

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
NO 1	AÑO 1980

01.80.30

01.80.30

PROPIEDADES MAGNETICAS EN AISLADORES CON  
TRANSICION ANTIFERROMAGNETICA A BAJAS  
TEMPERATURAS: CASO VOGd

TESIS PRESENTADA AL INSTITUTO BALSEIRO,  
UNIVERSIDAD NACIONAL DE CUYO, PARA OPTAR AL TITULO DE  
DOCTOR EN FISICA

*Carlos Fainstein*

DR. CARLOS FAINSTEIN  
ASESOR CIENTIFICO

*Horacio R. Salva*

.....  
LIC. HORACIO R. SALVA ✓

DOCTORANDO

San Carlos de Bariloche

1 9 8 0

## RESUMEN

El vanadato de gadolinio ( $\text{VO}_4\text{Gd}$ ) cristaliza en una estructura tipo zircón y tiene una transición de fase magnética (para-antiferro) en 2,5 K con campo magnético aplicado nulo. Este compuesto ha sido estudiado por diferentes autores que han medido diversas propiedades físicas tales como susceptibilidad magnética, calor específico y otras (\*). En este trabajo se ha estudiado por medio de resonancia antiferromagnética la interacción de campo cristalino en los iones de  $\text{Gd}^{3+}$  en el rango de 1,5K a 2,2 K. Comparando luego estos resultados con mediciones similares realizadas en un compuesto isomorfo ( $\text{VO}_4\text{Y}$ ) con  $\text{Gd}^{3+}$  como impureza magnética, se encuentra un acuerdo razonable.

(\*) J.D.Cashion, A.H. Cooke, L.A. Hoel, D.M.Martin and M.R. Wells "Magnetic properties of Gadolinium orthovanadate"

Colloques Internationaux du Centre National de la Recherche Scientifique, N°180, Tome II, 417-26 (1970).

## ABSTRACT

Gadolinium orthovanadate ( $\text{VO}_4\text{Gd}$ ) crystallizes having a zircon structure and undergoes a magnetic (paramagnetic to antiferromagnetic) transition at 2.5K and zero applied

field. Various physical parameters such as magnetic susceptibility, specific heat, etc (\*) of this compound have been studied by several investigators. In the present work the interaction of the crystal field with  $Gd^{3+}$  ions in the temperature interval 1,5K to 2.2.K has been studied by means of antiferromagnetic resonance techniques.

Similar measurements have also been carried out on the isomorphic compound  $YVO_4$  with  $Gd^{3+}$  as a magnetic impurity. A good agreement is observed between the results obtained on either compound.

(\*) J.D. Cashion, A.H. Cooke, L.A. Hoel, D.M. Martin and M.R. Wells "Magnetic properties of Gadolinium orthovanadate" Colloques Internationaux du Centre National de la Recherche Scientifique, N°180, Tome II, 417-26(1970).

A Horacín

y Ada.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado gracias a la colaboración de mucha gente del Centro Atómico Bariloche. En primer lugar tengo que agradecer a M.T. Causà por sus valiosas discusiones sobre el tema y el continuo estímulo brindado en el desarrollo del programa.

Quiero también agradecer la colaboración prestada a través de numerosos comentarios a M. Tovar, C. Fainstein y C.E. Soliveréz todos ellos compañeros del grupo de Resonancias Magnéticas.

La colaboración recibida por parte de los diferentes servicios del Centro Atómico Bariloche ha sido muy valiosa y es por ello que quiero agradecer a los integrantes de la Sección Electromecánica, en especial a C. Lulich, F. Tutzauer, C. Eggenschwiler y J. Tomba; a M. Cardoner y C. Klenner del Taller de Vidrios; a R. Scotti y S. Trochine de la Sección Criogénicos de la división Bajas Temperaturas; a J. Achterberg y G. Padin de la Sección Electrónica; a L. Arroyo y C. Espinel del Centro de Cómputos y al personal de la Biblioteca.

Deseo también agradecer el apoyo técnico prestado por N. Miazzi en los trabajos realizados en el laboratorio de Resonancias Magnéticas.

Asimismo quiero agradecer a todo el personal del Centro Atómico Bariloche que de una u otra forma ha contribuido a que este trabajo sea llevado a cabo.-

## INDICE

### INTRODUCCION

#### PARTE I

1.	Estructura cristalina . . . . .	1
2.	Hamiltoniano . . . . .	1
3.	Equipo experimental . . . . .	4
4.	Mediciones realizadas . . . . .	6
	4.1. Variación Angular	
	4.2. Temperatura ambiente	
	4.3. Otras temperaturas	
5.	Resultados . . . . .	9
6.	Dependencia con temperatura de parámetros de campo cristalino . . . . .	11
7.	Comparación con otros experimentos . . . . .	13

#### PARTE II

1.	Estructura cristalina . . . . .	14
2.	Diagramas de fase . . . . .	14
3.	Ecuaciones macroscópicas de movimiento . . . . .	18
4.	Efectos de forma y campo local . . . . .	24
5.	Función de magnetización . . . . .	29
6.	Campo molecular de anisotropía cristalina . . . . .	32
7.	Preparación de muestras . . . . .	34
8.	Equipo experimental . . . . .	37

9.	Orientación de muestras . . . . .	40
10.	Mediciones realizadas en RPE y RAFM . . . . .	43
	10.1 Mediciones en la zona paramagnética. . .	43
	10.2 Mediciones en la zona antiferromagnética. .	45
11.	Obtención de constante de anisotropía cristalina a partir de mediciones . . . . .	47
12.	Obtención de parámetro de campo cristalino. .	50
	Discusión de los resultados . . . . .	54
	Apéndice A : Distancias relativas a los vecinos . .	57
	Apéndice B : Tensor de interacción dipolar . . . .	58
	Apéndice C : Campos críticos y susceptibilidades magnéticas : . . . . .	63
	Figuras . . . . .	67
	Referencias . . . . .	88

## INTRODUCCION

Compuestos del tipo  $RXO_4$  donde X es V, A<sub>s</sub> o P y R son las tierras raras (Ce, Gd, Eu, Tm, etc.) presentan características particulares: algunos tienen transición de fase cristalina (entre 33K y 2,1 K) y a temperaturas más bajas (entre 3,1K y 0,6K) una transición de fase magnética. Algunos de estos compuestos han sido muy estudiados debido a su transición de fase cristalina y G.A. Gehring y K.A. Gehring han resumido todo lo realizado hasta 1974 con relación a la transición cristalina (1) (efecto Jahn-Teller cooperativo).

Cristalizan en dos estructuras: tipo zirconio ( $VO_4Gd$ ,  $PO_4E_b$ ) y monazita ( $PO_4La$ ,  $PO_4Ce$ ) (2).

En la fig. 1 se muestra un croquis de la estructura tipo zirconio donde los círculos representan los iones de tierras raras.

El vanadato de gadolinio ( $VO_4Gd$ ) presenta sólo una transición de fase magnética en  $T_N = 2.5K$  con campo magnético exterior nulo. A temperaturas menores que  $T_N$  se ordena como un antiferromagneto que se comporta como un axial.

La temperatura de transición (2,5K) refleja el hecho de bajos valores para el campo efectivo de intercambio, comparable con los campos magnéticos de uso común en laboratorio. Su campo efectivo de anisotropía (3) es también del mismo orden que el campo de intercambio lo que hace interesante su estudio ya que es necesario aplicar otras aproximaciones en las ecuaciones de movimiento que las que tradicionalmente se

encuentran en la literatura.

El  $\text{VO}_4\text{Gd}$  ha sido estudiado por diferentes autores y se tienen datos de susceptibilidad magnética en función de temperatura, magnetización en función de campo magnético a 0.5K, susceptibilidad magnetoeléctrica y otras como calor específico y tiempo de relajación spin-red.

Este trabajo estará dividido en dos partes. En la primera se parametrizará el campo eléctrico cristalino sobre un ión de  $\text{Gd}^{3+}$  diluido en  $\text{YVO}_4$  que tiene la misma estructura que el  $\text{VO}_4\text{Gd}$ . Estas mediciones se realizarán en función de temperatura en el rango de 4,1K a 300K.

La segunda parte se dedicará a la resonancia antiferromagnética de  $\text{VO}_4\text{Gd}$ . Los experimentos se realizan en dos frecuencias y con los datos de R.A.F.M. y susceptibilidad magnética se obtendrán las constantes de intercambio y anisotropía originada por campo cristalino en función de temperatura entre 1,4K y 2,2 K.

Luego, a través de la teoría de cálculo microscópico de constante de anisotropía para un sistema axial de J. Kanamori y H. Minatono, se encontrará el parámetro microscópico de campo cristalino responsable de esa parte de la energía de anisotropía.

Finalmente, comparamos el resultado encontrado para el parámetro de campo cristalino en la primer parte con el encontrado en la segunda parte.

PARTE I

1 - Estructura cristalina: el vanadato de Ytrio cristaliza en una estructura tipo zircon (ZrSiO<sub>4</sub>) que pertenece al grupo espacial D<sub>4h</sub> (tetragonal) y donde los iones de Y y V se encuentran en una simetría puntual D<sub>2d</sub>(4).

Los parámetros de red de este compuesto han sido medidos por diferentes autores (5) y también se tienen datos de coeficiente lineal de expansión térmica

$$a = 7,120 \text{ \AA} (20^\circ\text{C}) \quad \beta_a = (3,7 \pm 0,4) 10^{-6}/^\circ\text{C}$$

$$c = 6,294 \text{ \AA} (20^\circ\text{C}) \quad \beta_c = (10,1 \pm 0,7) 10^{-6}/^\circ\text{C}$$

En la fig. 1 se muestra un esquema del sistema y la ubicación relativa de los diferentes iones donde los círculos representan los iones Y. El Gd<sup>3+</sup> diluido se ubica sustituyendo a los iones Y<sup>3+</sup>. Todos los sitios ocupados por Y son equivalentes.

2 - Hamiltoniano: La interacción de campo cristalino puede ser estudiado con técnicas de resonancia paramagnética electrónica. Para tratar dichos problemas es común usar las técnicas de operadores equivalentes, que consiste en buscar combinaciones de operadores de momento angular cuyos elementos de matriz sean proporcionales a los de campo cristalino. Esta técnica simplifica notablemente los cálculos al usar las funciones o combinaciones lineales de momento angular como base del Hamiltoniano.

El Gd<sup>3+</sup> tiene como estado fundamental <sup>8</sup>S<sub>7/2</sub> y como primer

excitado  ${}^6p$  a  $30.000 \text{ cm}^{-1}$  (6).

Cuando este ión se coloca en un cristal los niveles se desdoblán y en el caso de  $\text{Gd}^{3+}:\text{YVO}_4$  el desdoblamiento total del estado fundamental es del orden de  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ .

Para tratar la interacción de campo cristalino usamos los operadores equivalentes dados por M.T. Hutchings (7). Para el caso en que el campo magnético aplicado sea paralelo al eje c (001) el Hamiltoniano que describe la interacción Zeeman y de campo cristalino es de la forma:

$$\mathcal{H}_{H//c} = g_{//} \mu_B \hat{H}S + B_2^0 \hat{O}_2^0 + B_4^0 \hat{O}_4^0 + B_4^0 \hat{O}_6^0 + B_4^4 \hat{O}_4^4 + B_6^4 \hat{O}_6^4$$

donde  $g_{//}$  es el factor giromagnético,  $\mu_B$  el magnetón de Bohr, H el campo magnético aplicado,  $\hat{O}_m^n$  operadores de momento angular y  $B_m^n$  parámetros de campo cristalino.

En el caso que el campo magnético se aplique paralelo a una dirección "a" el hamiltoniano se escribe de la forma:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{H//a} = & g_{\perp} \mu_B \hat{H}S - \frac{1}{2} B_2^0 \hat{O}_2^0 + \frac{1}{8} (3B_4^0 + B_4^4) \hat{O}_4^0 - \frac{1}{16} (5 B_6^0 + B_6^4) \hat{O}_6^0 \\ & - \frac{3}{2} B_2^0 \hat{O}_2^2 + \frac{1}{2} (5 B_4^0 - B_4^4) \hat{O}_4^2 - \frac{1}{32} (105 B_6^0 + 5 B_6^4) \hat{O}_6^2 \\ & + \frac{1}{8} (35 B_4^0 + B_4^4) \hat{O}_4^4 - \frac{1}{16} (63 B_6^0 - 13 B_6^4) \hat{O}_6^4 \\ & - \frac{1}{32} (231 B_6^0 + 11 B_6^4) \hat{O}_6^6 \end{aligned}$$

Al calcular los elementos de matriz de los operadores resulta

conveniente expresar los resultados en función de otras constantes cuya relación con los parámetros  $B_m^n$  es la siguiente:

$$b_2^m = 3 B_2^m$$

$$b_4^m = 60 B_4^m$$

$$b_6^m = 1260 B_6^m$$

Los niveles de energía en función de campo magnético aplicado, para el caso en que éste sea paralelo a "c" se muestran en la fig. 2. En la misma se indican las funciones de onda correspondiente y las transiciones que tienen lugar durante la resonancia.

3 - Equipo experimental: Fueron usados espectrómetros de resonancia paramagnética electrónica (RPE) que trabajaban en banda X ( $8,2 \text{ GHz}_z - 12,4 \text{ GHz}_z$ ). Es necesario decir que a temperatura ambiente fue posible realizar una medición de campo magnético más precisa debido al espacio físico disponible para colocar la cavidad de resonancia, la muestra y sobre todo la punta de RMN (resonancia magnética nuclear) de medición de campo magnético.

Al colocar los líquidos criogénicos se pierde espacio para colocar la punta de RMN y el mayor problema reside en el hecho que al bajar la temperatura de la muestra de protones (RMN) la línea se ensancha y desaparece.

Es por ello necesario colocar la punta de medición de campo magnético fuera del termo, lo que involucra un error ya que el campo medido no corresponde al sitio donde se encuentra la muestra de  $\text{YVO}_4:\text{Gd}^{3+}$ .

