, alhora que pot clarificar la influència de les propietats de l'estat normal en l'estat superconductor. D'aquesta comparació, hauríem de ser capaços d'extreure'n alguna conclusió sobre quin és el veritable mecanisme que fa possible la superconductivitat d'alta temperatura.

D'altra banda, l'estudi dels òxids de Ni on hi és present una terra rara paramagnètica $(\text{Nd, Pr})_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$, és fortament atractiu per tal d'entendre les complexes interaccions magnètiques metall de transició-terra rara, molt més, després del descobriment

de la superconductivitat electrònica en la família tipus $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, i de l'existència d'una interrelació no menyspreable entre l'ordenament magnètic del terra rara i el camp crític superconductor H_{c2} en el $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ /23/. Aquests fets ens proporcionen una nova oportunitat d'estudiar la influència del magnetisme en el comportament superconductor.

Pel que fa a la bibliografia existent sobre aquests òxids de Ni, és fa evident una certa confusió en els resultats experimentals /24/, la qual cosa ha estat causada pel pobre control al qual, històricament, s'ha sotmès l'estequiometria. Així, les propietats físiques d'aquests sistemes són extremadament sensibles al paràmetre de no-estequiometria d'oxigen δ , atès que determina la quantitat de forats en la mostra.

En el treball que exposem a continuació, discutim les propietats magnètiques de les fases mare Re_2NiO_4 (Re = La, Nd) i dels compostos que se'n deriven mitjançant el dopatge amb cations Sr^{2+} . Hem organitzat aquesta discussió de la següent manera:

1) Capítol II. Compostos estequiomètrics: estudi dels compostos no dopats Re_2NiO_4 (Re = La, Nd).

2) Capítol III. Compostos dopats: estudi dels sistemes amb presència de forats $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ i $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$.

La fenomenologia observada en aquests dos tipus de compostos (estequiomètrics i amb presència de forats) és tan diferent que hem decidit d'exposar i discutir els resultats per separat. En el nostre discurs farem especial èmfasi en les semblances i divergències d'aquests òxids de Ni amb els òxids de Cu isoestructurals, de tal manera que, en tots dos capítols, abans d'entrar a comentar els nostres resultats experimentals, presentem

una comparació de les propietats d'aquests sistemes.

Finalment, creiem important assenyalar que aquest estudi s'insereix dins un projecte general que preten caracteritzar les propietats estructurals, magnètiques, de transport i electròniques d'aquests òxids de Ni, i en el qual hi treballen plegades al voltant de 15 persones pertanyents al Dpt. de Física Fonamental de la Universitat de Barcelona, a l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC), al Dpto Química de Inorgànica de la Universidad Complutense de Madrid, a l'Institut Laue-Langevin de Grenoble i al LURE (CNRS) de París.

2.2. SINTESI. TECNIQUES EXPERIMENTALS

Totes les mostres policristal·lines utilitzades en el present estudi han estat preparades mitjançant el mètode ceràmic clàssic, o bé per mitjà d'un mètode precursor basat en solucions organometàl·liques /25/. Per tal d'assolir una bona homogeneïtat en les mostres sintetitzades mitjançant el mètode ceràmic, es sotmet la barreja estequiomètrica de Re_2O_3 (Re = La, Nd) i NiO, i de SrCO_3 , quan cal, a una temperatura de síntesi de 1450 °C, en atmosfera d'aire, i a diversos tractaments tèrmics intermedis. En alguns casos s'han acumulat fins a un total de 300 hores de tractament. El desenvolupament de la reacció química ha estat controlat a través de la difracció de Raig-X. Finalment, les mostres se sotmeten a dos tractaments molt diferents: les mostres oxidades s'escalfen a l'aire fins a 1000 °C i, aleshores, es refreden, mentre que les mostres reduïdes s'escalfen a 350 °C sota corrent d'hidrogen. La concentració de forats p (és a dir, de centres $(\text{NiO})^+$), i, per tant, el paràmetre δ d'estequiometria de l'oxigen, es determina per

anàlisi química.

Pel que fa a les tècniques experimentals utilitzades, la susceptibilitat magnètica ha estat mesurada en DC i AC, mitjançant una balança de Faraday (rang 14-300 K) i un susceptòmetre AC (rang 4-300 K), respectivament. Tanmateix, les corbes de magnetització isotermes han estat mesurades, d'una banda, mitjançant un magnetòmetre SQUID (camp màxim $H = 5$ T) i, d'altra banda, amb el sistema d'extracció axial del Service National des Champs Intenses de Grenoble (camp màxim $H = 20$ T).

