



Universidad
Zaragoza



Facultad de Ciencias
Universidad Zaragoza

MÁSTER EN FÍSICA Y TECNOLOGÍAS FÍSICAS

Trabajo Fin de Máster:

¿Podría estabilizarse una fase helicoidal en $\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$?
Could a helical phase be stabilized in $\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$?

Autor:

Miguel Pardo Sainz

Director:

Javier Campo

Curso 2018-2019

Índice general

Capítulos	Página
1. Introducción y objetivos	5
1. Fundamentos de la difracción de neutrones	7
2.1. Teoría básica	7
2.1.1. Espacio recíproco	7
2.1.2. Difracción	8
2.1.3. Simetrías	10
2.2. Dispersión de neutrones	10
2.2.1. Dispersión magnética	12
2.3. Análisis de datos de difracción	14
2.3.1. FullProf	15
3. Material y caracterización experimental	17
3.1. Material	17
3.1.1. Espinelas ACr_2O_4	17
3.1.2. $\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ con $x = 0$: MnCr_2O_4	18
3.1.3. Cr_2O_3	18
3.2. Preparación de las muestras	19
3.3. Experimentos de difracción de neutrones	20
4. Análisis de los resultados	23
4.1. Estructura nuclear	23
4.2. Estructura magnética	26
5. Transiciones de fase magnéticas	31
6. Conclusiones	35
Bibliografía	35

1. Introducción y objetivos

Las espinelas $\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ son sistemas con frustración geométrica bien conocida, los cuales muestran estructuras magnéticas cónicas cicloidales en $x = 0$, y fluctuaciones de espines en $x = 1$. En este trabajo se pretendía estudiar el efecto de la sustitución de cationes magnéticos Mn^{2+} en el sitio A de la espinela por cationes diamagnéticos Mg^{2+} en $\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$. Sin embargo, cuando se ha caracterizado la muestra pura, sin sustitución diamagnética ($x = 0$), se han obtenido resultados inesperados que no estaban reportados en la literatura.

Por tanto en este trabajo reinvestigamos la espinela MnCr_2O_4 , en la cual los iones Mn^{2+} ocupan los sitios A y los iones Cr^{3+} ocupan los sitios B, mediante experimentos de difracción de polvo de neutrones a diferentes temperaturas.

A partir de los experimentos observamos por debajo de 18 K nuevos picos satélite de origen magnético no reportados previamente, los cuales sugieren que una nueva fase magnética se desarrolla por debajo de esta temperatura. Por tanto, llevamos a cabo un estudio detallado de la estructura nuclear y magnética a diferentes temperaturas.

La estructura del trabajo es la siguiente: en el Capítulo 2 se explican varios conceptos de teoría de la difracción de neutrones, así como el análisis de los datos obtenidos a partir de experimentos de este tipo. En el Capítulo 3 introducimos el material (MnCr_2O_4) que analizamos en este trabajo, discutimos los resultados obtenidos previamente por otros estudios, y detallamos el modo de preparación de las muestras analizadas, así como los experimentos de difracción realizados y los datos obtenidos. En el Capítulo 4 realizamos un análisis de los resultados, explicando la estructura nuclear y magnética obtenida de acuerdo con los modelos que suponemos. En el Capítulo 5 comparamos nuestros resultados con los obtenidos por otras técnicas y en otros estudios, y discutimos el posible origen de estos resultados, así como la influencia de impurezas en la muestra. Finalmente, en el Capítulo 6, mostramos las conclusiones obtenidas a partir de este trabajo y las posibles líneas de investigación futuras.

2. Fundamentos de la difracción de neutrones

Los aspectos fundamentales de la difracción de neutrones y su uso en el estudio de materiales está cubierto en detalle en varios libros [1, 2, 3], que deberían consultarse para más detalles.

2.1. Teoría básica

2.1.1. Espacio recíproco

La información sobre la organización de los átomos en los materiales es esencial para cualquier intento de entender sus propiedades físicas, químicas o mecánicas. Para determinar esta estructura a nivel atómico se requiere una resolución enorme, de forma que observar directamente los átomos y su ordenamiento es extremadamente difícil. Sin embargo, existe un método indirecto ampliamente usado, llamado difracción, mediante el cual se miden los patrones de interferencia de la radiación dispersada por los materiales y se deduce a partir de estos patrones el ordenamiento interno de los átomos.

En lugar de tratar con el “espacio real”, donde la estructura es una función de la densidad $\rho(\vec{r})$ que caracteriza cuánta materia hay en un punto dado \vec{r} , en términos de la difracción es más útil usar el “espacio recíproco”, donde la estructura es una función $F(\vec{Q})$ que nos dice qué componentes de las ondas de periodicidad \vec{Q} son necesarios para producir el mismo ordenamiento atómico.

Una onda con longitud de onda λ que se propaga paralela a \vec{Q} viene representada por la función $\psi(r) = \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r})$, donde $Q = |\vec{Q}| = 2\pi/\lambda$, de forma que la función se repite cada vez que $\vec{Q} \cdot \vec{r}$ se incrementa por un múltiplo de 2π .

La relación mencionada anteriormente entre nuestra función del espacio recíproco $F(\vec{Q})$ y la función densidad del espacio real $\rho(\vec{r})$ se expresa matemáticamente mediante transformadas de Fourier:

$$F(\vec{Q}) = \int \rho(\vec{r}) \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.1)$$

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{2\pi} \int F(\vec{Q}) \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{r}) d\vec{Q}. \quad (2.2)$$

Como veremos más adelante, lo que hace la difracción es ofrecernos una forma de medir $F(\vec{Q})$. En principio, si medimos $F(\vec{Q})$ para suficientes valores de \vec{Q} podríamos usar (2.2) para reconstruir la función de distribución $\rho(\vec{r})$.

La mayoría de los materiales que se estudian por medio de la difracción son cristales. El aspecto esencial que distingue la forma cristalina como un estado de la materia es la existencia, a escala atómica, de una unidad estructural de recurrencia cuya repetición se extiende en intervalos regulares. A esta unidad de repetición nos referimos como “celda unidad”. Esta unidad nos permite considerar una red cristalina como una copia de la celda unidad en cada punto de una red que describe la repetición. Para entender la transformada de Fourier de un cristal, todo lo que necesitamos conocer es la transformada de Fourier del motivo (celda unidad) y de la red de puntos.

En el espacio real, nuestra celda unidad se puede definir mediante los vectores \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} , los cuales nos dan los parámetros de red a , b y c (el módulo de los vectores) y α , β y γ (los ángulos entre \vec{b} y \vec{c} , \vec{c} y \vec{a} , y \vec{a}

y \vec{b} , respectivamente). Dependiendo de las relaciones entre estos parámetros, podemos clasificar la red en 7 sistemas cristalinos diferentes:

Sistema	Condiciones
Cúbico	$a = b = c, \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c, \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrómbico a	$a \neq b \neq c, \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c, \quad \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Trigonal (Rombohédrico)	$a = b = c, \quad \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c, \quad \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
Triclínico	$a \neq b \neq c, \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Tabla 2.1: Clasificación de los sistemas cristalinos en función de las relaciones entre sus parámetros.

Podemos ahora describir las redes tridimensionales como:

$$L(\vec{r}) = \sum_{uvw} \delta \left[\vec{r} - (u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}) \right]. \quad (2.3)$$

Entonces la transformada de Fourier de esta red es:

$$R(\vec{Q}) = \sum_{hkl} \delta \left[\vec{Q} - (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) \right]. \quad (2.4)$$

Los vectores de la red recíproca \vec{a}^* , \vec{b}^* y \vec{c}^* generan el espacio de la red recíproca y vienen dados por:

$$\vec{a}^* = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}, \quad \vec{b}^* = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{b} \cdot (\vec{c} \times \vec{a})}, \quad \vec{c}^* = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{c} \cdot (\vec{a} \times \vec{b})}. \quad (2.5)$$

En cada caso, el producto vectorial del numerador produce un vector perpendicular a los dos ejes del espacio real envueltos. En los casos donde \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} no son ortogonales, entonces \vec{a}^* no tiene por qué ser paralelo a \vec{a} , e igualmente para el resto. El denominador tiene el mismo valor en cada caso y corresponde con el volumen de la celda unidad. En general, es posible ver que cuanto mayor es la celda unidad del espacio real, menor es la celda unidad de la red recíproca.

Ahora ya podemos obtener una expresión para la transformada de Fourier del cristal:

$$\begin{aligned} F_{cristal}(\vec{Q}) &= F_{celda\ unidad}(\vec{Q}) \cdot R(\vec{Q}) = \\ &= \int_{celda\ unidad} \rho(\vec{r}) \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \cdot \sum_{hkl} \delta \left[\vec{Q} - (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) \right], \end{aligned} \quad (2.6)$$

que solo es distinto de cero en el caso: $\vec{Q} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$. Expandiendo cada punto \vec{r} en términos de sus componentes x, y, z a lo largo de los vectores de la celda unidad del espacio real:

$$\begin{aligned} F_{cristal}(hkl) &= \int_{celda\ unidad} \rho(\vec{r}) \exp \left[i \left(h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \right) \cdot \left(x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c} \right) \right] d\vec{r} = \\ &= \int_{celda\ unidad} \rho(\vec{r}) \exp [2\pi i (hx + ky + lz)] d\vec{r}. \end{aligned} \quad (2.7)$$

2.1.2. Difracción

Como hemos visto, la estructura de los materiales se puede pensar en términos del espacio recíproco. La importancia particular de este espacio se debe a que, en un experimento de difracción, lo que se obtiene es una vista del espacio recíproco de la estructura del material. Cuando iluminamos un cristal con un haz de radiación de longitud de onda comparable con el espaciado interatómico, el haz se difracta, y el patrón de manchas que se observa en un detector es de hecho una vista directa de una parte de la red recíproca.

El proceso de difracción comienza con un haz de radiación, el cual lo consideramos una onda que se propaga

por el espacio. El tipo de radiación que se usa normalmente son rayos X o neutrones. Si esta radiación es una onda, puede describirse por un vector de onda \vec{k}_{in} , el cual es paralelo a la dirección de propagación del haz incidente y su magnitud es: $k_{in} = |\vec{k}_{in}| = 2\pi/\lambda$. Tras interactuar con el cristal, el haz es dispersado, de forma que se propaga a lo largo de otra dirección con un vector de onda \vec{k}_s . Si la dispersión es elástica no hay transferencia de energía del haz a la muestra, de forma que las longitudes de onda de los haces incidente y dispersado son iguales, lo único que cambia es la dirección del vector de onda.

El patrón de difracción que observamos se debe a la suma de las ondas dispersadas de un gran número de eventos, de forma que en algunos puntos la interferencia constructiva nos proporcionará una señal amplificada y en otros las ondas se cancelarán entre sí. Si consideramos ondas de longitud de onda λ que inciden sobre planos de átomos, los haces reflejados por planos distintos deben estar en fase para evitar la interferencia destructiva (ver Fig. 2.1).

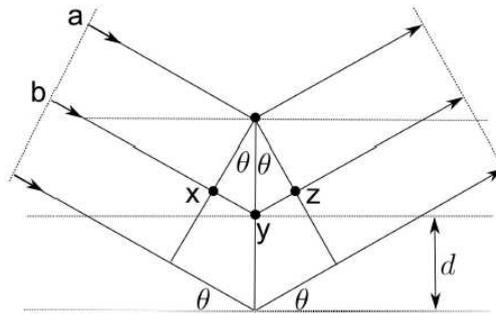


Figura 2.1: Ondas incidentes en un conjunto de planos cristalinos paralelos con un espaciado interplanar d . El ángulo de salida de las ondas dispersadas es el mismo que el de incidencia.

Por tanto, la diferencia de caminos entre los haces a y b , es decir, la distancia xyz , debe ser un número entero de veces la longitud de onda. Dado que $xyz = 2d \sin \theta$, la condición de difracción es:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (2.8)$$

donde n es un entero y θ es el ángulo de Bragg. Para que esta condición se cumpla en un material cristalino, un grupo de planos de reflexión paralelos debe cruzar los ejes de la celda unidad un número entero de veces. Las reflexiones cristalinas se identifican mediante tres números h , k y l (índices de Miller) iguales al número de intersecciones de los planos con los ejes a , b y c de la celda. Según la Ecuación (2.4), los índices de Miller corresponden con las componentes de los vectores de la red recíproca. Matemáticamente, los índices de Miller describen un vector perpendicular al plano de reflexión en el sistema de coordenadas definido por la red cristalina.