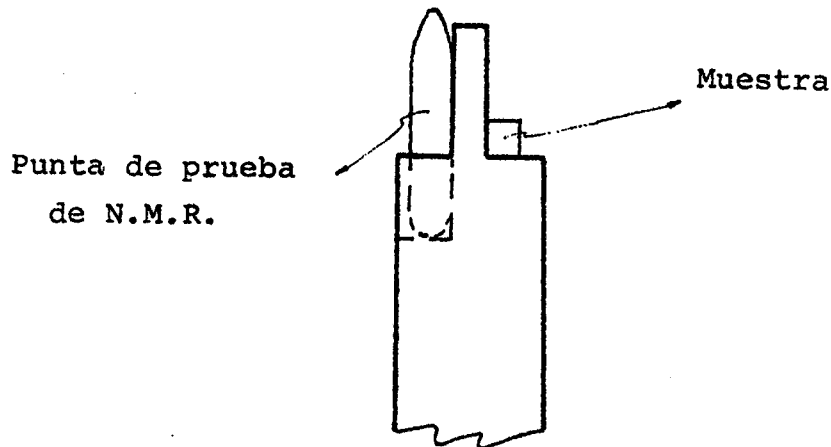
A continuación describimos los dos sistemas usados.

A temperatura ambiente se usó un equipo Varian con una cavidad V-4500 rectangular que oscila en el modo  $\text{TE}_{012}$ .

El portamuestras utilizado se muestra en el croquis siguiente y está construido a partir de una barra de lucite de 11 mm de diámetro. En él se colocaron la muestra en un lado y la punta de RMN en el otro. El tamaño de la punta de RMN era suficientemente pequeño como para afectar un mínimo el factor de mérito (Q) de la cavidad resonante.

La cavidad se montó de tal manera que el portamuestras podrá girar en un eje horizontal y el imán rotar un pequeño

ángulo en un eje vertical.



De esta manera se contó con los movimiento angulares necesarios para orientar satisfactoriamente la muestra en el espacio ( $\epsilon_{\theta} \lesssim 1^{\circ}$ ), que fue uno de los requerimientos encontrados para realizar una buena medición.

La frecuencia de microondas se midió en ambos casos con un contador digital  $\left(\frac{\Delta\nu}{\nu} = 10^{-6}\right)$ . El espectrómetro usado para realizar las mediciones a bajas temperaturas fue montado en el laboratorio de Resonancias Magnéticas. Un esquema en bloques del mismo se muestra en la fig.3.

En este equipo se incorporó una cavidad en la cual un montaje permitía la orientación de la muestra en un eje horizontal. Un croquis de la misma se encuentra en la figura 4. Este sistema es más microfónico que el sistema Varian comercial debido a la cantidad de ajustes móviles que posee, que por otra parte son necesarios si se quiere orientar adecuadamente la muestra.

#### 4 - Mediciones realizadas:

4 - 1. Variación angular: Se realizó en el plano  $[100]$ , a temperatura ambiente y a 9.48 GHz.

En la dirección axial (c.(001)) el desdoblamiento total de las líneas de resonancia fue de 5734(1) Gauss, mientras que en la dirección perpendicular a (010) fue de 2898(1) Gauss. En la fig. 5 se muestran los campos magnéticos medidos y se ha indicado a qué transición entre niveles de energía corresponde cada línea de resonancia observada. La determinación de estas transiciones se realizó posteriormente con una medición de bajas temperaturas (4.1K). Para ello se tuvo en cuenta que los niveles están poblados según una distribución de Boltzmann y a bajas temperaturas la diferencia entre la intensidad de la línea de resonancia de campo más alto y la de campo más bajo es apreciable.

A temperatura ambiente el espectro es simétrico respecto a la línea central y en cuanto a las intensidades. El resultado obtenido está de acuerdo con un trabajo similar realizado por J. Rosenthal (8) e indica qué signo tiene el parámetro más importante de campo cristalino  $b_2^0$ .

Como se ve de la variación angular, en la dirección axial "c" la variación de la transición  $7/2 \leftrightarrow 5/2$  es del orden de 100 Gauss en  $10^\circ$ . Por lo tanto es necesario orientar adecuadamente la muestra para eliminar un error sistemático en la medida de este campo magnético mayor que los errores casuales de medición (0.5 gauss).

4 - 2. Temperatura ambiente: para estas mediciones se usó un

equipo Varian con una cavidad resonante en el modo  $TE_{012}$  a frecuencia de 9,4 GHz (banda X). Se realizaron las medidas de los campos magnéticos correspondientes a las transiciones con H paralelo y perpendicular a la dirección "c". Los anchos de línea observados eran del orden de 7 Gauss para todas las transiciones e independientes de temperatura.

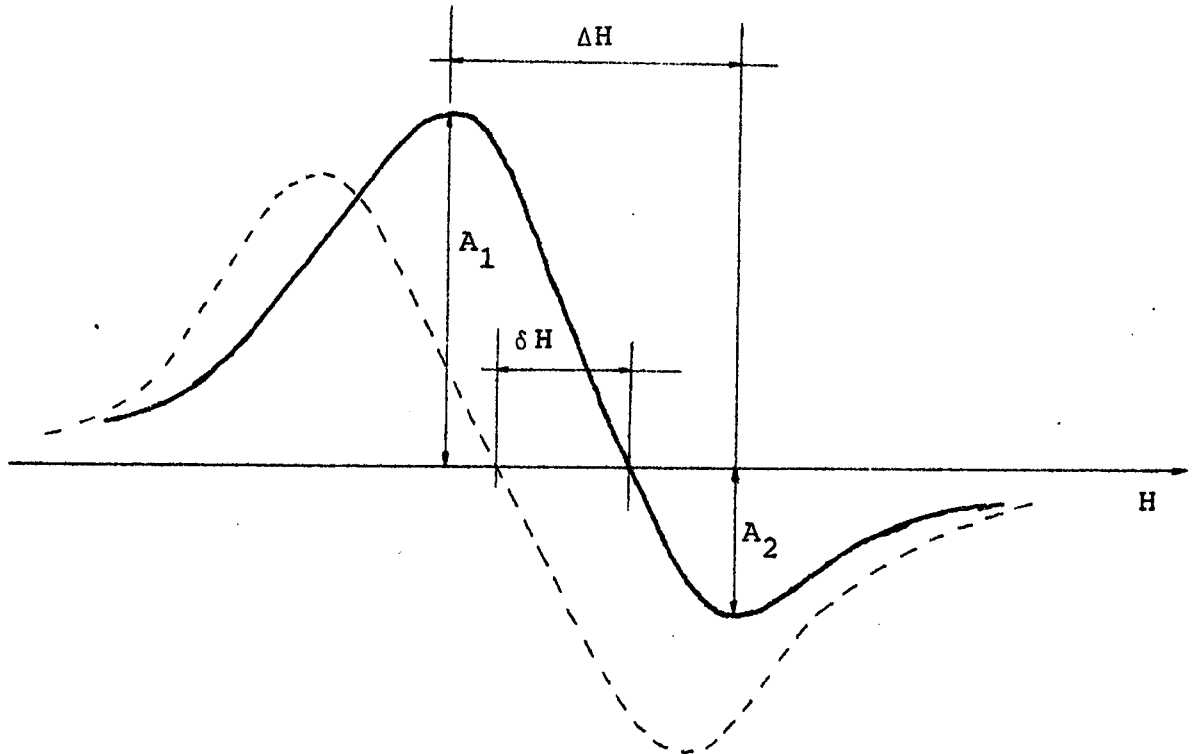
4 - 3. Otras temperaturas: a bajas temperaturas se realizaron mediciones de los campos magnéticos correspondientes a cada transición en ambas direcciones principales (c y a) y a temperaturas de nitrógeno líquido a presión atmosférica (77 K), nitrógeno líquido bombeado a 5 mmHg (55K) y a temperatura de helio líquido a presión atmosférica.

En este caso no se pudo medir el campo magnético en el sitio de la muestra sino fuera del termo, a unos 2 cms del sitio donde fue colocada la muestra.

Posteriormente se calibró el campo magnético con una punta RMN colocada en el sitio de la muestra y se corrigieron los campos medidos.

Como el equipo usado mantenía la frecuencia de micro-ondas fija a una cavidad resonante exterior, el sistema no se encontraba en detección de absorción solamente. Se corrigieron también los campos medidos por este efecto según el procedimiento de E. Jeher (9) que es aplicable cuando existe una pequeña componente de dispersión en la línea de resonancia.

Considerando la forma de línea como una Lorentziana y suponiendo la existencia de una pequeña componente de dispersión se encuentra que:



$$\frac{dx}{dH} = \frac{dx''}{dH} + \alpha \frac{dx'}{dH}$$

donde  $\alpha = \sqrt{3} \frac{|A_1| - |A_2|}{|A_1| + |A_2|}$

y la corrección al campo magnético central de resonancia viene dada por:

$$\delta H = \frac{3}{4} \frac{|A_1| - |A_2|}{|A_1| + |A_2|} \Delta H$$

## 5 - Resultados

El método de ajuste de los parámetros de campo cristalino a una temperatura dada consistió en un proceso iterativo. En la dirección  $c$  se calcularon las transiciones aplicando perturbaciones hasta 2°orden ya que los niveles de energía estaban poco afectados por la contribución de los términos no diagonales del hamiltoniano, mientras que en la dirección  $a$ , fue necesario diagonalizar numericamente para obtener un buen acuerdo entre los campos magnéticos medidos para cada transición y los campos magnéticos calculados.

El método iterativo consiste en ajustar los parámetros  $g_{//}$ ,  $b_2^0$ ,  $b_4^0$  y  $b_6^0$  en la dirección "c" mientras se dejan constantes los demás. Luego en la dirección "a" se colocan los parámetros obtenidos de la dirección  $c$  como constantes y se ajustan los valores de  $g_{\perp}$ ,  $b_4^4$  y  $b_6^4$ . Así se pasa de una dirección a otra manteniendo constantes los valores obtenidos en la dirección anterior hasta que se encuentra una convergencia.

Los errores asignados a los parámetros encontrados a partir de la dirección "c" son calculados con la teoría de errores de ecuaciones lineales de parámetros. No sucede lo mismo en la dirección "a" donde los parámetros se obtienen a partir de la diagonalización numérica de la matriz del hamiltoniano efectivo. Se puede obtener una estimación del error de estos parámetros ( $g_{\perp}$ ,  $b_4^4$  y  $b_6^4$ ) variando los demás parámetros ( $b_2^0$ ,  $b_4^0$  y  $b_6^0$ ) en su error y tomando la mayor desviación del valor central.

Mediante este procedimiento se obtienen los parámetros de campo cristalino y en la tabla I se dan los valores encontrados

para cada temperatura.

Tabla I

	295 K	77 K	55 K	4,1 K
$b_2^0$	- 440,20 (4)	-476,1 (2)	-477,97 (4)	-479,58 (8)
$b_4^0$	- 1,413 (8)	-1,59 (3)	-1,609 (6)	-1,63 (2)
$b_6^0$	0,477 (9)	0,49 (3)	0,495 (8)	0,49 (2)
$b_4^4$	40,3 (2)	42,0 (2)	42,2 (1)	42,49 (7)
$b_6^4$	0,4 (2)	1,0 (5)	0,4 (1)	0,4 (1)
$g_{//}$	1,99183 (6)	1,9913 (3)	1,99087 (5)	1,9916 (1)
$g_{\perp}$	1,9913 (1)	1,9914 (1)	1,99071 (8)	1,99155 (7)

Los parámetros de campo cristalino están dados en unidades de  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .

## 6 - Dependencia con temperatura de constantes de campo cristalino.

El modelo usado al escribir el hamiltoniano de campo cristalino es el de cargas puntuales estáticas. Al variar la temperatura cambiará el parámetro de red y la población del espectro de fonones.

El cambio de parámetro de red por si solo no alcanza para explicar los cambios en los parámetros de campo cristalino ya que:

$$b_n = \frac{K}{r^{n+1}} \quad (10)$$

donde  $b_n$  es el parámetro de campo cristalino correspondiente al operador de orden  $n$ .

$K$  constante

$r$  distancia del sitio del ión considerado a las cargas que originan el campo eléctrico.

luego

$$\frac{\Delta b_n}{b_n} = - (n+1) \frac{\Delta r}{r}$$

el cambio  $\Delta r/r$  entre 0 K y 300 K es del orden de  $10^{-3}$  (5) mientras que los cambios en los parámetros de campo cristalino llegan hasta  $10^{-1}$ .

Es posible suponer que de alguna manera la variación de los parámetros es debida a un acople con los fonones de la red.

Teniendo en cuenta sólo términos cuadráticos en los desplazamientos de los iones, S. Oseroff ha derivado una expresión para la variación de los parámetros de campo cristalino donde

ha supuesto un modelo de Einstein para las vibraciones de la red (11)

$$b_n(t) = b_n + K \coth \frac{\hbar \omega}{2kT}$$

donde  $b_n, K$  constante con unidades de energía

$\hbar$  constante de Planck

$k$  constante de Boltzmann

$T$  temperatura en Kelvin

$\omega$  frecuencia de Einstein

Usando esta expresión se ha realizado un ajuste simultáneo de los parámetros  $b_2^0$ ,  $b_4^0$  y  $b_6^0$  donde se colocó una única frecuencia para todos los parámetros. Los resultados obtenidos son los siguientes:

Tabla II

	$b_n$ $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$K$ $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$\frac{\hbar \omega}{2K}$	$\omega$ Hz
$b_2^0$	$-496 \pm 2$	$16 \pm 2$	$90 \pm 7$	$2,4 \pm 0^{13}$
$b_4^4$	$43,2 \pm 0,3$	$-0,88 \pm 0,16$		
$b_4^0$	$-1,7 \pm 0,3$	$0,09 \pm 0,13$		
$b_6^0$	$0,5 \pm 0,3$	$0 \pm 0,1$		

En las figuras 6 y 7 se muestran los ajustes realizados para los parámetros  $b_2^0$ ,  $b_4^4$ ,  $b_4^0$  y  $b_6^0$ .

## 7 - Comparación con otros experimentos:

Mediciones similares han sido realizadas por diferentes autores (8,12-15). Nuestras medidas concuerdan con las realizadas por Kuhl<sup>(13)</sup> y Urban<sup>(14)</sup> no así con los valores dados por J. Rosenthal<sup>(8)</sup> donde existen importantes diferencias en el valor de  $b_4^4$  a 4,1 K. y en el de  $b_2^0$  a 300 K. El valor dado por Rosenthal de  $b_4^4$  difiere esencialmente del encontrado en este trabajo ya que con respecto al valor de temperatura ambiente su variación a 4,2 K es de signo opuesto y mayor en valor absoluto (41,5 → 34 J.R. y 40,3 → 42,5 este Trabajo) La diferencia entre los valores de  $b_2^0$  (-441,6(2) J.R. y -440,20(2) este Trabajo) es equivalente a una diferencia en temperatura del orden de 8 K.

Urban<sup>(11)</sup> también ha medido la variación con temperatura de  $b_2^0$  a temperatura ambiente por el método de resonancia a campos magnético exterior cero. Este dato coincide muy bien con el valor de la pendiente, de nuestra curva ajustada, a temperatura ambiente (Urban 17,7± 0,1 y este Trabajo 17,8) en unidades de  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}/100 \text{ K}$ .

PARTE II

### 1 - Estructura cristalina:

El  $\text{VO}_4\text{Gd}$  cristaliza en una estructura tipo zirconio.

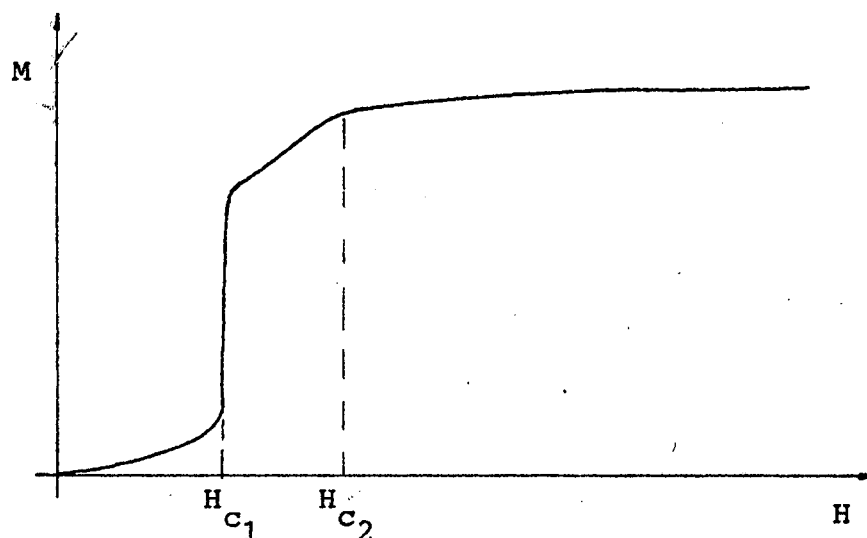
Un croquis de la misma se encuentra en la fig.1. Los parámetros de red son(16):

$$a = 6,350 \text{ \AA}$$

$$c = 7,211 \text{ \AA}$$

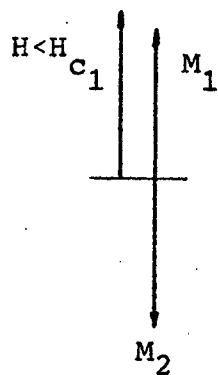
### 2 - Diagramas de fase:

Un sistema antiferromagnético ordenado puede cambiar en forma drástica la orientación relativa de sus momentos magnéticos aplicando un campo magnético exterior suficientemente grande. Si se coloca un antiferromagneto en un campo magnético orientado según la dirección de fácil magnetización, estando el cristal a una temperatura muy baja respecto de la temperatura de Neel, se observa la siguiente dependencia de M con H:

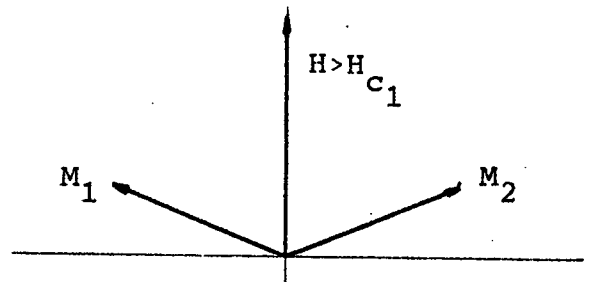


donde  $M$  es la magnetización inducida por campo magnético. Se

pueden definir dos campos característicos donde la susceptibilidad presenta un pico  $H_{c_1}$  y  $H_{c_2}$ . El primero  $H_{c_1}$  se explica por medio de un balance de energía (ya que la susceptibilidad perpendicular es siempre mayor que la paralela) llega un momento en que se puede minimizar la energía libre cambiando la orientación relativa de los momentos magnéticos, es decir se pasa de la situación a) a la b).



a)



b)

Este nuevo estado, solamente posible en presencia de campo magnético, es llamado estado de spin-flop. La magnitud del valor de  $H_{c_1}$  depende de la anisotropía del sistema y de temperatura. Escribiendo las energías magnéticas cuando las magnetizaciones se encuentran paralelas o perpendiculares al campo magnético exterior se obtiene (17)

$$E_{//} = -\frac{1}{2} \chi_{//} H^2 - \frac{1}{2} (M_1 H_a + M_2 H_a)$$

$$E_{\perp} = -\frac{1}{2} \chi_{\perp} H^2$$

$\bar{M}_1$  y  $\bar{M}_2$  son las magnetizaciones de ambas redes,  $H_a$  el campo efectivo de anisotropía,  $H$  el campo magnético exterior y

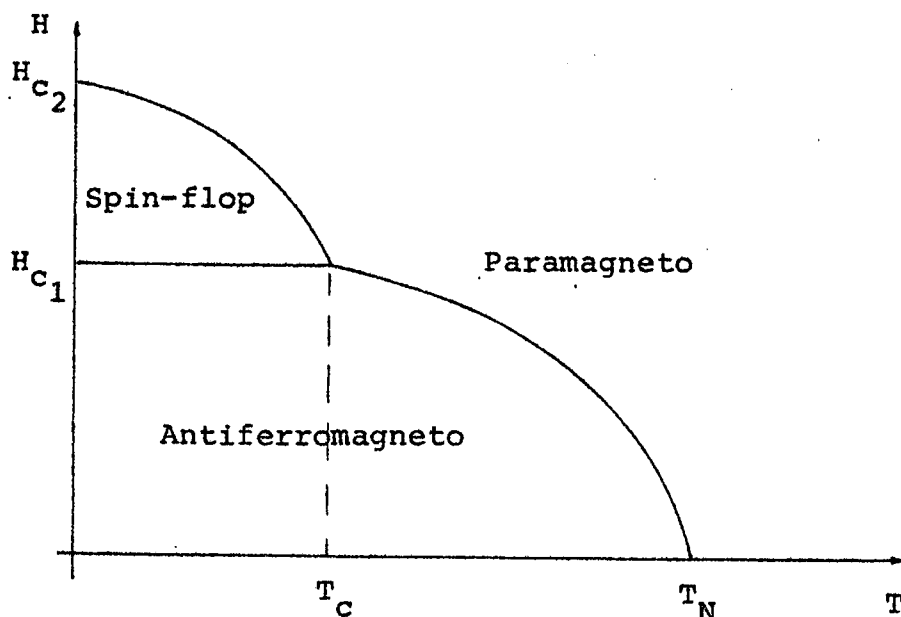
$\chi_{//}$  y  $\chi_{\perp}$  las susceptibilidades magnéticas en las dos direcciones principales. Igualando estas dos energías cuando  $H = H_{c1}$  se encuentra que:

$$H_{c1} = \frac{2H_e H_a}{1 - \frac{\chi_{//}}{\chi_{\perp}}}$$

El otro cambio notable en la magnetización, el campo  $H_{c2}$ , se puede explicar diciendo que es el campo necesario para que las dos magnetizaciones sigan rotando hasta que se colocan paralelas. Valores de  $H$  mayores que  $H_{c2}$  sólo producen un cambio en el módulo de las magnetizaciones.

Dibujando ahora estos dos campos característicos en función de temperatura, obtenemos un diagrama donde podemos identificar zonas en las cuales el sistema presenta diferentes estados magnéticos.

En nuestro caso se obtiene lo que se ve en el croquis siguiente(18-20): En estos diagramas se distinguen las fases paramagnética, de spin-flop y la antiferromagnética.



Como se ve, la fase spin-flop sólo existe para temperaturas menores que  $T_c$  (llamado punto tricrítico, en  $V_0Gd$   $T_c = 1,37$  K (18) y campos mayores que  $H_{c1}$  que es, en este caso, prácticamente independiente de temperatura y vale 10,5 KG.

El diagrama de fases en el caso del campo aplicado perpendicular al eje fácil no ha sido medido para  $GdVO_4$ . Este tipo de diagrama medido en un compuesto similar ( $GdAsO_4$ ) (18) sólo presenta dos estados: Antiferro y paramagnético.

### 3 - Ecuaciones macroscópicas de movimiento:

Describimos ahora en forma clásica el movimiento de los dipolos magnéticos de nuestro sistema ( $Gd^{3+}$ ) sometidos a un campo magnético. Un tratamiento cuántico conduce a las mismas ecuaciones diferenciales que las obtenidas clásicamente y dentro de las mismas aproximaciones (21).

Este compuesto, antiferromagnético, lo consideramos constituido por dos redes magnéticas perfectamente equivalentes con campo exterior nulo y a temperaturas menores que la temperatura de Neel. Suponemos además que las magnetizaciones están definidas en todo momento, es decir que no hay pérdida de coherencia entre los dipolos (22).

Las ecuaciones de movimiento de cada magnetización se encuentran escribiendo el torque producido sobre cada una de ellas por un campo magnético efectivo, suma de todos los efectos considerados (23) (24).

$$\frac{d \bar{M}_1}{d t} = \gamma \bar{M}_1 \times \bar{H}_{ef_1}$$

$$\frac{d \bar{M}_2}{d t} = \bar{M}_2 \times \bar{H}_{ef_2}$$

donde  $M_i$  son las magnetizaciones de cada red,  $H_{ef_i}$  el campo efectivo total y  $\gamma = \frac{g\mu_B}{\hbar}$  donde  $g$  es el factor giromagnético,  $\mu_B$  la constante de Boltzmann y  $\hbar$  la constante de Planck.

Los campos efectivos los escribimos de la siguiente manera:

$$\bar{H}_{ef_1} = \bar{H} + \bar{H}_{e_1} + \bar{H}_{a_1} + \frac{4\pi}{3} (\bar{M}_1 + \bar{M}_2) - \hat{N}(\bar{M}_1 + \bar{M}_2) + \hat{D}_1 \bar{M}_1 + \hat{D}_2 \bar{M}_2$$

$$\bar{H}_{ef_2} = \bar{H} + \bar{H}_{e_2} + \bar{H}_{a_2} + \left( \frac{4\pi}{3} - \hat{N} \right) (\bar{M}_1 + \bar{M}_2) + \hat{D}_1 \bar{M}_2 + \hat{D}_2 \bar{M}_1$$

donde  $\bar{H}$  es el campo magnético exterior y  $\bar{H}_{e_i}$  es el campo efectivo de intercambio

$$\bar{H}_{e_1} = -\lambda \bar{M}_2$$

$$\bar{H}_{e_2} = -\lambda \bar{M}_1$$

El término siguiente  $\bar{H}_{a_i}$  representa el campo efectivo de anisotropía, debida al campo eléctrico cristalino y su expresión será dada en el apartado 6.

Los tres últimos términos representan el campo local debido a los dipolos magnéticos donde  $\frac{4\pi}{3}(\bar{M}_1 + \bar{M}_2)$  es la contribución de las cargas magnéticas en la esfera de Lorentz,  $\hat{N}(\bar{M}_1 + \bar{M}_2)$  los efectos de forma y  $\hat{D}_1 \bar{M}_1 + \hat{D}_2 \bar{M}_2$  las sumas dipolares hasta la esfera de Lorentz. Estos términos serán explicados en detalle en el apartado 4.

Reemplazando los campos efectivos en las ecuaciones de torque obtenemos dos ecuaciones vectoriales acopladas.

Consideramos sólo el caso en que el campo magnético exterior está aplicado en la dirección de fácil magnetización, de manera que en el estado ordenado y para campos magnéticos menores que el campo crítico de spin-flop la desviación de

las magnetizaciones del eje fácil es pequeña. En las ecuaciones diferenciales para las componentes de las sub-redes despreciamos términos producto de componentes perpendiculares a la dirección fácil ( $M_i^x M_i^y$ ,  $M_i^{x^2}$ , etc.) y las expresiones para las ecuaciones diferenciales quedan:

$$\frac{1}{\gamma} \frac{dM_i^x}{dt} = M_i^y \left[ H + H_{e_i}^z + H_{a_i} + H_{d_i}^z - \left( N_z - \frac{4\pi}{3} \right) \left( M_1^z + M_2^z \right) \right] -$$

$$M_1^z \left[ H_{e_i}^y + H_{d_i}^y - \left( N_y - \frac{4\pi}{3} \right) \left( M_1^y + M_2^y \right) \right]$$

$$\frac{1}{\gamma} \frac{dM_i^y}{dt} = M_i^z \left[ H_{e_i}^x + H_{d_i}^x - \left( N_x - \frac{4\pi}{3} \right) \left( M_1^x + M_2^x \right) \right] -$$

$$M_i^x \left[ H + H_{e_i}^z + H_{a_i} + H_{d_i}^z - \left( N_z - \frac{4\pi}{3} \right) \left( M_1^z + M_2^z \right) \right]$$

$$\frac{1}{\gamma} \frac{dM_i^z}{dt} = 0$$

donde  $i = 1, 2$ .

En el croquis siguiente indicamos la posición relativa entre las magnetizaciones y las contribuciones al campo efectivo total.

Suponemos ahora que existen soluciones oscilatorias del tipo

$$M_i^x = M_i^{x_0} e^{i\omega t}$$

$$M_i^y = M_i^{y_0} e^{i\omega t}$$

que reemplazamos en las ecuaciones diferenciales para obtener los modos normales de oscilaciones del sistema.