La condición de difracción puede expresarse también en términos de los vectores del espacio recíproco como:

$$\vec{Q} = \vec{k}_{in} - \vec{k}_s. \quad (2.9)$$

Este vector \vec{Q} es precisamente el mismo que hemos usado en relación con la periodicidad y la transformada de Fourier de la densidad en el espacio real. En un experimento de difracción, la onda dispersada caracterizada por \vec{k}_s nos da información sobre la componente de Fourier en el vector de onda $\vec{Q} = \vec{k}_{in} - \vec{k}_s$. Midiendo las ondas dispersadas para distintos vectores \vec{k}_s (y, por tanto, para diferentes \vec{Q}), podemos juntar una imagen del espacio recíproco.

Podemos relacionar el vector de dispersión \vec{Q} con el ángulo de dispersión de Bragg 2θ usando (2.8) y la condición de dispersión elástica ($k_{in} = k_s = 2\pi/\lambda$):

$$\begin{aligned} Q^2 &= |\vec{Q}|^2 = |\vec{k}_{in} - \vec{k}_s|^2 = k_{in}^2 + k_s^2 - 2k_{in}k_s \cos 2\theta = \\ &= 2 \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 - 2 \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \cos 2\theta = \frac{16\pi^2}{\lambda^2} \sin^2 \theta, \end{aligned} \quad (2.10)$$

donde hemos hecho uso de la identidad $1 - \cos 2\theta = 2 \sin^2 \theta$. De esta forma nos queda:

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta. \quad (2.11)$$

Podemos ver que debido a que el límite experimental de θ es 90° (es decir, $2\theta_{m\acute{a}x} = 180^\circ$) hay entonces un máximo valor medible de Q : $Q_{m\acute{a}x} = 4\pi/\lambda$.

Una vez hemos visto cómo funciona la difracción en cristales, es interesante clasificar los sólidos cristalinos de acuerdo con la organización de los cristales individuales dentro de un material.

En un extremo tenemos el monocristal. En una medida de difracción de un monocristal usando un haz incidente monocromático (una sola longitud de onda), el vector de onda incidente \vec{k}_{in} está bien definido. Como la difracción ocurre solo cuando $\vec{Q} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$, y dado que $\vec{k}_s = \vec{k}_{in} - \vec{Q}$, la radiación dispersada sale de la muestra en direcciones bien definidas.

En el otro extremo tenemos la muestra policristalina, en la que todas las posibles orientaciones de los cristales son igualmente probables. Este tipo de muestra policristalina también se denomina “polvo”. En este caso, la dispersión en un experimento ideal con un haz incidente monocromático solo ocurre para ángulos de dispersión 2θ tales que $\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$. Como todas las orientaciones de los cristales están presentes, un número estadísticamente significativo de cada plano de la estructura cristalina estará en la orientación adecuada para producir difracción. Por tanto, la radiación dispersada sale de la muestra formando conos de Debye-Scherrer.

2.1.3. Simetrías

La simetría de una estructura cristalina afecta a la simetría del patrón de difracción, de forma que a partir de experimentos de difracción podemos deducir el grupo espacial del cristal que estamos estudiando, según la ausencia de reflexiones que observemos.

En cristalografía, un grupo espacial es el conjunto de operaciones de simetría que dejan invariante la estructura nuclear.

En tres dimensiones, los grupos espaciales se pueden considerar como suma directa de los 32 grupos puntuales con las traslaciones dadas por las 14 redes de Bravais, cada una de las anteriores perteneciendo a uno de los 7 sistemas cristalinos (ver Tabla 2.1). De esta forma un grupo espacial contiene operaciones de simetría traslacional de una celda unidad incluyendo el centrado de la red, las operaciones de simetría de grupo puntual: rotación sobre un eje, reflexión en un plano, inversión sobre un centro, o inversión y rotación secuencial (rotoinversión), y los planos de deslizamiento y los ejes helicoidales. El total de grupos espaciales que se obtienen así son 230.

Un cristal puede ser clasificado en uno de estos grupos, proporcionando una forma definitiva de catalogar la inherente simetría del cristal.

Los grupos espaciales se especifican por un número del 1 al 230 de acuerdo con las Tablas Internacionales de Cristalografía [4]. Sin embargo, la notación que usamos en este trabajo, que es la notación internacional, consiste en un conjunto de 4 símbolos. El primero describe el centrado de la red de Bravais (P , A , B , C , I , R o F). Los tres siguientes describen tres generadores del grupo de simetría del cristal. Estos símbolos son los mismos que se usan en los grupos puntuales, con el añadido de los planos de deslizamiento y los ejes helicoidales. El primero de estos tres símbolos identifica la simetría a lo largo del eje mayor, el segundo a lo largo de ejes secundarios y el tercero la simetría en otra dirección.

Por ejemplo, en el caso del grupo espacial $Fd\bar{3}m$, éste exhibe un centrado en las caras del motivo de repetición en la celda unidad, con un plano de deslizamiento a lo largo del eje a , una rotoinversión de 120° a lo largo de la dirección $[111]$ y un plano de reflexión a lo largo de la dirección $[110]$. Podemos ver que esta notación no contiene explícitamente el sistema de red, aunque este sistema es único para cada grupo espacial (en el caso de $Fd\bar{3}m$, es cúbico).

2.2. Dispersión de neutrones

Hemos visto que la cantidad de espacio recíproco que podemos explorar en un experimento de difracción está limitada por la longitud de onda de la radiación usada: $Q_{m\acute{a}x} = 4\pi/\lambda$. El significado físico de esta longitud de onda mínima corresponde con el nivel de detalle más fino en el espacio real que uno puede esperar resolver a partir de la transformada de Fourier inversa de los datos de difracción. Esto implica que, si queremos

distinguir átomos vecinos, necesitamos una longitud de onda lo suficientemente pequeña como para ofrecer una resolución en el espacio real menor de 1 \AA .

Un tipo de radiación que satisface esta condición son los haces de neutrones. Los neutrones son partículas subatómicas neutras que tienen espín y masa similar a la del protón. Los haces de neutrones se pueden producir de dos maneras distintas.

El método “tradicional” consiste en generar haces de neutrones por medio de una reacción nuclear de fisión. Otro tipo de fuentes de neutrones diferente a las fuentes de neutrones de reactores nucleares son las fuentes de espalación. En estas grandes instalaciones, la producción de neutrones comienza cuando un haz de protones de alta energía colisiona en un blanco compuesto por un átomo pesado. Los protones golpean el núcleo pesado y le arrancan neutrones que son expulsados a altas energías, los cuales son ralentizados por un material moderador (como metano líquido). Si el haz inicial de protones es pulsado, entonces el haz de neutrones también es pulsado. Los instrumentos de dispersión de neutrones en una fuente de espalación explotan la naturaleza pulsada del haz de neutrones midiendo su energía mediante técnicas de tiempo de vuelo. En la dispersión de neutrones de tiempo de vuelo, se controla la energía o velocidad inicial del neutrón y el tiempo transcurrido desde que el neutrón entra a la muestra y llega al detector se relaciona con la ganancia o pérdida de energía en la interacción del neutrón con la muestra.

Debido a sus propiedades físicas hay varias razones por las que las técnicas de dispersión de neutrones son útiles:

- Ya que los neutrones son eléctricamente neutros, pueden penetrar profundamente en la materia sin destruirla, permitiendo estudiar la misma muestra repetidas veces.
- Su longitud de onda varía entre 0.01 y decenas de nm, haciéndolos adecuados para explorar la estructura de diversos materiales.
- Los neutrones tienen un momento magnético, así que son útiles para explorar el comportamiento magnético de materiales a nivel atómico.
- Son altamente sensibles a átomos ligeros como el hidrógeno, haciéndolos muy útiles para el estudio de materiales moleculares orgánicos, muestras biomoleculares y polímeros.
- Los neutrones pueden distinguir entre átomos contiguos en la tabla periódica, permitiendo a los científicos destacar aspectos estructurales específicos.
- Debido a la facilidad con la que los neutrones atraviesan las estructuras que rodean a las muestras, es fácil diseñar condiciones experimentales extremas con criostatos, hornos, etc.

La clave para entender la mayoría de las propiedades que hacen tan útiles a los neutrones se encuentra en el tipo de interacción que sufren los neutrones cuando son dispersados. En el caso de los neutrones, la dispersión se produce debido a la interacción fuerte con el núcleo atómico. Debido a que el tamaño del núcleo es unos cuatro órdenes de magnitud menor que la longitud de onda del neutrón, la dispersión de los neutrones no tiene dependencia apreciable con Q y podemos definir el factor de estructura nuclear como:

$$F(hkl) = \sum_j b_j \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j) = \sum_j b_j \exp[2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)], \quad (2.12)$$

donde b_j es la longitud de dispersión del neutrón para el átomo j , una cantidad que describe cómo de fuerte dispersa a los neutrones ese tipo de átomo. No hay una variación sistemática de las longitudes de dispersión en función del número atómico Z , y pueden tomar valores tanto positivos como negativos, por lo que átomos de tamaño similar pueden dispersar los neutrones de formas muy distintas.

Una contribución a las funciones de dispersión que es importante considerar es el efecto del movimiento térmico o el desorden estático, que esencialmente dificulta el conocimiento de la posición exacta de cada átomo. Esta contribución se puede tener en cuenta en la transformada de Fourier de la celda unidad como un factor multiplicativo adicional. Si asumimos un movimiento térmico isotrópico y armónico, entonces obtenemos:

$$T_j(\vec{Q}) = \exp(-8\pi^2 \langle u_j^2 \rangle \sin^2 \theta / \lambda^2) = \exp(-B_j \sin^2 \theta / \lambda^2), \quad (2.13)$$

donde $\langle u_j^2 \rangle$ es el desplazamiento cuadrado promedio del átomo j . Debido a que $\langle u_j^2 \rangle$ es proporcional a la temperatura, a esta contribución normalmente se le denomina factor de temperatura, o factor de Debye-Waller. Si lo incluimos en el factor de estructura:

$$F(hkl) = \sum_j b_j \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}) \exp(-B_j \sin^2 \theta_{hkl}/\lambda^2). \quad (2.14)$$

La intensidad de las reflexiones nucleares en un experimento de difracción de neutrones es proporcional al módulo del factor de estructura:

$$I(\vec{Q}) \propto |F(\vec{Q})|^2. \quad (2.15)$$

El efecto principal del movimiento térmico en el patrón de difracción es disminuir las intensidades de las reflexiones que se encuentran a valores grandes de Q .

2.2.1. Dispersión magnética

Hemos visto que los neutrones interactúan con los núcleos. Debido a su momento magnético también interactúan con los momentos magnéticos de los átomos con electrones desapareados o incluso con los momentos magnéticos nucleares. Un material cristalino con una estructura magnética ordenada situado en un haz de neutrones produce picos de Bragg magnéticos además de los picos nucleares ya comentados. En este caso, la interacción es electromagnética en lugar de nuclear fuerte, lo cual dificulta enormemente los cálculos del factor de estructura magnético. Este factor $F_M(\vec{Q})$ (que es un vector complejo) se puede expresar como:

$$F_M(\vec{Q}) = \sum_{l,d} \vec{m}_{l,d} \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}_{l,d}) \exp(-B_j \sin^2 \theta_{hkl}/\lambda^2), \quad (2.16)$$

donde $\vec{m}_{l,d}$ representa el momento magnético en el átomo l, d .

En este caso, la intensidad de los picos de Bragg magnéticos en un experimento de difracción de neutrones se puede expresar como:

$$I_M(\vec{Q}) = |\vec{Q} \times F_M(\vec{Q}) \times \vec{Q}|^2, \quad (2.17)$$

donde este producto vectorial de tres términos se denomina "vector de interacción".

Para describir el momento magnético en la celda unidad existen varias formas (coordenadas cartesianas, polares, cristalográficas), pero la más fácil es hacerlo en función de su proyección a lo largo de los 3 ejes cristalográficos. Sin embargo, un problema que surge para describir la estructura magnética es que a veces es imposible definir una celda magnética unidad.

Una descripción posible es la basada en la celda unidad nuclear y un vector de propagación, el cual describe la relación entre las orientaciones de los momentos magnéticos posicionados en átomos magnéticos equivalentes pero que se encuentran en distintas celdas nucleares. En este caso, el momento magnético situado en el átomo l, d viene dado por [5]:

$$\vec{m}_{l,d} = \sum_{\vec{K}} \vec{S}_d^{\vec{K}} \exp(-i2\pi\vec{K} \cdot \vec{r}_l), \quad (2.18)$$

donde $\vec{S}_d^{\vec{K}} = \sum_i C_i \psi_i^{\vec{K},d}$ son los coeficientes de Fourier y \vec{K} es el vector de propagación. Si solo hay un vector de propagación y un átomo por celda unidad:

$$\vec{m}_l = \vec{S}^{\vec{K}} \exp(-i2\pi\vec{K} \cdot \vec{r}_l) = \vec{S}^{\vec{K}} \left[\cos(2\pi\vec{K} \cdot \vec{r}_l) - i \sin(2\pi\vec{K} \cdot \vec{r}_l) \right]. \quad (2.19)$$

Ejemplo: Dado un momento magnético de módulo unidad situado en el átomo l y que forma un ángulo nulo con el eje \vec{b} , se puede describir con un vector: $\vec{m}_{l=0} \equiv \vec{S}^{\vec{K}} = (0, 1, 0)$. Observando la Fig. 2.2, se puede ver que el vector de propagación es: $\vec{K} = (0, 0, 1/2)$.

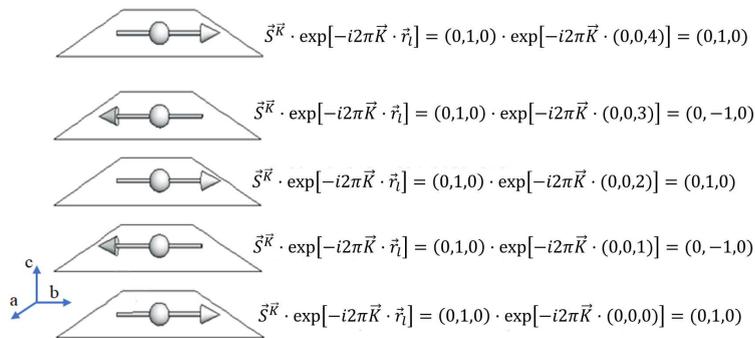


Figura 2.2: Ejemplo de la representación matemática de una estructura antiferromagnética.

Dependiendo de la relación entre la celda unidad magnética y la celda unidad nuclear podemos distinguir dos casos de estructuras magnéticas:

- **Conmensuradas:** la celda magnética es un múltiplo de la celda nuclear. Esto corresponde a la mayoría de las estructuras: ferro, antiferro, ferrimagnéticas.
- **Inconmensuradas:** no hay una relación simple entre la celda magnética y la nuclear.

Sin embargo, esta clasificación describe solo propiedades de traslación. En general, la estructura magnética será el resultado del vector de propagación y los coeficientes de Fourier.

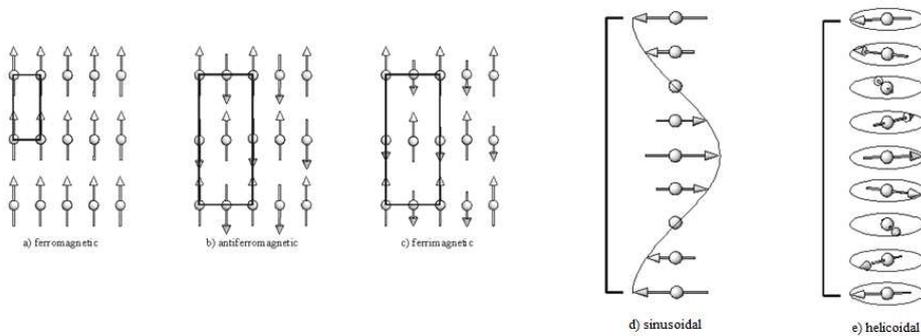


Figura 2.3: Representación del espín de diferentes estructuras magnéticas.

- **Estructuras sencillas:** Los coeficientes de Fourier son reales (la parte imaginaria es nula). No hay cambio en el módulo de los coeficientes de Fourier, solo hay un cambio en su signo. Ejemplo: $\vec{K} = (0, 0, 0)$, $\vec{K} = (1/2, 0, 0)$.

$$\vec{m}_l = \vec{S}^{\vec{K}} \left[\cos \left(2\pi\vec{K} \cdot \vec{r}_l \right) \right]. \quad (2.20)$$

Estructuras como éstas son ferromagnetos, antiferromagnetos, ferrimagnetos, ...

- **Estructuras sinusoidales:** Los coeficientes de Fourier son reales y los vectores de propagación no son triviales. En este caso es necesario incluir los vectores \vec{K} y $-\vec{K}$ ($\vec{S}^{\vec{K}} = \vec{S}^{-\vec{K}}$).

$$\vec{m}_l = \vec{S}^{\vec{K}} \exp \left(-i2\pi\vec{K} \cdot \vec{r}_l \right) + \vec{S}^{-\vec{K}} \exp \left(i2\pi\vec{K} \cdot \vec{r}_l \right) = 2\vec{S}^{\vec{K}} \left[\cos \left(2\pi\vec{K} \cdot \vec{r}_l \right) \right]. \quad (2.21)$$

- **Estructuras helicoidales:** Los coeficientes de Fourier son vectores complejos ($\vec{S}^{\vec{K}} = \text{Re} [\vec{S}^{\vec{K}}] + i \text{Im} [\vec{S}^{\vec{K}}]$). Es necesario incluir los vectores \vec{K} y $-\vec{K}$ ($(\vec{S}^{\vec{K}})^* = \vec{S}^{-\vec{K}}$).

$$\vec{m}_l = \vec{S}^{\vec{K}} \exp(-i2\pi\vec{K} \cdot \vec{r}_l) + \vec{S}^{-\vec{K}} \exp(i2\pi\vec{K} \cdot \vec{r}_l) = 2\text{Re} [\vec{S}^{\vec{K}}] \cos(2\pi\vec{K} \cdot \vec{r}_l) - 2\text{Im} [\vec{S}^{\vec{K}}] \sin(2\pi\vec{K} \cdot \vec{r}_l). \quad (2.22)$$

Este ordenamiento magnético periódico da lugar a reflexiones magnéticas cuya posición dependerá del vector de propagación: si el vector es $\vec{K} = (0, 0, 0)$, las reflexiones magnéticas coincidirán con las nucleares (fundamentales), y éstas últimas se verán amplificadas, mientras que si $\vec{K} \neq (0, 0, 0)$, las reflexiones magnéticas aparecerán en posiciones distintas a las nucleares. Cuando estas reflexiones magnéticas no pueden indexarse mediante tres índices de Miller de la red recíproca se denominan reflexiones satélite.

2.3. Análisis de datos de difracción

El método estándar para analizar los resultados de un experimento de difracción de neutrones en muestras de polvo, conocido como “Método de Rietveld”, consiste en ajustar el patrón de difracción medido, que es la intensidad medida en función del ángulo de dispersión 2θ , a un modelo estructural incluyendo todos los factores que influyen en el perfil y forma de los picos de Bragg. El método fue implementado por primera vez en 1967 y reportado en 1969 [6].

Este método necesita comenzar con un modelo estructural, y permite encontrar detalles estructurales como dimensiones de la celda unidad, cantidades de fases distintas, forma y tamaño de los cristales, coordenadas atómicas, vacancias, factores de temperatura, etc.

Los parámetros del modelo en un refinamiento de Rietveld se pueden dividir en varias categorías, de acuerdo con el aspecto del patrón que describen. Los más importantes se pueden resumir en la Tabla 2.2:

Componente del patrón	Estructura cristalina	Propiedad de la muestra	Parámetro instrumental
Posición del pico	Parámetros de la celda unidad ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$)	Micro-estrés, tensiones residuales	Longitud de onda, alineamiento de la muestra
Intensidad del pico	Parámetros atómicos (posiciones atómicas, ocupaciones, factor Debye-Waller)	Orientación preferencial, absorción, porosidad	Geometría y configuración del instrumento y la muestra
Forma del pico	Cristalinidad, desorden, defectos	Tamaño y forma del grano, tensiones	Geometría, divergencia del haz

Tabla 2.2: Patrón de difracción en función de parámetros de la estructura cristalina, de la muestra y del instrumento.

Otros parámetros importantes también son los que describen el llamado “fondo”, que es una dispersión relativamente suave que se encuentra entre todos los picos de Bragg. Este fondo puede incluir dispersión coherente elástica difusa y dispersión inelástica y/o incoherente debido a la muestra y su entorno, además del “verdadero” fondo, que incluye contribuciones debido a la dispersión del aire, ruido electrónico, etc.

Por último, ya que el refinamiento consiste en encontrar el mejor ajuste entre el patrón calculado y el experimental, es importante cuantificar la calidad del ajuste. Esto se hace mediante una figura de mérito numérica, como el factor R de Bragg:

$$R_B = \sum_j^m \frac{|I_j^{obs} - I_j^{calc}|}{\sum_i^n I_j^{obs}} \times 100\%, \quad (2.23)$$

donde I_j^{obs} y I_j^{calc} son las intensidades integradas del pico de Bragg j-ésimo observada y calculada, m es el número de reflexiones de Bragg que contribuyen a la intensidad de la reflexión i-ésima, y n es el número de puntos medidos.

2.3.1. FullProf

En este trabajo usamos el software FullProf para analizar los resultados. El paquete FullProf [7], formado por un conjunto de programas cristalográficos (FullProf, WinPLOTTR, EdPCR, GFourier, ...), ha sido desarrollado principalmente para el análisis Rietveld [6] de datos de difracción de rayos X o neutrones en muestras de polvo (longitud de onda constante, tiempo de vuelo, dispersión nuclear y magnética).

Los principales programas usados para este trabajo son:

- WinPLOTTR: es un programa para representar patrones de difracción. Se puede usar para representar tanto archivos de datos provenientes de difractómetros de neutrones y rayos X como archivos Rietveld creados por el programa de refinamiento de FullProf.
- EdPCR: es un editor gráfico para los archivos PCR de entrada para el programa de FullProf. EdPCR proporciona una guía fácil e intuitiva para operar con FullProf.
- FP_Studio: este programa ha sido desarrollado para visualizar estructuras magnéticas y de cristales.
- K_Search: calcula el vector de propagación que corresponde a los picos satélite de entrada.

Para visualizar las estructuras cristalinas y magnéticas también se ha usado el software VESTA [8].

3. Material y caracterización experimental

3.1. Material

3.1.1. Espinelas ACr_2O_4

La estructura de los óxidos tipo espinela, con fórmula química AB_2O_4 , es una de las que más frecuentemente se estabilizan de entre la amplia variedad de categorías estructurales en los óxidos con metales de transición. Esta estructura, cuyo grupo espacial es $Fd\bar{3}m$ (número 227), consiste en dos unidades básicas estructurales, tetrahedros AO_4 y octahedros BO_6 (ver Fig.3.1) [9]. Si consideramos cadenas de iones B^{3+} , se puede ver que forman una red tridimensional de tetrahedros que comparten vértices, mientras que la subred A forma una estructura de tipo diamante. Los iones A^{2+} se encuentran en la posición de Wyckoff $8a$ ($1/8, 1/8, 1/8$), los iones B^{3+} en la posición $16d$ ($1/2, 1/2, 1/2$), y los aniones O^{2-} en la posición $32e$ (x, x, x), por lo que el único parámetro libre es la coordenada del O^{2-} . El resto de posiciones en las que se encuentran los iones se pueden generar aplicando a las posiciones de Wyckoff los generadores del grupo espacial, que para el $Fd\bar{3}m$ son 8: (x, y, z) , $(-x + 3/4, -y + 1/4, z + 1/2)$, $(-x + 1/4, y + 1/2, -z + 3/4)$, (z, x, y) , $(y + 3/4, x + 1/4, -z + 1/2)$, $(-x, -y, -z)$, $(x, y + 1/2, z + 1/2)$, $(x + 1/2, y, z + 1/2)$.