Finalmente nos queda una ecuación bicuadrática de la forma

$$\omega^4 - b \omega^2 + c = 0$$

donde:

$$b = a_6 a_8 + a_1 a_3 - a_4 a_5 - a_2 a_7$$

$$c = a_1 a_3 a_6 a_8 + a_2 a_3 a_5 a_8 + a_1 a_4 a_6 a_7 + a_2 a_4 a_5 a_7$$

$$a_1 = H + H_{e_1} \left( 1 + \frac{N_z^P}{\lambda} \right) + H_{a_1} + \left( D_1^z - D_1^y \right) M_1 + D_2^z M_2 + \left( N_y^P - N_z^P \right) M_1$$

$$a_2 = H_{e_2} \left( 1 + \frac{N_y^P}{\lambda} \right) - D_2^y M_1$$

$$a_3 = H + H_{e_1} \left( 1 + \frac{N_z^P}{\lambda} \right) + H_{a_1} + \left( D_1^z - D_1^x \right) M_1 - D_2^z M_2 + \left( N_x^P - N_z^P \right) M_1$$

$$a_4 = H_{e_2} \left( 1 + \frac{N_x^P}{\lambda} \right) - D_2^x M_1$$

$$a_5 = H_{e_1} \left( 1 + \frac{N_y^P}{\lambda} \right) - D_2^y M_2$$

$$a_6 = H - H_{e_2} \left( 1 + \frac{N_z^P}{\lambda} \right) - H_{a_2} - \left( D_1^z + D_1^y \right) M_2 + D_2^z M_1 + \left( N_z^P - N_y^P \right) M_2$$

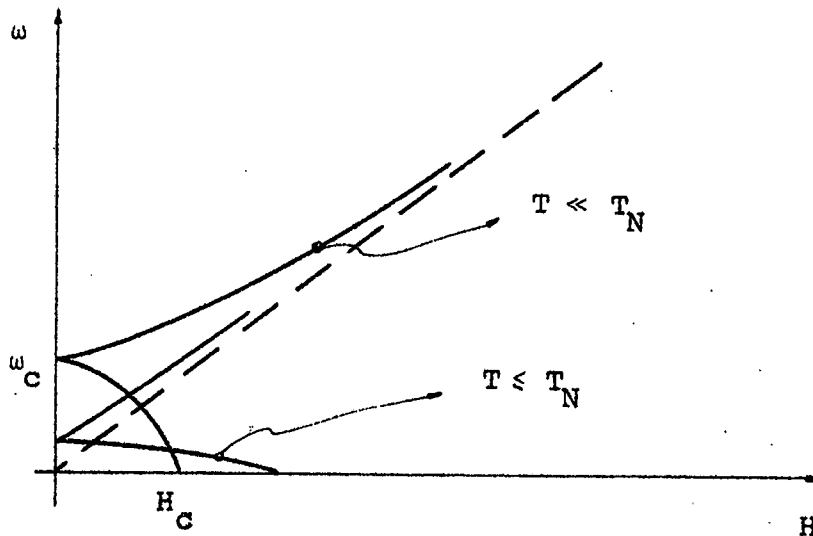
$$a_7 = H_{e_1} \left( 1 + \frac{N_y^P}{\lambda} \right) - D_2^y M_2$$

$$a_8 = H - H_{e_2} \left( 1 + \frac{N_z^P}{\lambda} \right) - H_{a_2} - \left( D_1^z - D_2^z \right) M_2 + D_2^z M_1 + \left( N_z^P - N_x^P \right) M_2$$

$$N_i^P = N_i - \frac{4\pi}{3}$$

los valores de  $H_{e_i}$ ,  $H_{a_i}$ ,  $M_i$  se han tomado en módulo.

Se puede representar en un gráfico  $\omega$ - $H$  las soluciones de esta ecuación

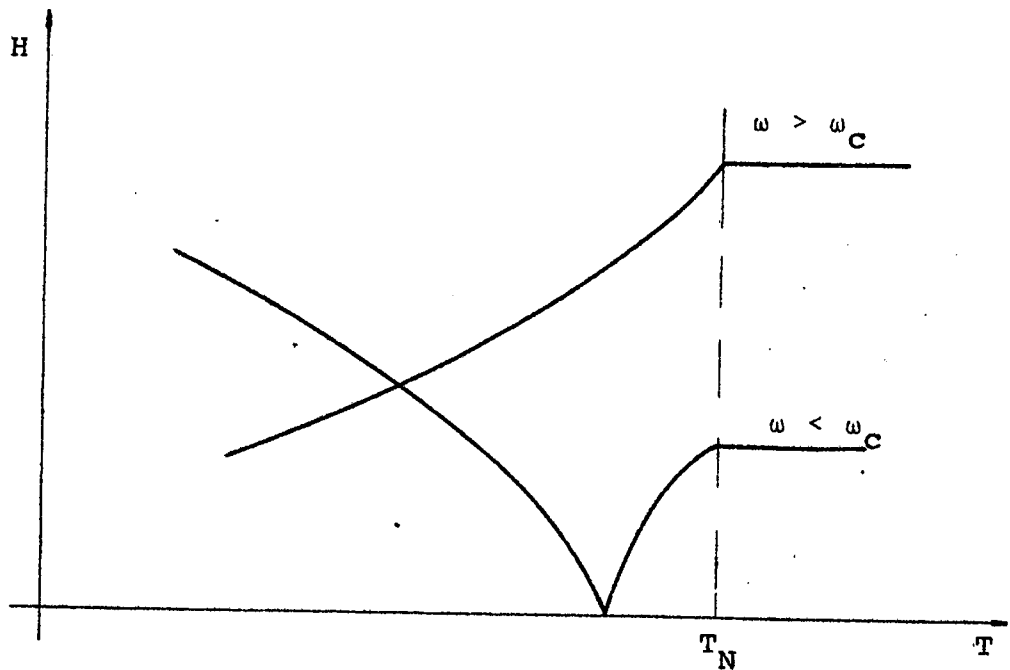


La línea punteada representa la resonancia paramagnética  $\omega = \gamma H$  y la línea llena la solución de nuestra ecuación;  $\omega$  es  $2\pi\nu$ , frecuencia angular de microondas y  $H$  es campo magnético exterior.

$\omega_c$  representa la frecuencia a la cual la resonancia se produce con campo exterior nulo y tiene el valor máximo a temperatura cero. A medida que la temperatura se incrementa  $\omega_c$  disminuye hasta hacerse cero a la temperatura de Neél. Por otro lado el campo crítico  $H_c$  tiene valores muy grandes de temperaturas cercanas a  $T_N$  y disminuye a medida que lo hace la temperatura.

Los experimentos de resonancia antiferromagnética en el rango

de las microondas se realizan a frecuencia fija. El comportamiento del campo de resonancia antiferromagnética en función de temperatura dependerá de la frecuencia de trabajo. Se distinguen dos casos; cuando  $\omega < \omega_c$  y  $\omega > \omega_c$ . En el gráfico siguiente se muestra la variación cualitativa en función de temperatura de los casos mencionados.



#### 4 - Efectos de forma y campo local:

Estos efectos aparecen en toda muestra que se encuentra magnetizada. Al resolver el problema de un cuerpo magnetizado en un campo magnético uniforme se encuentra que dentro de la muestra el campo magnético  $H$  es diferente que en el exterior. Esto es debido a que en el interior del cuerpo la magnetización es diferente de cero por lo tanto aparece una diferencia entre la inducción magnética y el campo magnético  $H$ . El campo  $H$  en el interior del cuerpo depende de su forma y se encuentra que (25):

$$H_{int}^i = H_{ext}^i - N^i M^i$$

donde  $N^i$  son los factores que dependen de la forma del cuerpo y  $M^i$  es la magnetización en la dirección  $i$ , esto es válido para elipsoides, donde la magnetización es uniforme en todo el volumen. Se encuentra que  $\sum_i N^i = 4\pi$ . Para el caso particular de la esfera  $N^i = \frac{4\pi}{3}$  para todo  $i$ .

Este campo  $H_{int}$  es un campo definido en forma macroscópica, es decir es el campo promedio en un volumen mayor que la celda unidad. Se toma como aceptable un volumen con un diámetro de aproximadamente 10 distancias interatómicas ó 10 parámetros de red. Estos valores dependen del caso en que se trate ya que si existen interfases de materiales magnéticos el problema es más complicado.

El campo en el sitio de un átomo es en general diferente a este valor de  $H_{int}$  y varía punto a punto dentro de la celda

unidad. El campo en el sitio ocupado por los iones es el campo local y lo calculamos como la suma de todos los campos originados por cargas magnéticas externas e internas al cuerpo

$$H_{\text{Local}} = H_{\text{ext}} + H_{\text{c.int}}$$

El campo producido por dipolos internos lo calculamos como: (26)

$$H_d \approx \sum_{\mu} \frac{3(\bar{n} \cdot \bar{\mu})\bar{n} - \bar{\mu}}{r^3}$$

dónde  $\bar{\mu}$  es el valor del momento dipolar

$\bar{n}$  versor de posición

$r$  distancia del dipolo al sitio considerado

Si los momentos magnéticos son todos idénticos y paralelos y forman un arreglo de simetría cúbica las tres direcciones  $x, y, z$  son equivalentes por lo tanto  $H_d = 0$ . Entonces el campo local en un sistema cúbico es igual al campo exterior cuando la forma exterior del cuerpo es una esfera.

La sumatoria de  $H_d$  después de 10 parámetros de red comienza a converger y a partir de allí se puede reemplazar la sumatoria por dos integrales. Es decir se puede considerar una pequeña esfera centrada en el ión y de un radio aproximado a 10 distancias interatómicas; entonces sumar término a término cada dipolo dentro de esta pequeña esfera (llamada esfera de Lorentz) y considerar el efecto de los demás dipolos como

cargas magnéticas repartidas en la superficie de la esfera de Lorentz y la superficie del cuerpo considerado. De manera que nos quedaría:

$$H_{\text{Local}} = H_{\text{ext}} + H_d + H_{\text{esf.Lorentz}} + H_{\text{carg.superficiales}}$$

El campo producido por las cargas magnéticas en la superficie de Lorentz vale:

$$\bar{H}_{\text{Lorentz}} = \frac{4\pi}{3} \bar{M}$$

y el producido por las cargas en la superficie del cuerpo (campo demagnetizante):

$$\bar{H}_{\text{carg.sup.}} = - \tilde{N} \cdot \bar{M}$$

$$\tilde{N} = \text{tensor de demagnetización}$$

por lo tanto el campo local lo podemos escribir como:

$$\bar{H}_{\text{local}} = \bar{H}_{\text{ext}} + \frac{4\pi}{3} \bar{M} - \tilde{N} \bar{M} + \bar{H}_d$$

donde  $\bar{H}_d$  es la contribución de los dipolos dentro de la esfera de Lorentz. Esta contribución se puede sumar término a término, y puede ser escrita como: (27)

$$\bar{H}_d = \tilde{D} \cdot \bar{M}$$

donde  $\bar{M}$  es la magnetización debida a los otros iones y  $\tilde{D}$  es un tensor que refleja la simetría del sitio considerado. Se puede demostrar que la traza de este tensor debe ser nula y para sistema axiales, tales como trigonales, tetragonales y

hexagonales donde se ha elegido el eje z como el eje axial, se encuentra la relación

$$D_{xx} = D_{yy} = -\frac{D_{zz}}{2}$$

suponiendo que el origen de nuestro sistema de coordenadas se encuentra en el sitio del ión de interés.

Este tratamiento ha sido realizado para el caso ferromagnético. Al considerar el caso antiferromagnético debemos tener en cuenta que hay definidas, para temperaturas menores que  $T_N$ , dos subredes magnéticas, por lo tanto, el campo dipolar lo escribimos como:

$$\vec{H}_d = \vec{D}_1 \cdot \vec{M}_1 + \vec{D}_2 \cdot \vec{M}_2$$

Es de notar que en general  $H_d$  no tiene la dirección de ninguna de las dos magnetizaciones. Conocidos los tensores  $\vec{D}_1$  y  $\vec{D}_2$  se puede calcular la dirección de  $\vec{H}_d$  dadas las de  $\vec{M}_1$  y  $\vec{M}_2$ .

En el caso axial ferromagnético teniendo en cuenta las relaciones dadas anteriormente para las componentes diagonales del tensor D se encuentra que si la magnetización se aparta un ángulo  $\theta$  del eje fácil el campo dipolar  $H_d$  se aparta un ángulo  $\alpha$  dado por:

$$\text{tg } \alpha = -\frac{1}{2} \text{tg } \theta$$

En el caso antiferromagnético el campo total es la suma vectorial de las contribuciones de las redes  $\vec{M}_1$  y  $\vec{M}_2$ . Hemos realizado, para nuestro compuesto la sumas dipolares y se ha encontrado para el valor de los tensores, suponiendo que la

dirección z es la de fácil magnetización:

$$D_1^z = \begin{pmatrix} -0,079 & 0 & 0 \\ 0 & -0,079 & 0 \\ 0 & 0 & 0,158 \end{pmatrix}$$

$$D_2^z = \begin{pmatrix} 1,794 & 0 & 0 \\ 0 & 1,794 & 0 \\ 0 & 0 & -3,589 \end{pmatrix}$$

Esta sumas dipolares se realizaron para los parámetros de red anteriormente dados y hasta esferas de coordinación de 120 Å de radio. Esta dimensión hacía que la suma incluyera algo más de 6000 esferas de coordinación. En el apéndice B se muestra en forma más explícita como fue realizado el cálculo de los tensores.

### 5 - Magnetización de cada subred:

Como hemos indicado se han realizado mediciones de la magnetización total en función de campo magnético a (3) 0,5K. Se conoce además la susceptibilidad medida con campo exterior paralelo y perpendicular al eje de magnetización espontánea en función de temperatura entre 0,5 y 4 K.

En las ecuaciones de movimiento necesitamos conocer el valor de la magnetización de cada subred en función de temperatura y campo magnético exterior. Como no conocemos esta función supondremos que la magnetización de cada red está dada por:

$$M_i(T, H) = M_i^0(T) \pm \frac{1}{2} \chi_{//}(T) H$$

donde  $M_i^0$  es la magnetización espontánea con  $H = 0$

$\chi_{//}$  susceptibilidad paralela

H campo magnético exterior.