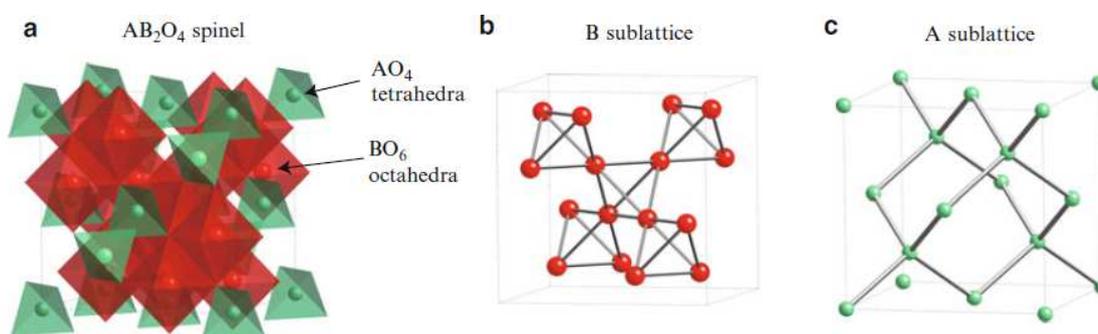


Figura 3.1: (a) Estructura de una espinela, enfatizando las dos unidades básicas estructurales de tetrahedros AO_4 y octahedros BO_6 . (b) Subred B de la estructura de espinela, que define una red tipo pirocloro. (c) Subred A (red tipo diamante).

Recientemente, las espinelas han atraído un creciente interés como sistemas donde estudiar la frustración magnética.

En el campo del magnetismo, la palabra frustración fue introducida por primera vez en el contexto de vidrios de espín para describir la imposibilidad de satisfacer simultáneamente todos los procesos de canje. En el caso específico de sistemas libres de desorden que se pueden describir con un Hamiltoniano periódico, la “frustración geométrica” surge cuando una condición local no puede formar un patrón simple en un sistema extendido [10]. Además, en estos casos suele ocurrir que no hay una única estructura para minimizar la energía, sino que el sistema tiene un alto grado de degeneración.

Las espinelas cúbicas ACr_2O_4 , donde los sitios tetrahédricos A están ocupados por iones magnéticos A^{2+} y los sitios octahédricos B están ocupados por iones Cr^{3+} ($S=3/2$), son sistemas modelo para estudiar

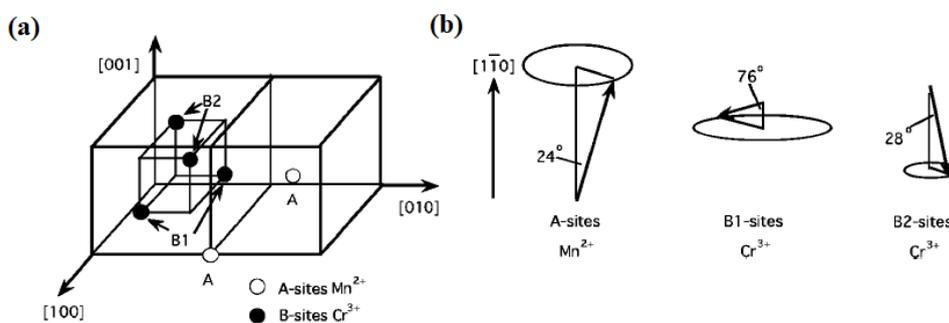


Figura 3.3: (a) Subredes A , $B1$ y $B2$ en una celda unidad. Los sitios atómicos de los iones oxígeno han sido omitidos. (b) Ordenamiento espiral ferrimagnético del MnCr_2O_4 por debajo de T_S [17].

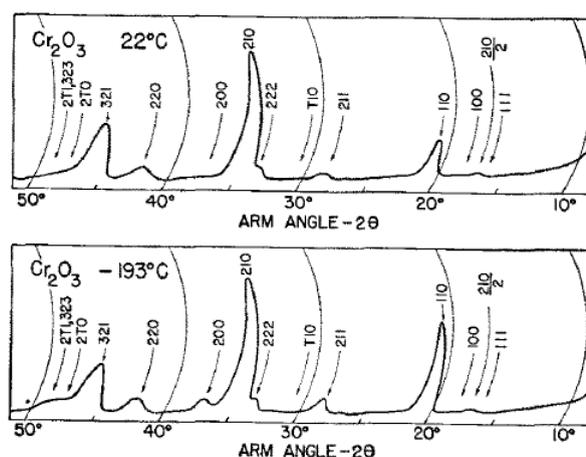


Figura 3.4: Patrones de difracción de una muestra de Cr_2O_3 policristalina medidos a dos temperaturas distintas: 295 K (arriba) y 80 K (abajo). [24].

A partir de experimentos de difracción de neutrones [24, 26], es posible comprobar que no aparecen nuevos picos debidos únicamente a reflexiones magnéticas.

3.2. Preparación de las muestras

Dos muestras diferentes de MnCr_2O_4 fueron preparadas para experimentos de dispersión de neutrones.

La primera muestra, $M1_{Red}$, fue preparada por T.Yoshii (Universidad de Aoyama-Gakuin) en 2011. Esta muestra se sintetizó bajo una atmósfera de $\text{Ar} + \text{H}_2$, donde el ratio $\text{Ar}:\text{H}_2$ se fijó al mínimo posible para evitar el riesgo de una explosión en el horno. El polvo se obtuvo por el método de reacción de fase sólida: primero, polvo de MnO y Cr_2O_3 con ratio molar 1:1 se mezcló y luego el polvo mezclado se calentó hasta 1200 °C durante 48 horas bajo $\text{Ar} + \text{H}_2$. El polvo obtenido incluía solo MnCr_2O_4 .

La segunda muestra, $M2$, fue preparada por A.Toshima (Universidad de Hiroshima) en 2017. Esta muestra consistía en un polvo de MnCr_2O_4 sintetizado de dos maneras distintas: $M2_{Red}$ y $M2_{Air}$.

La muestra $M2_{Air}$ se sintetizó bajo aire. El polvo se obtuvo por el método de reacción de fase sólida: primero, polvo de MnO y Cr_2O_3 con ratio molar 1:1 se mezcló y luego el polvo mezclado se calentó hasta 1200 °C durante 24 horas bajo aire. El polvo obtenido incluía MnCr_2O_4 como fase principal y Cr_2O_3 como una fase minoritaria.

La muestra $M2_{Red}$ se sintetizó de forma similar a la muestra $M1_{Red}$. Sin embargo, el uso de un horno especial permitió añadir una mayor cantidad de H_2 a la atmósfera reductora. El polvo obtenido incluía solo MnCr_2O_4 .

3.3. Experimentos de difracción de neutrones

Para la muestra $M1_{Red}$ se llevaron a cabo experimentos de difracción de neutrones en el difractómetro de doble eje G.4.1, instalado en la guía de neutrones fríos G4 del "Laboratoire Léon Brillouin" (LLB), Saclay, Francia (ver Figura 3.5). La longitud de onda de los neutrones incidentes se fijó a $\lambda = 2.428 \text{ \AA}$. Un filtro de grafito pirrolítico eliminaba eficientemente los armónicos de mayor orden. Las medidas fueron tomadas en un rango angular de $5.0^\circ \leq 2\theta \leq 84.9^\circ$.

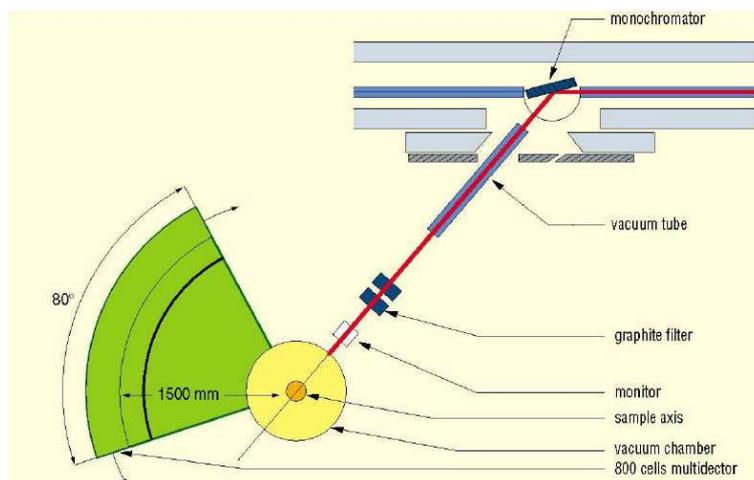


Figura 3.5: Esquema general del difractómetro de doble eje G.4.1.

Para las muestras $M2_{Red}$ y $M2_{Air}$, los experimentos de difracción se realizaron en el difractómetro de alta intensidad NOVA, instalado en la guía térmica BL 21 situada en la "Materials and Life Facility" (MLF) en el "Japanese Particle Accelerator Research Complex" (JPARC) situado en Tokai (Japón) (ver Figura 3.6). Las medidas del tiempo de vuelo (TOF) fueron tomadas en un rango temporal de $446.4 \mu s \leq TOF \leq 39828.6 \mu s$. En ambos experimentos se tomaron medidas en un rango de temperaturas entre 1.5 y 298 K.

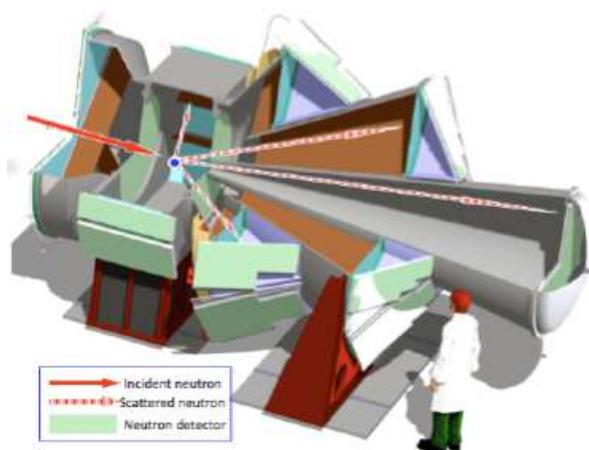


Figura 3.6: Esquema del difractómetro de alta intensidad NOVA.

A partir de estos experimentos, obtenemos los datos representados en la Figura 3.7. En esta figura se muestra la evolución con la temperatura de los diagramas de difracción de neutrones obtenidos para las muestras $M1_{Red}$, $M2_{Red}$ y $M2_{Air}$. Comparando con la Fig. 3.2, es posible observar nuevos picos satélite por debajo de 18 K no reportados previamente.

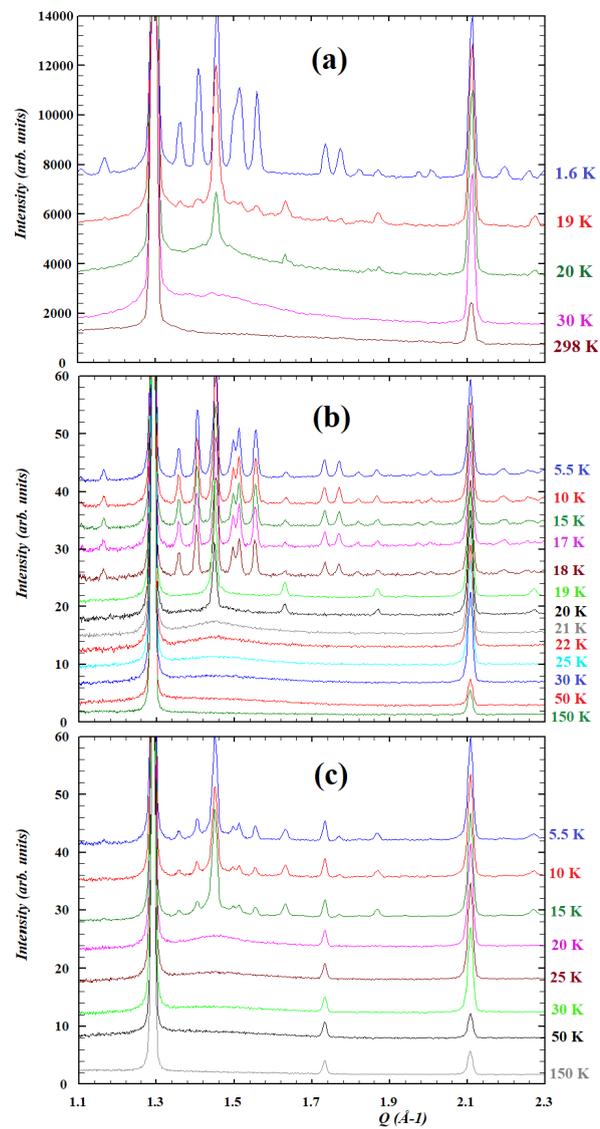


Figura 3.7: Datos experimentales obtenidos en G.4.1 (a) y NOVA (b), (c) a diferentes temperaturas para las muestras $M1_{Red}$ (a), $M2_{Red}$ (b) y $M2_{Air}$ (c).

4. Análisis de los resultados

En las secciones que siguen, (hkl) representa la posición del pico de la reflexión fundamental en el punto de la red recíproca hkl , y $(hkl(\pm))$ simboliza las posiciones de las reflexiones satélite en los puntos $hkl \pm \vec{K}$, siendo \vec{K} el vector de propagación. Todos los refinamientos de la estructura nuclear y magnética del MnCr_2O_4 han sido realizados usando el paquete FullProf [7]. El fondo se ha fijado manualmente y se ha supuesto un factor de Debye-Waller B_{iso} general a todos los iones .

4.1. Estructura nuclear

Para las muestras $M1_{Red}$ y $M2_{Red}$, donde no se ha apreciado ninguna impureza, el refinamiento de los parámetros estructurales se ha realizado usando como referencia los valores en [18] para los parámetros de red, las posiciones de Wickoff y el grupo espacial. Los valores obtenidos después de los refinamientos se muestran en la Tabla 4.2. Todos los parámetros estructurales muestran gran estabilidad para diferentes temperaturas, al igual que el grupo espacial, siendo el mismo para todas las temperaturas.

Parámetros	Muestra $M2_{Air}$			
Temperatura (K)	5.5	20	30	150
Grupo espacial	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$
Parámetro de red a (Å)	4.946(1)	4.947(1)	4.946(1)	4.9472(8)
Parámetro de red c (Å)	13.595(7)(2)	13.588(6)	13.590(6)	13.591(5)
B_{iso} (Å ²)	3.4(8)	1.6(5)	3.38(9)	1.5(6)
(0, 0, z) (Cr)	0.312(3)	0.313(2)	0.315(3)	0.313(2)
(x, 0, 0.25) (O)	0.288(3)	0.298(3)	0.299(3)	0.300(4)
Factor R de Bragg	12.5	10.3	12.8	10.9

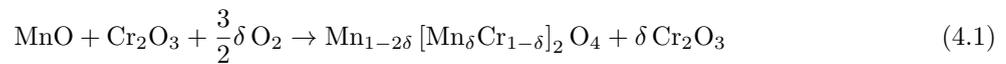
Tabla 4.1: Resultados del refinamiento estructural del Cr_2O_3 para el ajuste Rietveld a los datos de difracción de neutrones a 5.5, 20 , 30 y 150 K para la muestra $M2_{Air}$.

Para la muestra $M2_{Air}$ hay una fase principal de MnCr_2O_4 y una fase impura de Cr_2O_3 . El refinamiento de la fase principal se ha realizado usando como punto de partida los valores de la muestra $M2_{Red}$, mientras que el refinamiento de la fase impura se ha llevado a cabo usando como referencia los valores en [23]. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 4.2 y la Tabla 4.1. El factor de ocupación se obtiene dividiendo la multiplicidad de la posición de Wickoff de cada átomo por la multiplicidad de la posición general del grupo espacial. Los valores vienen dados en porcentaje del factor de ocupación dividido por el factor de ocupación total del sitio.

Con el fin de mejorar los refinamientos se han considerado también varios modelos de desorden, permitiéndose variar las ocupaciones de los sitios A y B. Ello no ha mejorado la calidad de los ajustes salvo en el caso de la muestra $M2_{Air}$. En este caso el refinamiento mejora suponiendo que hay una cantidad relativamente grande de defectos de Mn^{2+} (1.3 ± 0.2 % a 150 K) reemplazando la falta de Cr^{3+} en los sitios B. Dado que la muestra $M2_{Air}$ fue sintetizada bajo aire, podemos suponer una reacción como la de la Ecuación (4.1):

Parámetros	Muestra <i>M1_{Red}</i>				Muestra <i>M2_{Red}</i>				Muestra <i>M2_{Arr}</i>				
	Temperatura (K)	1.6	20	30	298	5.5	20	30	150	5.5	20	30	150
Grupo espacial	Fd3m	Fd3m	Fd3m	Fd3m	Fd3m	Fd3m	Fd3m	Fd3m	Fd3m	Fd3m	Fd3m	Fd3m	Fd3m
Parámetro de red <i>a</i> (Å)	8.4506(2)	8.4471(1)	8.4495(1)	8.44955(7)	8.4287(2)	8.4281(1)	8.4280(1)	8.4311(1)	8.4267(2)	8.42645(5)	8.4265(1)	8.4295(4)	
B_{iso} (Å ²)	1.3(2)	1.2(2)	1.3(2)	1.5(2)	0.23(1)	0.23(1)	0.23(1)	0.29(1)	0.27(1)	0.25(2)	0.26(2)	0.31(1)	
(x, x, x) (O)	0.7366(4)	0.7369(4)	0.7366(3)	0.7365(3)	0.7359(4)	0.73592(4)	0.73596(4)	0.73596(3)	0.73604(5)	0.73599(5)	0.73603(4)	0.73605(4)	
Oc. Mn (sitio A)	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	99.3(5) %	98.3(5) %	98.6(5) %	98.3(2) %	
Oc. Mn (sitio B)	—	—	—	—	—	—	—	—	0.2(2) %	0.8(2) %	0.7(2) %	0.7(1) %	
Oc. Cr (sitio B)	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	99.8(2) %	99.2(2) %	99.3(2) %	99.3(1) %	
Oc. O	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	
Factor R de Bragg	0.93	0.69	0.88	0.67	0.90	0.85	1.32	0.66	1.46	1.24	1.50	1.36	
$\mu_{Mn^{2+}}$ (μ_B)	3.89(5)	3.52(4)	2.95(4)	—	4.31(7)	3.48(3)	2.88(2)	—	3.65(4)	3.34(2)	2.94(2)	—	
$\alpha_{Mn^{2+}}$ (°)	36.8(6)	13(1)	0	—	44.0(9)	18(1)	0	—	24(1)	0	0	—	
$\mu_{Cr^{3+}}$ (μ_B)	2.82(4)	1.58(6)	1.08(3)	—	2.32(5)	1.71(4)	1.07(2)	—	1.92(5)	1.29(3)	1.14(3)	—	
$\alpha_{Cr^{3+}}$ (°)	113.3(8)	144(2)	180	—	119.4(9)	137(1)	180	—	131(1)	180	180	—	
φ (°)	43(2)	-103(4)	—	—	5(2)	-101(2)	—	—	-15(1)	—	—	—	
θ (°)	13.9(7)	87(8)	—	—	21.6(5)	109(3)	—	—	103(2)	—	—	—	
Factor R magnético	10.7	7.1	1.37	—	11.2	5.9	3.7	—	16.0	3.0	3.4	—	

Tabla 4.2: Resultados del refinamiento Rietveld de los datos de difracción de neutrones del $MnCr_2O_4$ a diferentes temperaturas 1.6, 20, 30 y 298 K para la muestra *M1_{Red}* y a 5.5, 20, 30 y 150 K para las muestras *M2_{Red}* y *M2_{Arr}*.



donde hay un exceso de O_2 (proveniente del aire) que produce la fase de Cr_2O_3 . En ningún caso se consigue mejorar el resultado refinando el número de ocupación de los iones O^{2-} . Una comparación entre los difractogramas refinados de la muestra $M1_{Red}$ a 298 K y de las muestras $M2_{Red}$ y $M2_{Air}$ a 150 K se muestra en la Figura 4.3(a), donde se ve claramente que la reflexión nuclear (012) de la muestra $M2_{Air}$ no se debe a la estructura del MnCr_2O_4 , sino a la fase impura de Cr_2O_3 .

La Figura 4.1 muestra un esquema de la estructura nuclear del MnCr_2O_4 . La Figura 4.2 muestra la estructura nuclear del Cr_2O_3 .

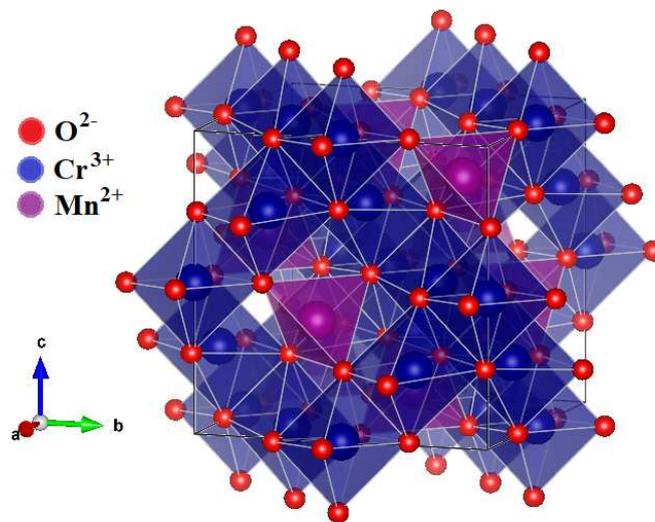


Figura 4.1: Estructura nuclear del MnCr_2O_4 , donde se han representado las unidades básicas estructurales de tetraedros MnO_4 y octaedros CrO_6 .

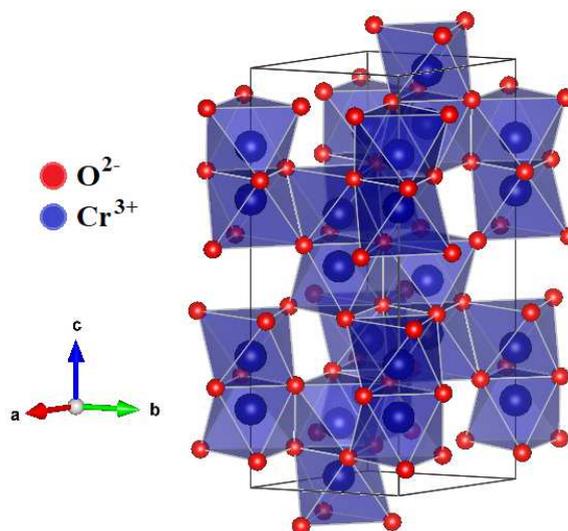


Figura 4.2: Estructura nuclear del Cr_2O_3 , donde se han representado las unidades básicas estructurales de octaedros CrO_6 .

4.2. Estructura magnética

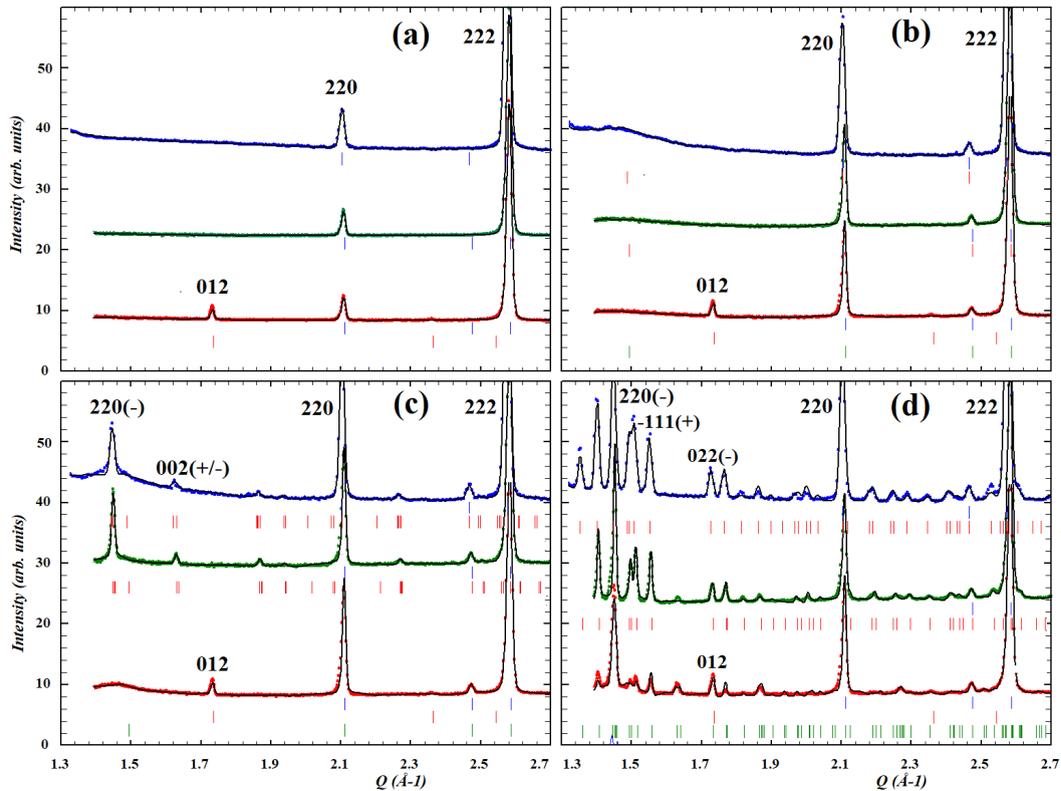


Figura 4.3: Difractogramas refinados de datos de MnCr_2O_4 medidos en G.4.1 y NOVA para las muestras $M1_{Red}$ (azul), $M2_{Red}$ (verde) y $M2_{Air}$ (rojo) a 150 K (298 K para la muestra $M1_{Red}$) (a), 30 K (b), 20 K (c) y 5.5 K (1.6 K para la muestra $M1_{Red}$) (d). Los puntos azules, verdes y rojos corresponden a datos experimentales, mientras que las líneas negras corresponden al modelo teórico que ajusta mejor los datos experimentales. hkl indica las posiciones de las reflexiones nucleares y $hkl(\pm)$ indica las posiciones de las reflexiones satélite. Solo se señalan las reflexiones más relevantes.