Los valores de  $\chi_{//}$  los obtenemos de medida de Cashion et al. (33) y los valores de  $M_i^0(T)$  los calculamos a partir de la susceptibilidad paralela según el método de Hornreich y Shtrikman (28). Se ha mostrado a través de mediciones de susceptibilidad magnetoeléctrica que este método para obtener la magnetización reproduce en forma satisfactoria las mediciones de susceptibilidad magnetoeléctrica (26). En pocas palabras el método consiste en utilizar expresiones para la magnetización de cada subred y la susceptibilidad paralela. Estas expresiones

dependen de la función de Brillouin, de su derivada respecto al argumento, la temperatura, un parámetro a determinar y constantes conocidas: (30) (31).

$$M = \frac{1}{2} N g \mu_B S B_S(x) \quad (1)$$

$$\chi_{//} = \frac{(N g^2 \mu_B^2 S^2 / kT) B'_S(x)}{1 + (A + \Gamma) (N g^2 \mu_B^2 S^2 / 2kT) B'_S(x)} + 2 N \mu_B^2 \delta \quad (2)$$

donde  $N$ : es el número de iones magnéticos por unidad de volumen.

$g$ : factor giromagnético

$\mu_B$ : magneton de Bohr

$k$ : constante de Boltzmann

$T$ : temperatura absoluta

$B_S(x)$ : función de Brillouin

$$B'_S(x) = \frac{\partial B_S(x)}{\partial x}$$

$A + \Gamma$ : constante a determinar.

El segundo término en la expresión de  $\chi_{//}$  representa la susceptibilidad independiente de temperatura de Van-Vleck y en nuestro caso es despreciable.

En la temperatura de Neel la derivada de la función de Brillouin vale

$$\left. \frac{\partial B_S(x)}{\partial x} \right|_{x=0} = \frac{S+1}{3S}$$

valor determinado completamente. Tomando luego la temperatura de Neel aquella con la cual  $\chi_{//}$  es máxima y con este valor de  $\chi_{//}$  determinamos el parámetro  $(A+\Gamma)$  de la ecuación (2).

A partir de allí para cada temperatura  $T$ , tomamos el valor de  $\chi_{//}$  y determinamos  $B'_S(x)$ , luego conocido  $x$  obtenemos  $M$  a partir de ecuación (1).

Este sencillo procedimiento tiene la ventaja de obtener la magnetización a partir de medidas directas sin necesidad de dar un modelo para los campos efectivos interiores.

## 6 - Campo efectivo de anisotropía de campo cristalino

Seguiremos aquí el tratamiento dado por Nagamiya et al (32) para parametrizar la energía de anisotropía en un antiferromagneto. Este esquema lo utilizamos en el tratamiento de las ecuaciones de movimiento.

Nagamiya et al (32) escriben fenomenológicamente la energía de anisotropía para un antiferro axial como:

$$E_a = - \frac{1}{2} K \left( \gamma_1^2 + \gamma_2^2 \right)$$

de acuerdo con la simetría del sistema y donde  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  son los cosenos directores de la magnetización de cada red respecto del eje fácil c.

Una de las suposiciones hechas al escribir esta forma es la de conservar ángulos pequeños y de ésta forma se desprecian contribuciones de orden superior. De no ser así no sería inmediato despreciar la parte de energía correspondiente al plano perpendicular al eje fácil.

La forma de introducir un campo efectivo de anisotropía es suponer que el torque producido sobre la magnetización de cada red debido al cambio de energía es igual al torque producido por un campo efectivo  $H_a$  que actúa sobre cada magnetización

$$T = \frac{\partial E_a}{\partial \theta} = \frac{\partial}{\partial \theta} \left( - \frac{1}{2} K \cos^2 \theta \right) = \frac{1}{2} K 2 \cos \theta \sin \theta$$

$$= \bar{M} \times \bar{H}_a = |M| |H_a| \sin \theta$$

como  $E_a$  no depende de otros cosenos directores queda una sola componente para  $\bar{H}_a = H_a^z$  y  $H_a^x = H_a^y = 0$

y

$$H_a^z = \frac{K}{M} \cos \theta$$

Usaremos esta forma para incluir el efecto de campo cristalino sobre el ión magnético, pues, el término más importante de campo cristalino, como vimos en la primer parte es del tipo

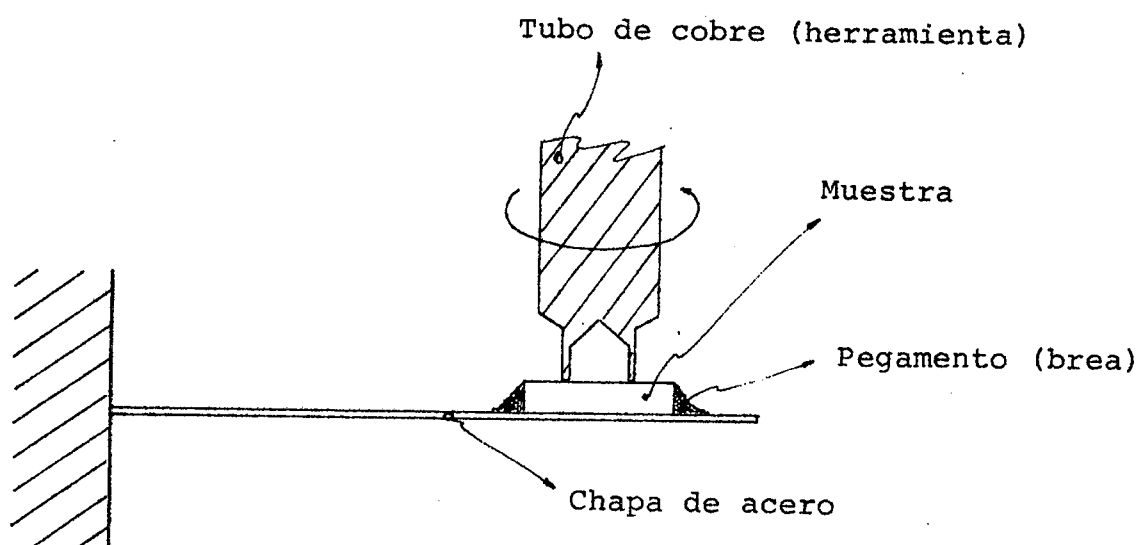
$$E_a = \langle i | B_2^0 \hat{O}_2^0 | i \rangle$$

que tiene la misma dependencia angular que la función propuesta por Nagamiya et al. para la energía de anisotropía.

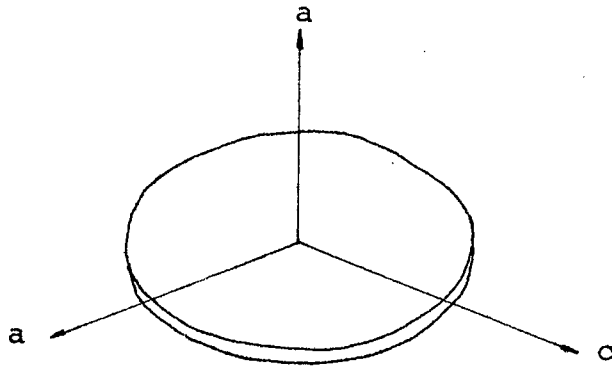
## 7 - Preparación de muestras:

Se prepararon muestras con forma de disco, esfera y cilindro a partir de monocristales crecidos por el método de fundente sólido(33). Estos cristales crecen en forma de paralelepípedos de aproximadamente 1x1x5 mm, donde las caras son perpendiculares a las direcciones a y el largo paralelo a la dirección c(34). Los discos se prepararon haciendo girar un tubo de cobre de 1,4 mm de diámetro interior y pared de aproximadamente 0,2 mm sobre el monocristal. Como abrasivo se usó una mezcla de carborundum y agua con tamaños de grano 220 y F1.

La muestra se montó sobre una chapa de acero que ejercía una presión constante entre el disco y la herramienta de corte. La velocidad de la herramienta de cobre fue del orden de 60 r.p.m. . Abajo se muestra un croquis del sistema

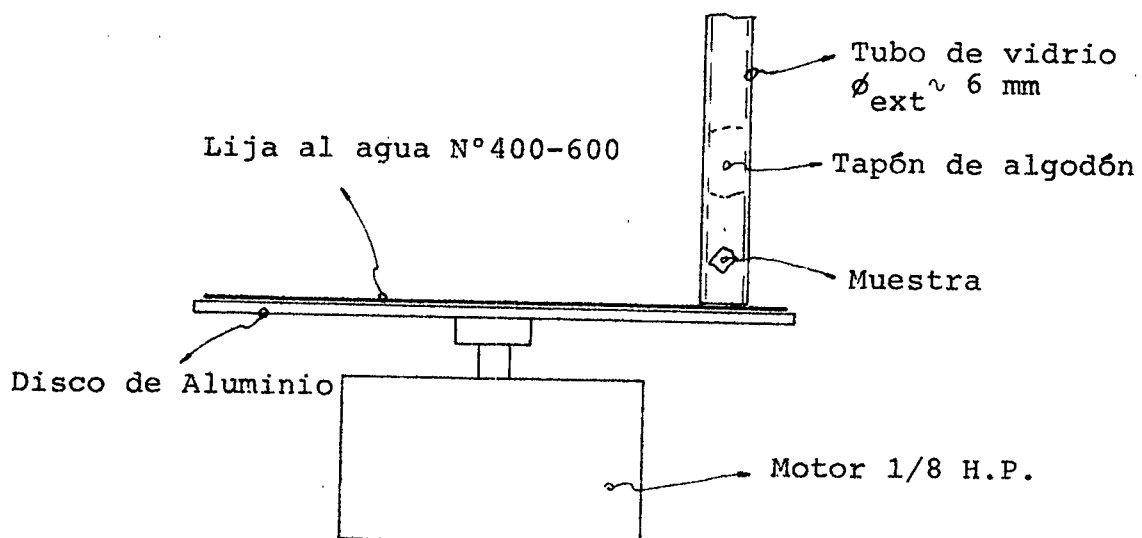


Los discos se cortaron de manera que el plano c-a coincidiera con la superficie del disco.



Al cortar la herramienta se desprenden discos de diferente espesor. Se eligió, por supuesto, el más adecuado para nuestro propósito, es decir el que tuviera mayor relación diámetro-espesor. La medición de las dimensiones de las muestras fueron realizadas con una lupa binocular que permitía apreciar 0,01 mm.

La muestra esférica se fabricó en dos pasos. Primero se pulió un cubo cuya arista era aproximadamente el diámetro de la esfera que se quería obtener. Luego se colocó el cubo en un sistema como indica el croquis:



Al girar el disco, el cubo salta y cae en una posición al azar, de esa manera se pulía la esfera. La forma final de la muestra colocada dependía de la forma inicial. Así, si se colocaba un trozo cualquiera de muestra se obtenía más o menos un elipsoide con sus tres diámetros principales diferentes. Aprovechando ésto, al colocar paralelepípedos se obtenían elipsoides más perfectos.

El tiempo de pulido para las esferas podía ser 24 hs. o más, dependiendo de la terminación de la superficie.

Se preparó también una muestra con forma de cilindro. El procedimiento que se usó fue algo diferente: en primer lugar se pulió un paralelepípedo, luego se lo transformó en otro paralelepípedo de manera que su sección fuera aproximadamente un octógono y finalmente colocándolo sobre una lija al agua N°500 apoyada en una base plana se lo hacía rodar presionándolo suavemente con un dedo.

A continuación se detallan las medidas aproximadas de las muestras preparadas:

	Disco	Esfera	Cilindro
diámetro (mm)	1,3 $\pm$ 0,03	0,8	0,70 $\pm$ 0,02
espesor (mm)	0,18 $\pm$ 0,02		
largo (mm)			2,64 $\pm$ 0,01

En la fig. 8 se muestra una fotografía de la muestra con forma de esfera.

#### 8 - Equipo experimental:

Para efectuar las medidas de resonancia se utilizaron dos espectrómetros superheterodinos en las frecuencias de 9,4 GHz (BX) y 34,8 GHz (BQ).

El espectrómetro superheterodino de banda X era un comercial Varian con el que se usó una cavidad de gran volumen.

Las primeras medidas en un espectrómetro convencional de RPE indicaron que debido a la gran absorción de la muestras ( $\chi = 10^{-2}$ ) se producirían efectos no lineales en la respuesta del equipo. Por lo tanto se buscaron las condiciones necesarias para un funcionamiento normal del espectrómetro, es decir, la muestra produce una perturbación en la absorción de la cavidad y su respuesta es lineal. Para ello era necesario reducir el factor de llenado de la cavidad. Esto se podrá hacer reduciendo el tamaño de la muestra o aumentando el tamaño de la cavidad. En un primer momento se eligió otra alternativa que fue introducir la muestra en zonas de la cavidad donde el campo de microondas se incrementaba paulativamente.

Esto producía el efecto de que la muestra actúa como una perturbación pero no se reproducían satisfactoriamente las medidas. En consecuencia se volvió a considerar las alternativas anteriores y se decidió aumentar el tamaño de la cavidad. Se usaron cavidades rectangulares que oscilaban en el modo  $TE_{01n}$  donde n era aproximadamente 40 en BX y 90 en BQ.

Es espectrómetro de BQ fue armado en este laboratorio y

un esquema del mismo se muestra en la fig. 9.

El campo magnético accesible era de 0-15 KG y estaba provisto por un imán Varian de 12" con 2" de entre-hierro.

En banda X se midió la frecuencia con un contador Hewlett Packard. En banda Q se calibró una cavidad de referencia midiendo la frecuencia con un mezclador de banda X y banda Q y tomando armónicas de 4°orden. Finalmente se tabularon los puntos experimentales interpolando para otras frecuencias. De acuerdo al factor de mérito (Q) de la cavidad de referencia el error cometido en la lectura era del orden de 5 MHz o menor.

Para cambiar la temperatura de la muestra se usaron dos sistemas según la temperatura deseada fuera menor o mayor que 4,1 K. En el primer caso se colocó la muestra en contacto térmico a través de gas helio con un baño de He<sup>4</sup> líquido y se controló la presión de vapor mediante una bomba mecánica y una válvula reguladora de presión. En el segundo caso se colocó la muestra en contacto térmico a través de una resistencia térmica con un baño de He<sup>4</sup> líquido a presión atmosférica. Mediante un calefactor se podrá variar la temperatura de la muestra (35).