Al ir disminuyendo la temperatura por debajo de 298 K la muestra $M1_{Red}$ muestra un comportamiento paramagnético y por tanto solo aparecen en los difractogramas reflexiones nucleares (ver Figura 3.7 y Figura 4.3(a)). A una temperatura de 30 K aparece un incremento en la intensidad de ciertas reflexiones nucleares junto con una reflexión difusa alrededor de $Q = 1.487 \text{ \AA}^{-1}$ (ver Figura 4.3(b)). La intensidad de estas reflexiones observadas concuerda con las que produciría un modelo de dos subredes ferromagnéticas de diferente momento magnético acopladas antiferromagnéticamente, dando como resultado un ordenamiento ferrimagnético con vector de propagación $\vec{K}_C = (0, 0, 0)$. A 20 K aparecen reflexiones magnéticas que no se pueden indexar con la celda unidad. En la Figura 4.3(c) se puede apreciar que una de estas reflexiones etiquetada como $(220(-))$ se encuentra en $Q = 1.45 \text{ \AA}^{-1}$. Las reflexiones satélite se pueden indexar con un vector de propagación $\vec{K}_{S1} = (0.63(1), 0.63(1), 0)$, y sus intensidades se pueden ajustar a un modelo con dos subredes acopladas antiferromagnéticamente. En este caso, cada subred posee un ordenamiento espiral descrito por las coordenadas polares del eje de la hélice (φ y θ), por el ángulo α_X del momento magnético de cada catión X respecto de dicho eje, y su módulo μ_X . Esta configuración es más fácil de visualizar en la Figura 4.4.

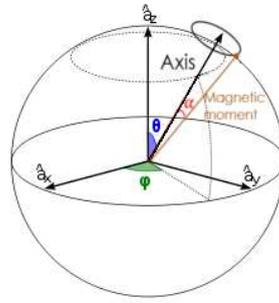


Figura 4.4: Parámetros del modelo de ordenamiento espiral.

Por debajo de 19 K aparecen nuevos picos satélite, en particular, los alrededores del pico satélite $(220(-))$ (ver Figura 4.3(d)). El vector de propagación de este nuevo ordenamiento corresponde con una reorientación del eje de la hélice y resulta ser $\vec{K}_{S2} = (0.600(1), 0.200(1), 0.660(1))$. Todos los parámetros de los distintos modelos magnéticos propuestos a cada temperatura se muestran en la Tabla 4.2.

Resultados muy similares se obtienen para la muestra $M2_{Red}$ (ver Figura 4.3 y Tabla 4.2), aunque en esta muestra es posible identificar de forma más precisa las temperaturas de transición para las distintas fases (ver Figura 3.7). Para la transición de paramagnético a ferrimagnético, la temperatura T_C se encuentra entre 30 y 50 K. La transición de un ordenamiento ferrimagnético a uno espiral con $\vec{K}_{S1} = (0.63(1), 0.63(1), 0)$ ocurre a $T_{S1} \simeq 20$ K, mientras que la temperatura de transición de este ordenamiento espiral a otro con $\vec{K}_{S2} = (0.600(1), 0.200(1), 0.660(1))$ viene dada por $T_{S2} \simeq 18$ K.

En el caso de la muestra $M2_{Air}$, también se observa una transición entre un comportamiento paramagnético y uno ferrimagnético para una temperatura T_C entre 30 y 50 K (ver Figura 3.7 y Figura 4.3(b)). En este caso, sin embargo, este orden ferrimagnético se mantiene a 20 K (ver Figura 4.3(c)). Por debajo de 20 K, aparecen nuevos picos satélite que no se pueden indexar considerando únicamente el vector de propagación $\vec{K}_{S1} = (0.63(1), 0.63(1), 0)$ o el $\vec{K}_{S2} = (0.601(1), 0.202(1), 0.659(1))$, sino considerando ambos simultáneamente. Sin embargo, la intensidad relativa entre los picos satélite alrededor del $(220(-))$, como el $(-110(+))$, y el $(220(-))$ es mucho menor que los valores que se obtienen para las muestras $M1_{Red}$ y $M2_{Red}$. Ello pudiera ser indicativo de la presencia de ambas fases magnéticas simultáneamente en la muestra $M2_{Air}$, con una mayor presencia de la fase que corresponde al vector de propagación \vec{K}_{S1} .

Sabemos que las reflexiones satélite debidas a la fase impura Cr_2O_3 coinciden con las nucleares (ver Sección 3.1.3). Como esta fase impura no nos interesa estudiarla cuantitativamente y ya hemos realizado un estudio de su estructura nuclear y los picos que produce, no realizamos ningún estudio detallado de su estructura magnética.

A partir del refinamiento de los datos y usando el modelo propuesto de ordenamiento espiral (ver Figura 4.4), podemos obtener el valor promedio del módulo del momento magnético μ y el ángulo con el eje α de cada especie de ión en la celda unidad. Las Figuras 4.5 y 4.6 muestran la evolución con la temperatura de estos parámetros.

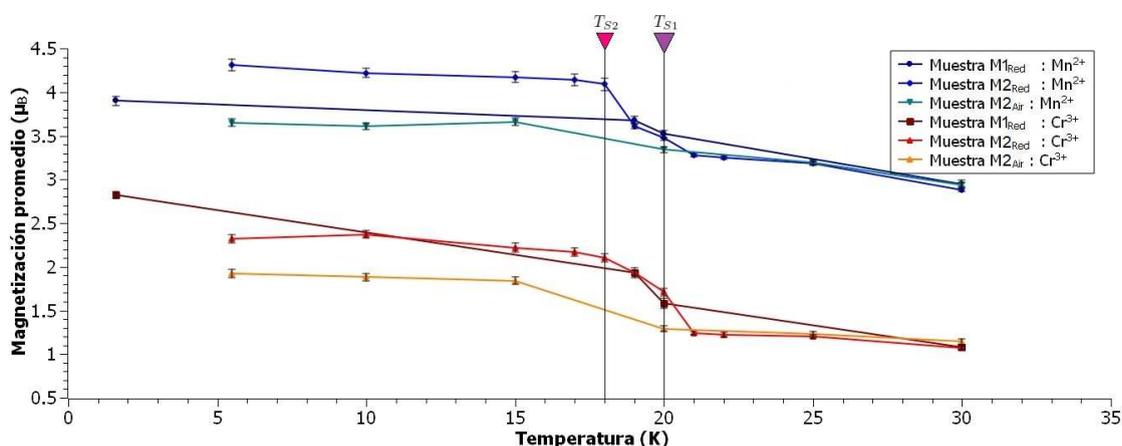


Figura 4.5: Evolución con la temperatura del módulo del momento magnético μ de cada especie de ión para cada muestra.

$T_{S1} = 20$ K y $T_{S2} = 18$ K corresponden con las temperaturas a las que se observa un cambio en el comportamiento de las curvas de ambas figuras. Tanto por encima de 20 K como por debajo de 18 K, los valores de momento magnético y ángulo con el eje son estables y alcanzan una planicie, produciéndose la transición entre 18 y 20 K. Los valores de estas temperaturas concuerdan con los que hemos obtenido para las transiciones de fase de los ordenamientos magnéticos y la consecuente aparición de nuevas reflexiones magnéticas.

Para una mejor visualización de la estructura magnética y su evolución con la temperatura, representamos el ordenamiento de los espines en la celda unidad.

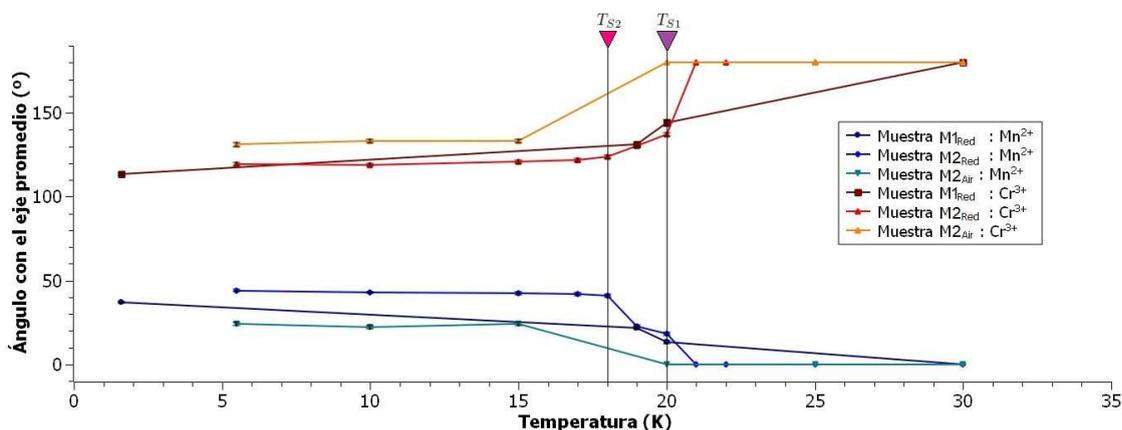


Figura 4.6: Evolución con la temperatura del ángulo α con el eje de cada especie de ión para cada muestra.

La Figura 4.7 muestra un esquema cualitativo del ordenamiento ferrimagnético del MnCr_2O_4 que se da en las tres muestras. En este caso, el eje a lo largo del cual apuntan los momentos magnéticos de los iones es arbitrario. Las Figuras 4.8 y 4.9 muestran un esquema del ordenamiento espiral con vector de propagación $\vec{K}_{S1} = (0.63, 0.63, 0)$ y el ordenamiento espiral con vector de propagación $\vec{K}_{S2} = (0.60, 0.20, 0.66)$ del MnCr_2O_4 que se origina en las muestras $M1_{Red}$ y $M2_{Red}$. En estos casos el eje viene descrito por los valores de φ y θ de la Tabla 4.2.

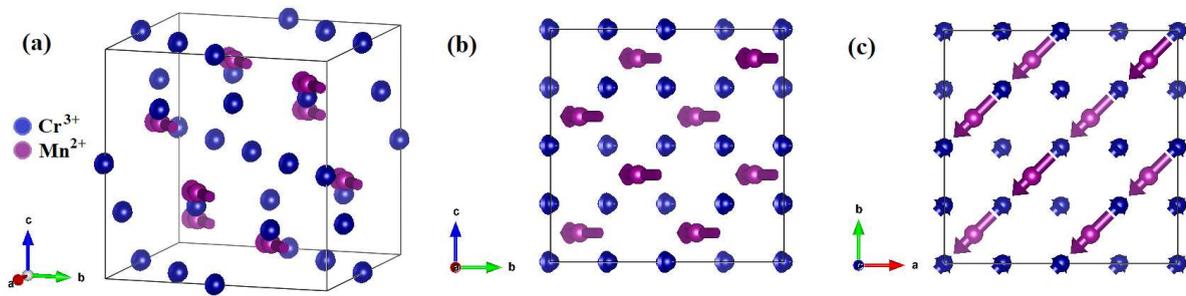


Figura 4.7: Estructura ferrimagnética del MnCr_2O_4 a 30 K.

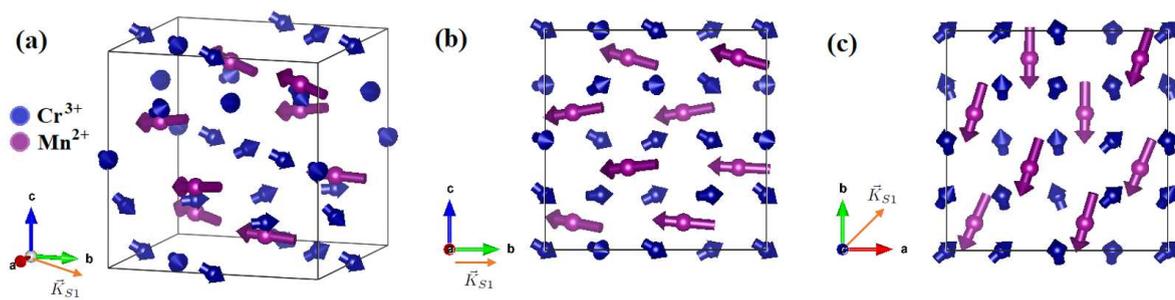


Figura 4.8: Estructura espiral con vector de propagación $\vec{K}_{S1} = (0.63, 0.63, 0)$ del MnCr_2O_4 a 20 K.

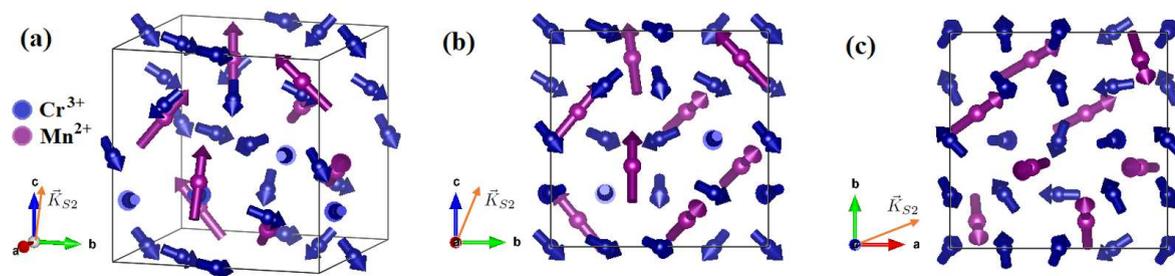


Figura 4.9: Estructura espiral con vector de propagación $\vec{K}_{S2} = (0.60, 0.20, 0.66)$ del MnCr_2O_4 a 5.5 K.

5. Transiciones de fase magnéticas

Como hemos visto en la sección anterior, el sistema MnCr_2O_4 sufre varias transiciones de fase magnéticas conforme disminuimos la temperatura. A partir de los experimentos descritos obtenemos que para las muestras $M1_{Red}$ y $M2_{Red}$, las transiciones y las temperaturas correspondientes son las siguientes: transición paramagnético - ferrimagnético a T_C entre 30 y 50 K, transición ferrimagnético - espiral $(\delta\delta 0)$ a $T_{S1} \simeq 20$ K, y transición espiral $(\delta\delta 0)$ - espiral $(\delta_1\delta_2\delta_3)$ a $T_{S2} \simeq 18$ K (ver Figura 5.1). La fase espiral $(\delta\delta 0)$ se refiere a una fase con ordenamiento espiral y vector de propagación $\vec{K}_{S1} = (0.63, 0.63, 0)$, y la fase espiral $(\delta_1\delta_2\delta_3)$ a un ordenamiento espiral con vector de propagación $\vec{K}_{S2} = (0.60, 0.20, 0.66)$.

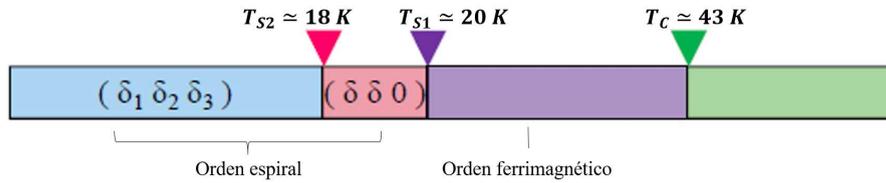


Figura 5.1: Transiciones de fase magnéticas identificadas en el compuesto MnCr_2O_4 . La región verde corresponde con un comportamiento paramagnético, la morada con uno ferrimagnético, y la rosa y la azul con un ordenamiento espiral con diferentes vectores de propagación.

Nuestros resultados están en perfecto acuerdo con las medidas de calor específico e imanación realizadas en las muestras $M1_{Red}$ y $M2_{Red}$ mostradas en la Figura 5.2 [27]. En estas medidas, se pueden observar cambios abruptos en los valores del calor específico que se corresponden con transiciones de fase para $T_C \simeq 41$ K, $T_{S1} \simeq 20$ K, y $T_{S2} \simeq 18$ K, de acuerdo con nuestros resultados.

La Tabla 5.1 muestra una comparación de los resultados que hemos obtenido en este trabajo con resultados previos tanto de experimentos de difracción de neutrones como de medidas de imanación.

Fase	Ferrimagnética	Espiral $(\delta\delta 0)$		Espiral $(\delta_1\delta_2\delta_3)$	
Parámetro	T_C (K)	T_{S1} (K)	\vec{K}_{S1}	T_{S2} (K)	\vec{K}_{S2}
TFM	30-50	20	$(0.63(1), 0.63(1), 0)$	18	$(0.600(1), 0.200(1), 0.660(1))$
[20]	43	18	$(0.59(5), 0.59(5), 0)$	—	—
[28]	41	—	$(0.64, 0.64, 0)$	—	—
[29]	—	—	$(0.66, 0.66, 0)$	—	—
[17]	43	18	$(0.63(1), 0.63(1), 0)$	—	—
[21]	41	18	Dirección $[1, -1, 0]$	—	—

Tabla 5.1: Comparación entre este trabajo y resultados previos [20, 28, 29, 17, 21] de las temperaturas de transición y vectores de propagación.

Podemos ver un gran acuerdo entre los valores de T_C , T_{S1} y \vec{K}_{S1} . También es fácil observar que la fase espiral $(\delta_1\delta_2\delta_3)$ es una fase nueva, no analizada previamente.

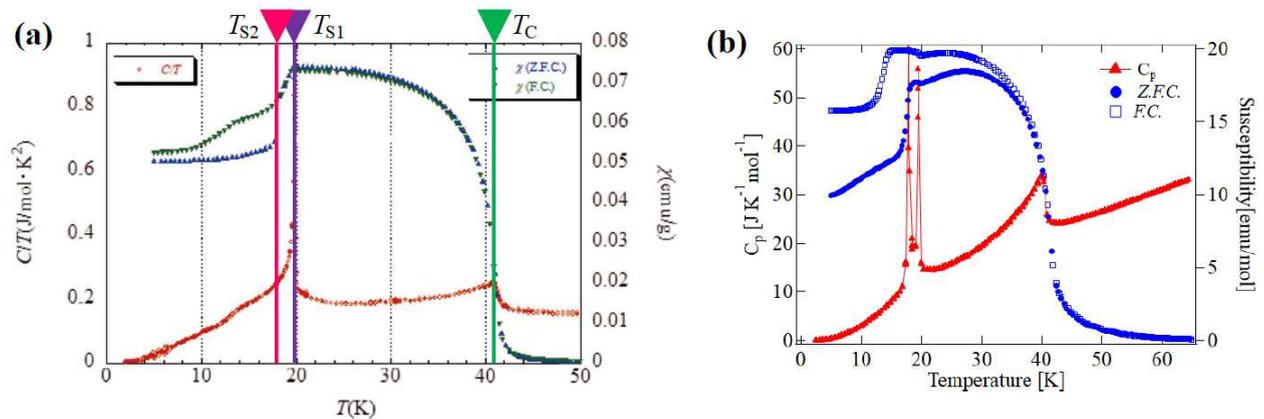


Figura 5.2: Dependencia con la temperatura del calor específico C_p (puntos (a) o triángulos (b) rojos) y la magnetización estudiada después de enfriar a campo cero (ZFC) (puntos (a) o círculos (b) azules) y de enfriar con campo (FC) (puntos verdes (a) o cuadrados vacíos azules (b)) para las muestras $M1_{Red}$ (a) y $M2_{Red}$ (b). No se aplicó ningún campo magnético.

Como hemos mencionado anteriormente, en las espinelas ACr_2O_4 la frustración magnética geométrica (MGF) se debe principalmente a la interacción antiferromagnética de canje directa J_{CrCr} entre los iones Cr^{3+} . Sin embargo, en el MnCr_2O_4 las interacciones J_{CrMn} y J_{MnMn} son de una magnitud comparable. La competencia entre estas interacciones provoca las transiciones de fase magnéticas descritas.

De acuerdo con nuestros resultados, los valores de las interacciones deben seguir un orden tal que: $J_{\text{CrMn}} > J_{\text{CrCr}} > J_{\text{MnMn}}$. De esta forma cuando $T \simeq 40$ K, $J_{\text{CrMn}} \sim k_B T \sim 3.5$ meV, esta interacción es la única que tiene un efecto en el ordenamiento magnético. La interacción J_{CrMn} está mediada por un enlace Cr-O-Mn con un ángulo de 120° , el cual da lugar a una interacción débilmente antiferromagnética, provocando un orden ferrimagnético. Al disminuir la temperatura a 20 K, la interacción antiferromagnética $J_{\text{CrCr}} \sim 1.7$ meV entra en juego y causa frustración en los tetraedros de Cr^{3+} . Esto provoca la transición a un orden espiral ($\delta\delta 0$). A 18 K, la interacción $J_{\text{MnMn}} \sim 1.6$ meV, la cual está mediada por un enlace Mn-O-O-Mn, distorsiona el orden espiral hacia un nuevo orden espiral ($\delta_1\delta_2\delta_3$). La Figura 5.3 muestra la evolución del ordenamiento de los espines en los tetraedros formados por iones Cr^{3+} .

La suposición que hemos realizado para explicar el origen de las transiciones está en acuerdo con valores teóricos y experimentales medidos por otros autores [18, 19, 21].

Como veíamos en la Ecuación (4.1), podemos asociar la presencia de la fase de Cr_2O_3 en la muestra $M2_{Air}$ a defectos en la estructura de la espinela debidos a la presencia de Mn en el sitio del Cr y a vacantes en los sitios de Mn (1.3 ± 0.2 % a 150 K). Ello origina que aparezcan dos vectores de propagación \vec{K}_{S1} y \vec{K}_{S2} de las muestras reducidas, lo cual se puede interpretar como la coexistencia de dominios con el ordenamiento espiral ($\delta\delta 0$) y el ($\delta_1\delta_2\delta_3$) dentro de la muestra $M2_{Air}$.

Es posible ver que las estructuras magnéticas espirales son muy sensibles a los defectos de Mn^{2+} en los sitios B (1.3 ± 0.2 % a 150 K), lo que provoca que la muestra sufra una transición incompleta y la fase espiral ($\delta_1\delta_2\delta_3$) no se desarrolla completamente por debajo de 20 K.

La presencia de defectos, aunque pequeños, en las muestras puede ser también la explicación de que no se detectara la fase espiral ($\delta_1\delta_2\delta_3$) en los estudios anteriores, ya que en este caso esta fase no se desarrolla completamente y la intensidad relativa de las reflexiones favorece la identificación del ordenamiento magnético por debajo de 20 K como una fase espiral ($\delta\delta 0$). En estos estudios no se especifica la atmósfera bajo la que se preparó la muestra investigada, por lo que podría ser que esa atmósfera fuera aire, la cual provoca la aparición de defectos. Esta suposición parece estar de acuerdo con el único estudio que especifica el proceso de preparación, [20], en el que la atmósfera es aire.

Finalmente, también es importante destacar la preparación de la muestra en una atmósfera con mayor cantidad de H_2 , lo cual conlleva una mayor resolución en los datos de difracción de neutrones, como se observa al comparar los datos de la muestra $M1_{Red}$ y $M2_{Red}$.