La medición de temperatura se realizó en el primer caso a través de la presión de vapor del He<sup>4</sup>. La estabilidad en presión era mejor que 1 mm Hg en 5 minutos, lo que equivale a un error en temperatura del orden 0.01 K en el rango de 1.5 K a 2 K. Un esquema del crióstato se muestra en la fig. 10.

En el segundo caso (4K-15 K) la medición de temperatura se realizó con una resistencia de carbón Allen-Bradley calibrada de 40 Ohms nominal y 0,5 Watts de potencia admisible.

## 9 - Orientación de las muestras

Esta tarea se realizó mediante el uso de las variaciones angulares en banda X y banda Q.

En el caso del disco, por la forma que fue cortada esta muestra, se conocía que la cara era un plano c-a(34). Se colocó la muestra en forma horizontal nivelando el espectrómetro con un nivel de burbujas (error  $\leq 0.5^\circ$ ) y se realizó una variación angular del campo magnético aplicado en 35,3 GHz y 1,47 K. En la fig. 11 se muestran los resultados obtenidos. Comparando con muestras con forma de paralelepípedo donde se conocía la dirección "c" y de acuerdo con D.M.S. Bagguley y J. Owen(17) se determinó que el mínimo de campo magnético correspondería a la dirección c. Posteriormente y con el objeto de caracterizar una variación angular, se ajustaron los valores de campos magnéticos medidos con la función:

$$H = A \cos^2 \theta + B \cos^4 \theta + C$$

donde H : campo magnético aplicado

$\theta$  : ángulo entre campo magnético y el eje c

A :  $-(66 \pm 3) 10^2$  Gauss

B :  $(35 \pm 3) 10^2$  Gauss

C :  $5160 \pm 50$  Gauss

y la dispersión media de cada valor de campo magnético fue de 75 Gauss.

Como se ve de la variación angular un error en  $10^\circ$  (10 gauss) no es importante en cuanto a la determinación del campo central

de la resonancia antiferromagnética cuando el campo magnético se aplica paralelo al eje fácil  $c$ . La precisión en la determinación del ángulo era menor que  $1^\circ$ .

La orientación de la esfera requirió mas trabajo.

En primer lugar se montó una muestra con forma de astilla en una cavidad de banda X y donde estaba bien determinado el eje  $c$ . Se realizó un experimento en 9,67 GHz y 1,37K rotando el campo magnético aplicado. Los resultados se muestran en la fig. 12. Se puede observar que la variación angular es muy pronunciada ya que a  $\pm 40^\circ$  de la dirección  $c$ , correspondiente al mínimo de campo magnético, la resonancia se produce en campos magnético superiores a 15 KG.

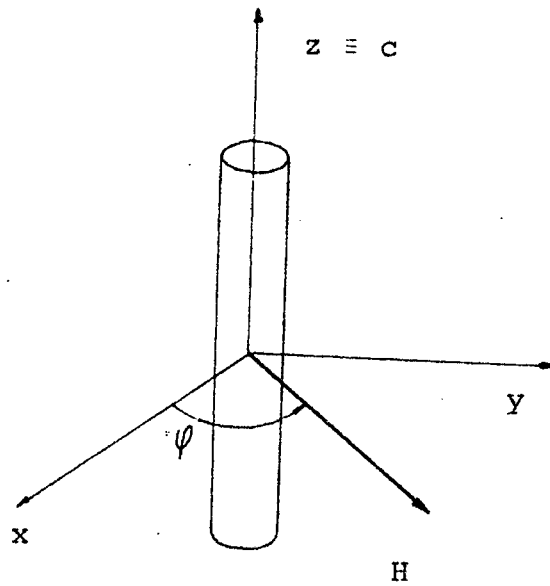
En este caso  $10^\circ$  fuera de la dirección  $c$  producen un error del orden de 170 Gauss, comparable a los errores en la determinación del máximo de la absorción. El sistema usado permitía corregir direcciones dentro de  $1^\circ$  de error.

Posteriormente se montó la muestra esférica en una cavidad de banda X que permitía rotaciones según dos ejes perpendiculares. Se rotaron ambos ejes hasta encontrar el mínimo absoluto para el campo magnético en la dirección paralela al eje fácil.

De esta forma se logró tener el eje  $c$  contenido en un plano paralelo al de rotación de campo magnético. Se transportó la muestra al espectrómetro de banda Q de manera de reconocer este plano. Allí se la orientó con el mismo procedimiento usado en el disco.

En banda Q se realizó una variación angular de campo magné-

tico sobre una muestra cilíndrica cuyo eje coincidía con la dirección  $c$ . El plano de rotación de campo magnético era perpendicular a esta dirección. El experimento se realizó a 1,4 K y se encontró que la resonancia antiferromagnética en este plano era isotrópica dentro de los errores experimentales



10 - Mediciones realizadas en RPE y RAFM.

10 - 1 Mediciones en la zona paramagnética:

Las medidas se realizaron en la banda de 35 GHz entre 2,5 y 15 K. En la banda de 9,5 GHz no se observó resonancia paramagnética a 4,1 K y hasta temperaturas del orden de 2,2 K donde comenzaba a aparecer la resonancia antiferromagnética, sin embargo se pudo observar la resonancia paramagnética en temperaturas de aire líquido (80K) y ambiente.

El espectro de resonancia paramagnética presenta una línea ancha centrada en aproximadamente  $g = 2$ . El experimento se realizó para la muestra esférica y con el campo magnético exterior paralelo a las dos direcciones principales. En 15K el ancho de la línea correspondiente a la dirección "c" es de 3000 Gauss llegando suavemente hasta 4600 Gauss en 2,5K.

La diferencia de los anchos de línea en las dos direcciones principales es de aproximadamente 400 Gauss.

Esta diferencia se mantiene en función de temperatura siendo la línea más ancha la correspondiente a la dirección c. Se trató de ajustar la forma de línea y una lorentziana fue la función que mejor representó el espectro:

$$A_o = \frac{A}{1+B(H-H_o)^2} + C$$

donde :

$A_o$  : absorción

A, B y C constantes a determinar

H campo magnético exterior

$H_0$  campo central de resonancia

De las medidas realizadas se determinó, en función de la temperatura, el valor de un factor giromagnético efectivo dado por:

$$g_{ef} = \frac{h\nu}{\mu_B H}$$

donde

- $\nu$  : frecuencia de microondas
- $H$  : campo magnético exterior correspondiente al máximo de absorción.
- $\mu_B$  : magnetón de Bohr.

Los resultados obtenidos se muestran en la fig. 13.

Es interesante hacer notar que debido al hecho que la temperatura de Neel es baja, los campos internos son relativamente bajos, lo que se ve reflejado en el diagrama de fases magnética. Este diagrama, para el caso en que el campo magnético se aplica paralelo a la dirección de fácil magnetización muestra que no hay estado ordenado más allá de 10 KG entre las temperaturas de 1,4 K a 2,5 K. El factor giromagnético aproximado del  $Gd^{3+}$  es 2.0 lo que para 35 GHz da un campo de resonancia de aproximadamente 12.5 KG.

Esto hace que se pueda observar simultáneamente la resonancia antiferromagnética y paramagnética hasta 1,4 K. En la fig. 14 se muestra un espectro característico de la zona paramagnética.

## 10 - 2 . Mediciones en la zona antiferromagnética

En la zona ordenada se realizaron mediciones en las frecuencias de 9,4 GHz y 35 GHz. Se usaron muestras con forma de disco y esfera.

El comportamiento del espectro de resonancia magnética es diferente en ambas frecuencias.

En banda X y con el equipo superheterodino usado no fue posible observar la resonancia a 4. K. Sin embargo a temperaturas menores (2,2K) comenzaba a crecer una resonancia con un ancho de  $2,7 \pm 0,5$  KG que disminuía paulativamente a medida que bajaba la temperatura llegando hasta  $0,9 \pm 0,1$  KG en 1,4K. Estos datos corresponden a la muestra esférica pero no había diferencia notable fuera del error con los anchos de línea para la muestra con forma de disco. En la fig. 15 mostramos la dependencia de los campos centrales de resonancia con la temperatura y forma de muestra.

En banda Q el espectro tiene otras características y posee más información. A 4K se observa una resonancia ancha (4,6 KG) en  $g \sim 2$ , luego a medida que baja la temperatura también lo hace, muy poco porcentualmente, el campo magnético central y a partir de 2,2 K comienza a aparecer una absorción a campos menores que el correspondiente a la línea paramagnética. El primer cambio es una diferencia de pendiente en la absorción que se corre hacia campos más altos a medida que baja la temperatura. En forma paralela el máximo de la nueva absorción se corre hacia campos menores disminuyendo pau-

lativamente su ancho.

En esta frecuencia se notó una diferencia fuera del error entre los campos de resonancia para la esfera y el disco. En la fig. 16 se encuentran los campos magnéticos correspondientes al centro de la absorción antiferromagnética en función de la temperatura y en la fig. 17 se indican los campos correspondientes a los cambios de derivada en la absorción en función de temperatura.

En la fig. 18 mostramos algunos datos del ancho de línea de la resonancia antiferromagnética para ambas muestras y en las dos frecuencias.

Los errores en la medición de campo magnético están dados por errores en la calibración del campo magnético más la determinación del máximo de la absorción. Al primer punto contribuyen varios factores y el total ha sido estimado en 70 Gauss. El segundo punto depende de temperatura y ha sido estimada su variación entre 100 Gauss y 600 Gauss.

En las fig. 19.a y 19.b. se muestran espectros característicos de BX y BQ en los límites del rango de temperatura medido.

### 11 - Obtención de constante de anisotropía K

Supondremos que las ecuaciones de movimiento antes vistas nos dan los campos de resonancia central de la resonancia antiferromagnética y supondremos que el campo central de resonancia se encuentra en el máximo de absorción de microondas.

La ecuación de movimiento que encontramos en el apartado 3 dependía de los siguientes parámetros:

$$\omega^2 = f(g, \lambda, K, M_1, M_2, \overset{\circ}{N}, \overset{\circ}{D}, H)$$

El tensor de campo dipolar  $\overset{\circ}{D}$  ha sido calculado y en el apéndice B se indica el procedimiento seguido.

El tensor de demagnetización o de forma  $\overset{\circ}{N}$  se encuentra de tablas dadas por J.A. Osborn (25) para elipsoides de revolución. En la muestra con forma de disco hemos supuesto que el diámetro y espesor del disco corresponden a los diámetros mayor y menor de un elipsoide equivalente.

Recordemos que en nuestro caso es H paralelo a la dirección c y supondremos que el módulo de las magnetización  $M_1$  y  $M_2$  son iguales a su componente z. Tomamos la dependencia en campo magnético y temperatura del módulo de las magnetizaciones como la dada en el apartado 5, o sea:

$$M_1(T, H) = M^0(T) + \frac{1}{2} \chi_{//}(T) H$$

$$M_2(T, H) = M^0(T) - \frac{1}{2} \chi_{//}(T) H$$

Esta aproximación es usada por Nagamiya et al. (32) y es válida cuando el campo magnético exterior es pequeños comparado con la suma de los campos efectivos interiores.

La constante de intercambio  $\lambda$  la obtenemos de las medidas de  $\chi_{\perp}$  efectuadas por Cashion et al. (3) a través de la ecuación para la susceptibilidad perpendicular deducida usando los modelos para el intercambio y campo efectivo de anisotropía para el campo cristalino dados anteriormente más agregando explícitamente el campo dipolar.

$$\chi_{\perp} = \frac{1}{\lambda + \frac{K}{2 M^0^2} + \frac{1}{2} (D_1^Z - D_2^Z - D_1^X - D_2^X)}$$

su desarrollo se encuentra en el apéndice C. Esta ecuación coincide con la dada por Nagamiya et al. (32) cuando  $\tilde{D} \equiv 0$  y K es la constante de anisotropía total del sistema.

De esta manera nos queda  $\lambda$  como función de K, pero ésta dependencia no es fuerte ya que como se comprobará luego, en el denominador de  $\chi_{\perp}$  el término de mayor importancia es  $\lambda$ , los dos restantes contribuyen en un 20 % aproximadamente del valor de  $\lambda$ .

El valor de g, factor giromagnético, lo tomamos igual a 2,04, valor medido entre 15K y 300 K; que está de acuerdo al estimado a partir de las mediciones de magnetización de saturación de Cashion et al. (3).

Luego tenemos un sistema de dos ecuaciones (susceptibilidad perpendicular y ecuaciones de movimiento) con dos incog-

nitias  $\lambda$  y  $K$  que resolvemos en forma iterativa hasta tener una convergencia satisfactoria de los valores de  $\lambda$  y  $K$ .

Los resultados obtenidos se encuentran en la fig. 20, donde se ha dibujado  $K$  y  $\lambda$  en función de temperatura. Las barras de error dadas corresponden a las variaciones de  $K$  cuando se cambia el valor de  $H$  en el error asignado. En esta figura aparece una clara diferencia en los valores de  $K$  cuando se cambia la frecuencia de micro-ondas. En 35 GHz aparece a temperaturas mayores de 1,9 K una dispersión notable. Esto puede deberse a que el máximo no es una buena medida del campo central de resonancia. En esta zona de temperaturas la línea es una mezcla de una colá antiferromagnética más una paramagnética debido a los estados permitidos según el diagrama de fases. A partir del momento en que el centro de la línea antiferromagnética se encuentre dentro de la zona antiferro el máximo de la absorción observada se acercaría al valor que se quiere medir. Esto depende de la relación de intensidades y forma de las líneas antiferromagnética y paramagnética.

12 - Obtención de la constante de campo cristalino a partir de la constante de anisotropía K.

Se ha tratado de calcular (36) a partir de primeros principios las constantes de anisotropía. En general donde más trabajo se ha dedicado es a los sistemas axiales por ser los más simples. Los tratamientos fueron aplicados a sistemas donde la energía de anisotropía podía considerarse pequeña frente al intercambio.

En estos casos se realizan cálculos perturbativos de la energía y se identificaban las constantes de anisotropía por la dependencia angular.

J. Kanamori y H. Minatono (22) estudiaron el caso de simetría axial y con energías de anisotropía comparables o mayores que la energía de intercambio.