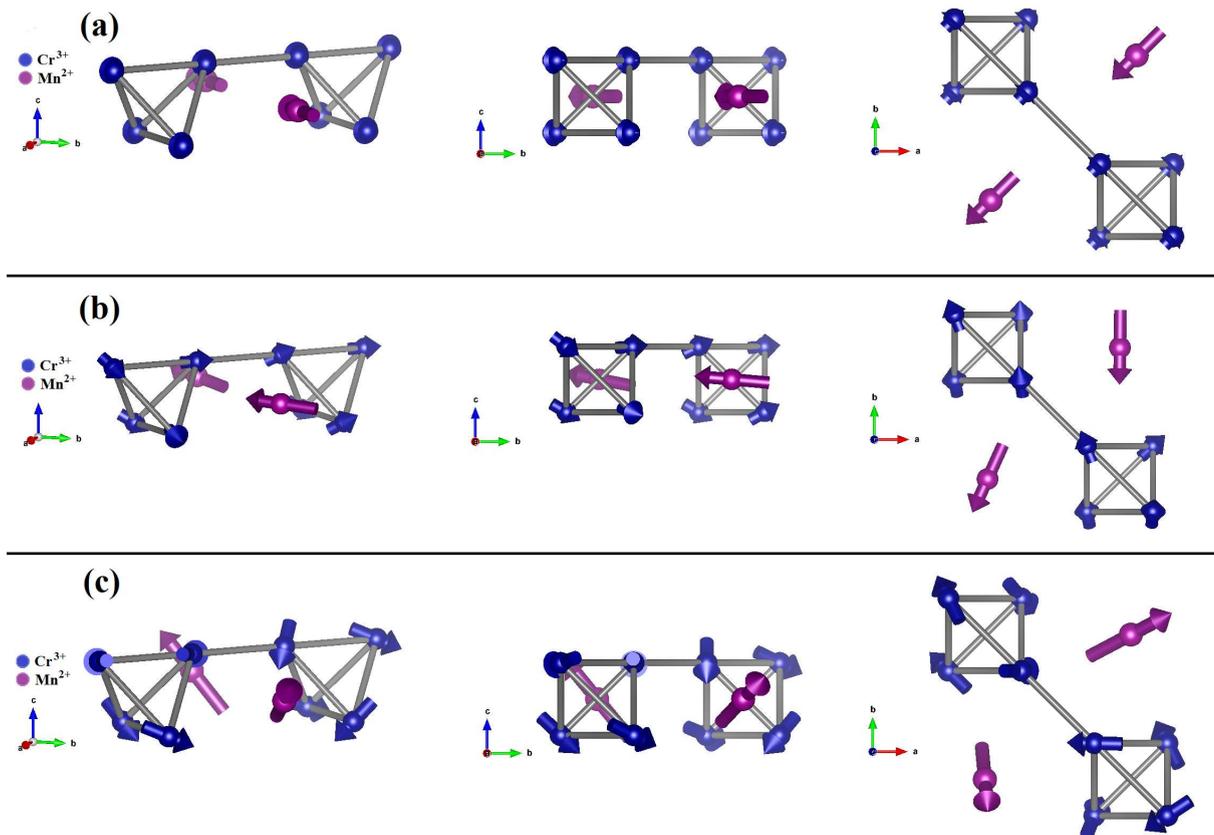


Figura 5.3: Ordenamiento de los espines en los tetrahedros formados por iones Cr³⁺, donde se origina la frustración, para las fases: ferrimagnética (a), espiral ($\delta\delta 0$) (b), espiral ($\delta_1\delta_2\delta_3$) (c).

6. Conclusiones

En este trabajo analizamos los datos de experimentos de difracción de neutrones en el compuesto MnCr_2O_4 para tres muestras sintetizadas de manera distinta: $M1_{Red}$, $M2_{Red}$ y $M2_{Air}$. Las dos primeras muestras fueron preparadas bajo una atmósfera reducida de $\text{Ar} + \text{H}_2$ y contenían solo una fase pura de MnCr_2O_4 , mientras que la tercera fue preparada bajo aire y contenía una fase de MnCr_2O_4 y otra fase minoritaria de Cr_2O_3 . A partir del análisis de los resultados, obtenemos las estructuras nucleares de los sistemas MnCr_2O_4 y Cr_2O_3 , las cuales son estables con la evolución de la temperatura, así como la estructura magnética del MnCr_2O_4 , la cual sufre varias transiciones de fase. En el caso de las muestras reducidas $M1_{Red}$ y $M2_{Red}$, las transiciones de fase magnéticas y las temperaturas a las que suceden son las siguientes: transición paramagnético - ferrimagnético a T_C entre 30 y 50 K, transición ferrimagnético - espiral $(\delta\delta 0)$ a $T_{S1} \simeq 20$ K, y transición espiral $(\delta\delta 0)$ - espiral $(\delta_1\delta_2\delta_3)$ a $T_{S2} \simeq 18$ K. Para la muestra $M2_{Air}$, las transiciones y temperaturas correspondientes son: transición paramagnético - ferrimagnético a T_C entre 30 y 50 K, transición ferrimagnético - espiral $(\delta\delta 0) + (\delta_1\delta_2\delta_3)$ a T_{S2} entre 15 y 20 K. En cada uno de los ordenamientos obtenemos los valores del momento magnético de cada ión, el ángulo que forman con el eje de magnetización, y la dirección en la que apunta dicho eje.

Estos valores están de acuerdo con experimentos de imanación y calor específico realizados en estas muestras, así como con los valores de investigaciones previas, excepto la fase espiral $(\delta_1\delta_2\delta_3)$, la cual es descrita por vez primera en este trabajo.

Planteamos un origen de estas transiciones basado en la competencia entre las interacciones J_{CrCr} , J_{CrMn} y J_{MnMn} , cuya intensidad podría seguir un orden: $J_{\text{CrMn}} > J_{\text{CrCr}} > J_{\text{MnMn}}$.

La presencia de una fase de Cr_2O_3 en la muestra $M2_{Air}$ provoca una transición incompleta para la fase espiral $(\delta_1\delta_2\delta_3)$ por debajo de 20 K, lo cual lo asociamos con una posible explicación de la ausencia de esta fase en estudios anteriores.

Esta nueva fase espiral podría inducir polarizaciones ferromagnética y ferroeléctrica, lo cual supondría la aparición de multiferroicidad en esta espinela.

En un futuro cercano se pretende publicar este descubrimiento, analizando esta nueva fase con más detalle mediante experimentos de imanación y realizando un estudio de la representación de grupos de estos ordenamientos magnéticos.

Una línea de investigación futura es la mejor comprensión del efecto de los defectos en la muestra, así como continuar este estudio en otros compuestos de la serie $\text{Mn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$ y en sistemas similares, como el CoCr_2O_4 .

Bibliografía

- [1] Yurii A. Izyumov. Magnetic Neutron Diffraction. Springer, 1st edition, 2012.
- [2] G.E. Bacon. Neutron Diffraction. Oxford Clarendon Press, 1955.
- [3] Erich H. Kisi and Christopher J. Howard. Applications of Neutron Powder Diffraction (Oxford Series on Neutron Scattering in Condensed Matter). OUP Oxford, 2008.
- [4] Mois I. Aroyo, editor. International Tables for Crystallography, volume A. Wiley, 6th edition, 2016.
- [5] Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón. Teaching - magnetic crystallography. <http://www.unizar.es/m4/index.php/javier-campo/59-jcampoteaching>.
- [6] H. M. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. Journal of Applied Crystallography, 2(2):65–71, Jun 1969.
- [7] Juan Rodríguez-Carvajal. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. Physica B: Condensed Matter, 192(1):55 – 69, 1993.
- [8] Koichi Momma and Fujio Izumi. *VESTA3* for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. Journal of Applied Crystallography, 44(6):1272–1276, Dec 2011.
- [9] A. F. (Alexander Frank) Wells. Structural inorganic chemistry. Oxford [Oxfordshire] : Clarendon Press ; New York : Oxford University Press, 5th ed edition, 1984. Includes index.
- [10] Jean-François Sadoc and Rémy Mosseri. Geometrical Frustration. Collection Alea-Saclay: Monographs and Texts in Statistical Physics. Cambridge University Press, 1999.
- [11] R. Moessner and J. T. Chalker. Low-temperature properties of classical geometrically frustrated anti-ferromagnets. Phys. Rev. B, 58:12049–12062, Nov 1998.
- [12] S. E. Dutton, Q. Huang, O. Tchernyshyov, C. L. Broholm, and R. J. Cava. Sensitivity of the magnetic properties of the ZnCr_2O_4 and MgCr_2O_4 spinels to nonstoichiometry. Phys. Rev. B, 83:064407, Feb 2011.
- [13] S.H. Lee, C. Broholm, W. Ratcliff, G. Gasparovic, Q. Huang, T. H. Kim, and S.-W. Cheong. Emergent excitations in a geometrically frustrated magnet. Nature, 418:856–858, Aug 2002.
- [14] E. Winkler, S. Blanco Canosa, F. Rivadulla, M. A. López-Quintela, J. Rivas, A. Caneiro, M. T. Causa, and M. Tovar. Magnetocrystalline interactions in MnCr_2O_4 spinel. Phys. Rev. B, 80:104418, Sep 2009.
- [15] S. Blanco-Canosa, F. Rivadulla, V. Pardo, D. Baldomir, J.-S. Zhou, M. García-Hernández, M. A. López-Quintela, J. Rivas, and J. B. Goodenough. Enhanced pressure dependence of magnetic exchange in $\text{A}^{2+}[\text{V}_2]\text{O}_4$ spinels approaching the itinerant electron limit. Phys. Rev. Lett., 99:187201, Nov 2007.
- [16] T Yokobori, K Tomiyasu, Y Kousaka, H Matsui, H Hiraka, K Iwasa, K Yamada, and J Akimitsu. Neutron scattering study of spiral-type spin correlations in the frustrated spinel $\text{Mn}_{0.07}\text{Mg}_{0.93}\text{Cr}_2\text{O}_4$. Journal of Physics: Conference Series, 320:012039, sep 2011.
- [17] K. Tomiyasu, J. Fukunaga, and H. Suzuki. Magnetic short-range order and reentrant-spin-glass-like behavior in CoCr_2O_4 and MnCr_2O_4 by means of neutron scattering and magnetization measurements. Phys. Rev. B, 70:214434, Dec 2004.

- [18] F Freyria Fava, I Baraille, A Lichanot, C Larrieu, and R Dovesi. On the structural, electronic and magnetic properties of MnCr_2O_4 spinel. Journal of Physics: Condensed Matter, 9(48):10715, 1997.
- [19] Claude Ederer and Matej Komelj. Magnetic coupling in CoCr_2O_4 and MnCr_2O_4 : An LSDA + U study. Phys. Rev. B, 76:064409, Aug 2007.
- [20] J. M. Hastings and L. M. Corliss. Magnetic structure of manganese chromite. Phys. Rev., 126:556–565, Apr 1962.
- [21] Dina Tobia, Julián Milano, María Teresa Causa, and Elin L Winkler. Temperature evolution of the effective magnetic anisotropy in the MnCr_2O_4 spinel. Journal of Physics: Condensed Matter, 27(1):016003, 2015.
- [22] Menyuk, N., Dwight, K., and Wold, A. Ferrimagnetic spiral configurations in cobalt chromite. J. Phys. France, 25(5):528–536, 1964.
- [23] R E. Newnham and Y M. de Haan. Refinement of the α Al_2O_3 , Ti_2O_3 , V_2O_3 and Cr_2O_3 structures. Zeitschrift für Kristallographie, 117:235–237, 08 1962.
- [24] B. N. Brockhouse. Antiferromagnetic structure in Cr_2O_3 . The Journal of Chemical Physics, 21(5):961–962, 1953.
- [25] T R. McGuire, E J. Scott, and F H. Grannis. Antiferromagnetism in a Cr_2O_3 crystal. Physical Review - PHYS REV X, 102:1000–1003, 05 1956.
- [26] T.G. Worlton, R.M. Brugger, and R.B. Bennion. Pressure dependence of the néel temperature of Cr_2O_3 . Journal of Physics and Chemistry of Solids, 29:435–438, 03 1968.
- [27] Ayaka Toshima. Master’s thesis, Graduate School of Science, Hiroshima University, 2018.
- [28] K. Dwight, N. Menyuk, J. Feinleib, and A. Wold. Reduced manganese moment in manganese chromite. Journal of Applied Physics, 37(3):962–963, 1966.
- [29] René Plumier. Reinvestigation of magnetic structures of CoCr_2O_4 and MnCr_2O_4 obtained by neutron diffraction. Journal of Applied Physics, 39(2):635–636, 1968.