Suponen que la energía de anisotropía de un sistema axial varía con la orientación relativa de las magnetizaciones de cada red y el eje fácil c, donde

$$F_a = K_1 \text{sen}^2 \theta + K_2 \text{sen}^4 \theta + \dots$$

y  $\theta$  es el ángulo entre la magnetización y el eje fácil.

Igualan, luego, el torque que se obtiene de la energía escrita en forma fenomenológica con el que se encuentra escribiendo la ecuación de equilibrio microscópico:

$$h \left\langle \frac{\partial}{\partial t} \left[ \sum_i \hat{S}_i \right] \right\rangle_{an} = \left( \frac{1}{i} \right) \left\langle \left[ \sum_i \hat{S}_i, \hat{\mathcal{H}} \right] \right\rangle_{av} + \left( \frac{1}{i} \right) \left\langle \left[ \sum_i \hat{S}_i, \hat{\mathcal{H}}_f \right] \right\rangle_{av}$$

donde  $\mathcal{H}$  es el Hamiltoniano de intercambio más anisotropía,  $\mathcal{H}_f$  es el Hamiltoniano Zeeman y  $\langle \rangle_{av}$  significa el promedio termodinámico en los estados de  $\mathcal{H} + \mathcal{H}_f$ , y  $[ ]$  es el conmutador

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{inter} - D \sum_i \hat{S}_{iz}^2$$

$$\mathcal{H}_f = g \mu_B H \cdot \sum_i \hat{S}_i$$

En el caso de la aproximación de campo molecular para el intercambio la expresión para la constante de anisotropía para cualquier temperatura entre 0 y  $T_N$  dada en (37) es:

$$\Gamma = \frac{\sum_{m=S}^{-S} \left[ \frac{(S-m)(S+m+1)(2m+1)}{(E_m - E_{m+1})} + \frac{(S+m)(S-m+1)(2m-1)}{(E_m - E_{m-1})} \right] e^{-\frac{E_m}{kT}}}{\sum \left[ \frac{(S-m)(S+m+1)}{(E_m + E_{m+1})} + \frac{(S+m)(S-m+1)}{(E_m - E_{m-1})} \right] e^{-\frac{E_m}{kT}}}$$

$$\frac{K_1}{N} = \frac{D}{2} \frac{\sum_{m=S}^{-S} [3m^2 - S(S+1)] e^{-\frac{E_m}{kT}}}{\sum_{m=S}^{-S} e^{-\frac{E_m}{kT}}} + \frac{D^2}{4} \frac{\sum \left[ \frac{(S-m)(S+m+1)(2m+1 - \frac{\Gamma}{D})(2m+1)}{(E_m - E_{m+1})} + \frac{(S+m)(S-m+1)(2m-1 - \frac{\Gamma}{D})(2m-1)}{(E_m - E_{m-1})} \right] e^{-\frac{E_m}{kT}}}{\sum e^{-\frac{E_m}{kT}}}$$

donde:

$$E_m = -g \mu_B H_{ex} m - Dm^2$$

$$g \mu_B H_{ex} = J \langle S_\xi \rangle_{av}$$

$\langle S_\xi \rangle_{av}$ : es el promedio termodinámico de  $\hat{S}_\xi$  y  $J$  es una constante que debe ser determinada a partir de la temperatura de Neel

$$\frac{k T_N}{J} = \frac{\sum_{m=-s}^s m^2 e^{\frac{D \cdot m^2}{k T_N}}}{\sum_{m=-s}^s e^{\frac{D \cdot m^2}{k T_N}}}$$

Relacionamos ahora la constante de anisotropía  $K_1$  de J.

Kanamori con la usada en las ecuaciones de movimiento  $K$ , ya que los dos modelos fenomenológicos de anisotropía no usan la misma función para desarrollar la dependencia angular de la energía.

Para ello igualamos los torques producidos por la energía de anisotropía escrita en sus dos formas:

$$F_a = K_1 \sin^2 \theta ; \frac{\partial F_a}{\partial \theta} = 2 K_1 \sin \theta \cos \theta$$

$$E_a = -\frac{1}{2} K \cos \theta ; \frac{\partial E_a}{\partial \theta} = K \cos \theta \sin \theta$$

$$\therefore K = 2 K_1$$

Luego, suponiendo que la variación con temperatura de la

constante de anisotropía está dada con la teoría de J. Kassamori y H. Minatono obtenemos el valor del parámetro microscópico  $D$ , que hemos supuesto describe el término más importante de campo cristalino, ajustando los valores de la constante de anisotropía  $K$  en función de temperatura en las dos frecuencias medidas. Los resultados obtenidos son

$$D_{9,6 \text{ GHz}} = \frac{115 \pm 10}{\text{---}} 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$D_{34,8 \text{ GHz}} = \frac{\text{---}}{220 \pm 20} 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

## DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Comparando los resultados obtenidos para el parámetro de campo cristalino  $b_2^0$  en el sistema diluido y el concentrado el acuerdo es razonable teniendo en cuenta que al pasar de una estructura a otra hay pequeños cambios en los parámetros de red que modifican los valores de  $b_2^0$ . El cambio en el parámetro de campo cristalino estimado de acuerdo con la ecuación  $\frac{\Delta b_2^0}{b_2^0} = - (n+1) \frac{\Delta r}{r}$ , cuando pasamos del sistema diluido al concentrado y debido al cambio de parámetro de red es del orden de  $-20 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . Esta modificación del valor de  $b_2^0$  hace que se acentúe algo más la diferencia con los resultados obtenidos a través de la teoría de J. Kanamori y H. Minatono y resonancia antiferromagnética.

La dependencia en temperatura de  $b_2^0$  medida difiere de la dada por la teoría de J. Kanamori y H. Minatono. La diferencia es más notable en banda Q (34,8 GHz) que en banda X (9,4 GHz). En la fig. 20 se muestra el ajuste realizado en ambas frecuencias.

Un resultado interesante es la dependencia en frecuencia de las constantes de anisotropía de campo cristalino e intercambio. El efecto es más notable en la constante de anisotropía K.

Era de esperar que este resultado fuera único ya que se quiere parametrizar estas interacciones (campo cristalino e intercambio) con números que sean independientes del experimento realizado. En la fig. 20 donde mostramos la dependencia de K y  $\lambda$  con temperatura, los errores indicados corresponden a

los provenientes de campo magnético. Errores provenientes de los valores de las magnetizaciones son pequeños y una diferencia del 2% en el factor giromagnético  $g$  es comparable a los errores de campo magnético para banda Q en la zona de bajas temperaturas (1,5K)

La suma de todos estos errores no llegan a cubrir la diferencia entre los valores de  $K$  para la misma temperatura y ambas frecuencias. Esta diferencia podrá tener su origen en la omisión de algún término en los campos efectivos o en algún efecto de relajación que harían que el máximo de la absorción no sería una buena medida del campo central de resonancia.

En el modelo fenomenológico para el campo cristalino hemos considerado solamente el término de segundo orden, que es el más importante en el cambio de energía producido por el campo cristalino.

Los términos de orden superior restantes modifican la energía, cuando el campo magnético es aplicado paralelo a la dirección fácil en menos del 1% de lo que lo hace  $b_2^0$ . En el caso que el campo magnético fuera aplicado perpendicular a la dirección  $c$ , la contribución de los términos de orden superior sería más importante, en especial la contribución de  $b_4^4$ .

La suposición de que el modelo fenomenológico de campo cristalino sólo depende de una componente  $z$ , o de ángulo  $\theta$ , está de alguna manera justificado por el hecho de que la variación angular de la resonancia antiferromagnética con

campo magnético perpendicular a la dirección fácil sea isotrópica (ver orientación de muestras) dentro de los errores experimentales.

La simetría del tensor de interacción dipolar está también de acuerdo con este hecho.

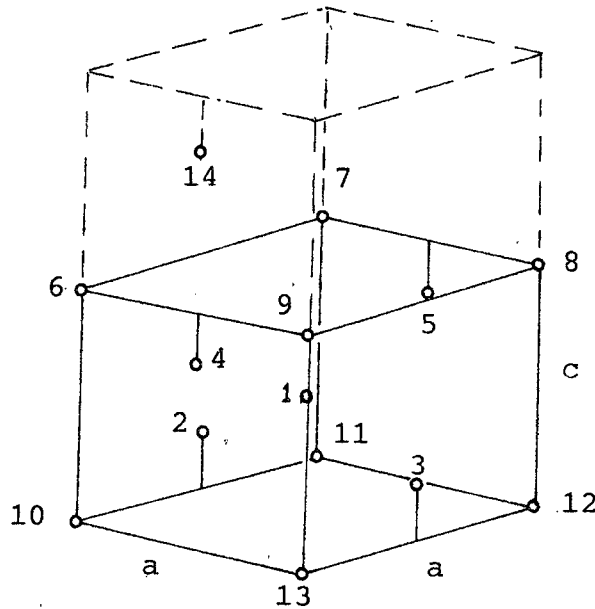
La dependencia con temperatura de los cambio de pendiente observados en los espectros de banda Q (fig.17) está en buen acuerdo cualitativo y cuantitativo con la interfase correspondiente a esa temperatura. En esta zona de temperaturas (1,5 K - 2,5 K) el espectro es la suma de dos líneas (antiferromagnética y paramagnética) con anchos e intensidades comparables y un ajuste de la forma del espectro no sería una tarea fácil de realizar.

Es posible encontrar, después de conocidos  $K$  y  $\lambda$ , a través de las ecuaciones de movimiento el valor de la frecuencia correspondiente a resonancia con campo magnético aplicado nulo. Este valor de frecuencia es proporcional al intervalo de energía que aparece en la relación de dispersión para los magnones en un antiferromagneto con vector de onda igual a cero. Estos resultados podrían ser comparados con similares encontrados a partir de experimentos de difracción de neutrones.

APENDICE A

## Distancias relativas a los vecinos

A continuación se detallan las distancias relativas a los sitios ocupados por iones  $Gd^{3+}$  en  $VO_4Gd$ , donde las dimensiones de la celda unidad son  $c = 6,350 \text{ \AA}$  y  $a = 7,211 \text{ \AA}$ .

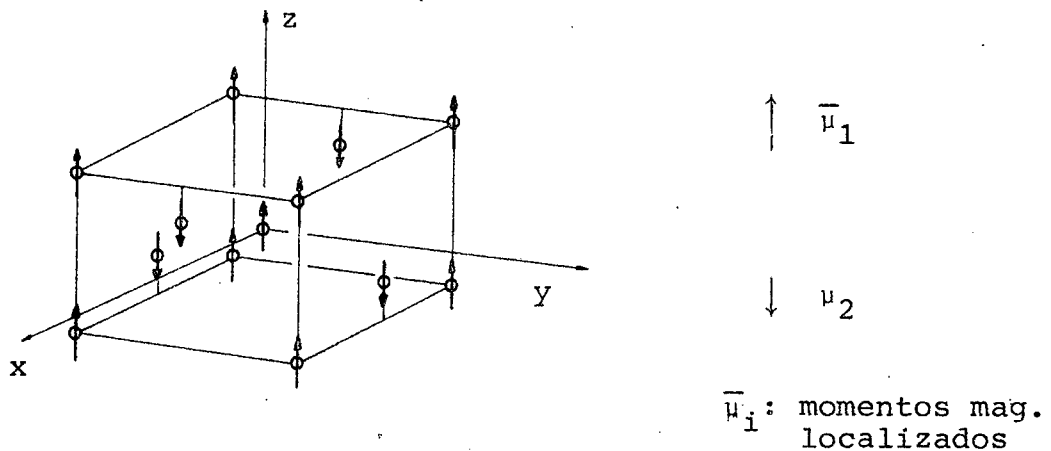


	distancia ( $\text{\AA}$ )	ejemplo	Ion tipo	Relación al 1er. vecino	Cant.
1 <sup>os</sup> vecinos	3,940	1-2	2	1	4
2	5,973	2-6	2	1,526	4
3	6,007	1-6	1	1,525	8
4	6,350	6-10	1	1,611	2
5	7,211	6-7	1	1,830	4
6	8,217	4-7	2	2,085	8
7	8,718	1-14	2	2,213	4
8	9,364	3-6	2	2,377	8
9	9,608	6-11	1	2,439	8
10	10,198	6-8	1	2,588	4

APENDICE B:

## Tensor de interacción dipolar

Se han realizado las sumas dipolares para calcular los campos magnéticos en los sitios ocupados por los iones Gd. En el croquis se muestra de que manera se han colocado los momentos magnéticos:



todos los sitios ocupados por Gd son equivalentes por lo tanto tomaremos solo las sumas sobre el sitio ocupado por el ión central. Las sumas se realizan de acuerdo a la siguiente ecuación (26):

$$\bar{H}_d = \frac{3(\bar{n} \cdot \bar{\mu})\bar{n} - \bar{\mu}}{r^3}$$

Las sumas se realizaron por capas esféricas de radio creciente hasta 120 Å donde la contribución de la capa es del orden del Gauss. Como ejemplo suponemos los momentos magnéticos situados en el plano z-x como indica el croquis de la página siguiente.

De acuerdo con H. Kronmüller y Seeger(27), para un ferromagneto se puede describir esta interacción por medio de

un tensor :

$$\bar{H}_d = \tilde{D} \cdot \bar{M}$$

donde

$\bar{H}_d$  : campo dipolar

$\bar{M}$  : magnetización del cristal

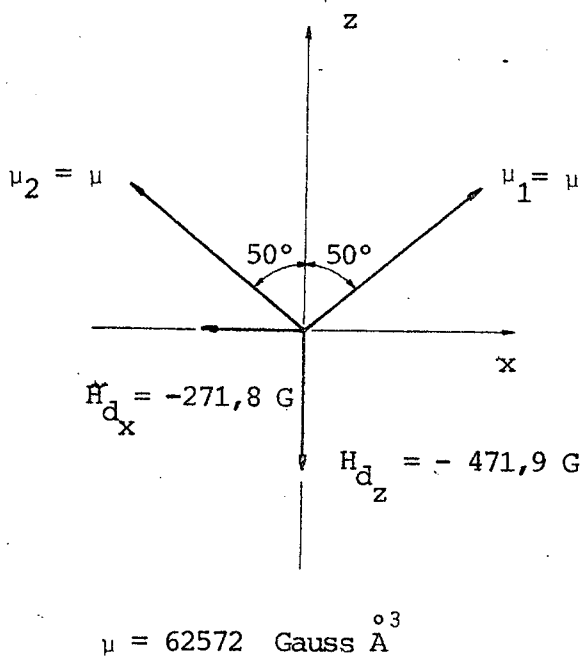
$\tilde{D}$  : tensor que refleja la simetría del sitio

Para un antiferromagneto, podemos escribir en forma similar:

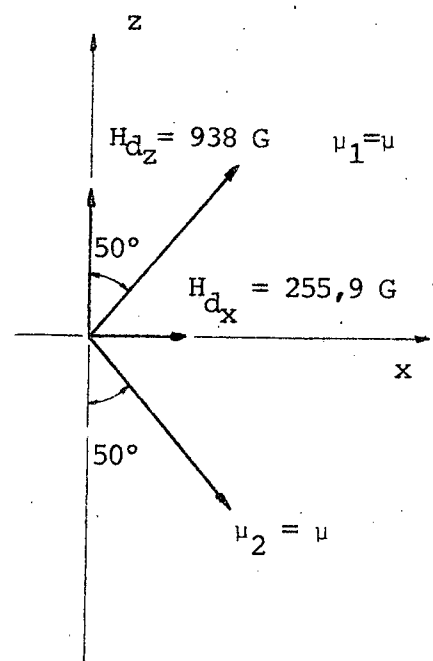
$$\bar{H}_d = \tilde{D}_1 \cdot \bar{M}_1 + \tilde{D}_2 \bar{M}_2$$

donde  $M_1$  y  $M_2$  son las magnetización de las subredes consideradas. Estos tensores, para nuestro caso particular, son diagonales y además, cumplen con la relación de traza nula:

$$\sum_i D_{ii} = 0$$



Caso 1



Caso 2

De acuerdo a los dos casos calculados obtenemos las componentes de los tensores de la siguiente manera: Las dimensiones de la celda unidad son

$$c = 6,350 \text{ \AA}$$

$$a = 7,211 \text{ \AA}$$

Lo que da para cada dipolo magnético un volumen de  $82,55 \text{ \AA}^3$ , como tenemos dos subredes debemos multiplicar por dos este volumen de manera que las magnetizaciones en los diferentes casos quedan:

$$\text{caso 1} \quad M^1 = 379 \text{ Gauss}$$

$$\text{caso 2} \quad M^2 = 389,5 \text{ Gauss}$$

Planteamos la ec. (1) y obtenemos:

caso 1 :

$$H_{d_x}^1 = \left( D_1^x - D_2^x \right) M^1 \text{ sen } 50^\circ = \left( D_1^x - D_2^x \right) M_1^x$$

$$H_{d_z}^1 = \left( D_1^z + D_2^z \right) M^1 \text{ cos } 50^\circ = \left( D_1^z + D_2^z \right) M_1^z$$

caso 2 :

$$H_{d_x}^2 = \left( D_1^z + D_2^z \right) M^2 \text{ sen } 50^\circ$$

$$H_{d_z}^2 = \left( D_1^z - D_2^z \right) M^2 \text{ cos } 50^\circ$$

de donde

$$D_1^x = -0,0787 \quad D_2^x = 1,7934$$

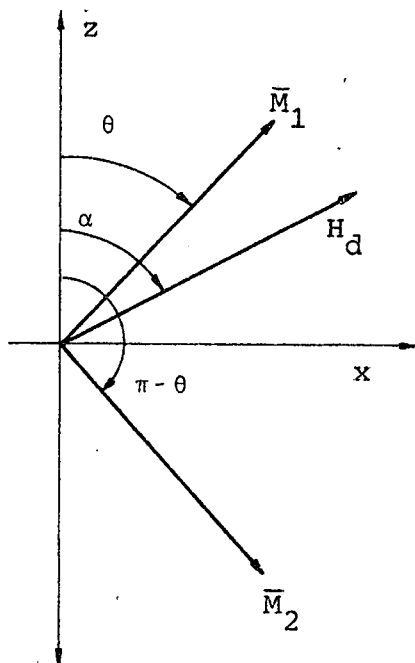
$$D_1^z = 0,1579 \quad D_2^z = -3,5887$$

de manera que los tensores quedan:

$$\tilde{D}_1 = \begin{pmatrix} -0,079 & 0 & 0 \\ 0 & -0,079 & 0 \\ 0 & 0 & 0,158 \end{pmatrix}; \quad \tilde{D}_2 = \begin{pmatrix} 1,794 & 0 & 0 \\ 0 & 1,794 & 0 \\ 0 & 0 & -3,589 \end{pmatrix}$$

que, dentro de 1:1000 cumplen con la ecuación de traza nula.

Podemos derivar una expresión para el ángulo de desviación del campo dipolar  $H_d$  respecto al eje cuando las magnetizaciones se mueven en forma simétrica (tal es el caso cuando se aplica campo magnético perpendicular al eje fácil).



$$\bar{H}_d = \begin{pmatrix} D_1^x & 0 \\ & D_1^y \\ 0 & D_1^z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \text{sen } \theta \\ 0 \\ \text{cos } \theta \end{pmatrix} (M_1) +$$

$$\begin{pmatrix} D_2^x & 0 \\ & D_2^y \\ 0 & D_2^z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \text{sen } \theta \\ 0 \\ -\text{cos } \theta \end{pmatrix} (M_2)$$

$$\bar{H}_d = \begin{pmatrix} D_1^x \text{sen } \theta |M_1| + D_2^x \text{sen } \theta |M_2| \\ 0 \\ D_1^z \text{cos } \theta |M_1| - D_2^z \text{cos } \theta |M_2| \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \text{sen } \alpha \\ 0 \\ \text{cos } \alpha \end{pmatrix} H_d$$

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{D_1^x |M_1| + D_2^x |M_2|}{D_1^z |M_1| - D_2^z |M_2|} \operatorname{tg} \theta$$

si ambas magnetizaciones son iguales en módulo queda:

$$\operatorname{tg} \alpha = \left( \frac{D_1^x + D_2^x}{D_1^z - D_2^z} \right) \operatorname{tg} \theta$$

y aplicando la propiedad de traza nula se convierte en:

$$\operatorname{tg} \alpha = - \frac{1}{2} \left( \frac{D_1^z + D_2^z}{D_1^z - D_2^z} \right) \operatorname{tg} \theta$$

para un ferromagneto ( $\tilde{D}_2 \equiv 0$ ) esta relación está siempre determinada y vale

$$\operatorname{tg} \alpha = - \frac{1}{2} \operatorname{tg} \theta$$

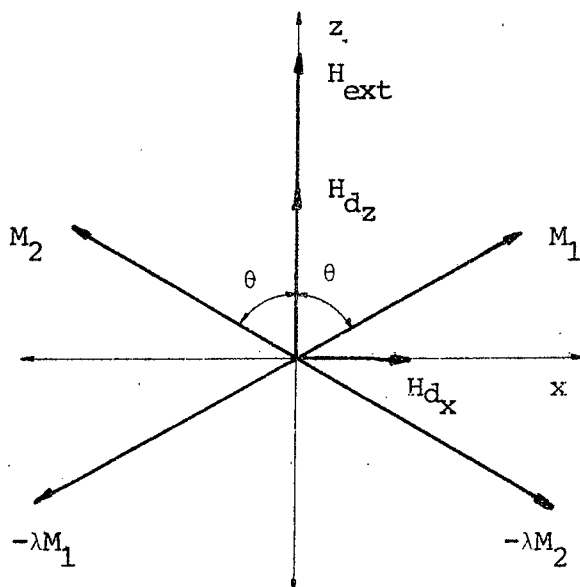
APENDICE C

Campos críticos  $H_{c_2}$  y  $H_{c_3}$  y susceptibilidades magnéticas.

En lo que sigue explicitamos la sugerencia hecha por Magnum y Thornton(18) que por ser los campos dipolares comparables al campo efectivo cristalino es necesario considerarlos como contribuciones separadas al considerar al equilibrio del sistema para obtener los campos críticos  $H_{c_2}$  y  $H_{c_3}$ . Usaremos también los resultados del apéndice B para caracterizar el campo dipolar.

Primer caso:  $H_{ext} // C$  : en este caso el sistema se encuentra en estado de spin-flop por aplicación de un campo magnético exterior paralelo a la dirección de fácil magnetización  $c$  y al incrementar  $H_{ext}$  el sistema pasa a otro estado (paramagnético saturado) cuando  $H_{ext} = H_{c_2}$ .

En el croquis siguiente se muestra la orientación relativa entre los diferentes campos



$\bar{H}_a$  : anisotropía de campo cristalino

$$H_a : \frac{K}{M} \cos \theta$$

$H_d$  : anisotropía de campo dipolar

$$H_{dz} : D_1^{zz} M_1^z + D_2^{zz} M_2^z$$

$$H_{dz} : (D_1^{zz} + D_2^{zz}) M \cos \theta$$

$$M_1^z : M \cos \theta ; M_2^z = M \cos \theta$$

$$H_{dx} : D_1^{xx} M_1^x + D_2^{xx} M_2^x$$

$$H_{dx} : (D_1^{xx} - D_2^{xx}) M \sin \theta$$

$$M_1^x : M \sin \theta ; M_2^x = - M \sin \theta$$

Para que el sistema se encuentre en equilibrio la suma de los componentes perpendiculares a la magnetización  $M_1$  ó  $M_2$  de los campos magnéticos debe ser cero, por lo tanto:

(Se supone que  $|M|$  no es función de  $H$ )

$$H_{dx} \cos \theta - \left[ \frac{K}{M} \cos \theta + H_{ext} + H_{dz} \right] \sin \theta + \lambda M_2 \sin 2\theta = 0$$

$$\left( D_1^{xx} - D_2^{xx} \right) M \sin \theta \cos \theta + 2\lambda \sin \theta M \cos \theta = \left[ \frac{K}{M} \cos \theta + \left( D_1^{zz} + D_2^{zz} \right) M \cos \theta + H_{ext} \right] \sin \theta$$

$$\left( 2\lambda M + \left( D_1^{xx} - D_2^{xx} \right) M \right) \cos \theta = \left[ \frac{K}{M} + \left( D_1^{zz} + D_2^{zz} \right) M \right] \cos \theta + H_{ext}$$

$$\cos \theta = \frac{H_{ext}}{2\lambda M - \frac{K}{M} + \left( D_1^{xx} - D_2^{xx} \right) M - \left( D_1^{zz} + D_2^{zz} \right) M}$$

para  $\theta = 0^\circ$        $\cos \theta = 1$        $H_{ext} = H_{c_2}$

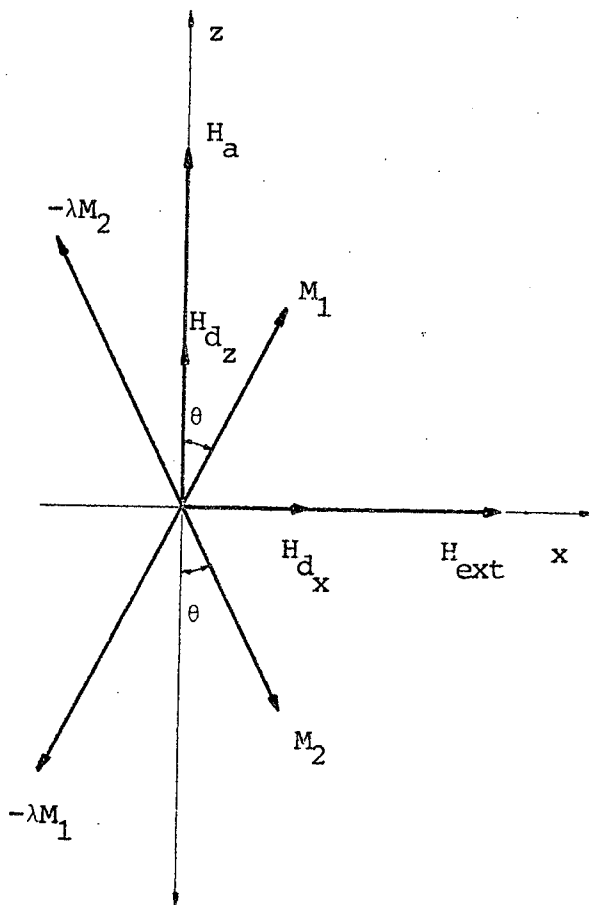
$$H_{c_2} = 2\lambda M - \frac{K}{M} + \left( D_1^{xx} - D_2^{xx} \right) M - \left( D_1^{zz} + D_2^{zz} \right) M$$

La susceptibilidad, en el estado de spin-flop vale

$$\chi_{\perp}^{s-f} = \frac{\Delta M}{H_{ext}} = \frac{2M \cos \theta}{H_{ext}} = \frac{2M}{H_{c_2}}$$

$$\chi_{\perp}^{s-f} = \frac{1}{\lambda - \frac{K}{2M^2} + \frac{1}{2} \left( D_1^{xx} - D_2^{xx} - D_1^{zz} - D_2^{zz} \right)}$$

Segundo caso  $H_{\text{ext}} \perp c$ : aquí el sistema se encuentra ordenado con las magnetizaciones orientadas según la dirección  $c$ . Se aplica un campo exterior  $H_{\text{ext}}$  perpendicular a  $c$  y las magnetizaciones giran un ángulo  $\theta$ . Cuando  $\theta = 90^\circ$  el sistema se encuentra en el estado llamado paramagnético saturado y el campo exterior ha llegado al valor  $H_{C3}$ .



$H_a$  = anisotropía de campo cristalino.

$$H_a = \frac{K}{M} \cos \theta$$

$H_d$  = anisotropía de campo bipolar

$$H_{d_z} = D_1^{zz} M_1^z + D_2^{zz} M_2^z$$

$$M_1^z = M \cos \theta \quad M_2^z = -M \cos \theta$$

$$H_{d_z} = (D_1^{zz} - D_2^{zz}) M \cos \theta$$

$$H_{d_x} = D_1^{xx} M_1^x + D_2^{xx} M_2^x$$

$$H_{d_x} = (D_1^{xx} + D_2^{xx}) M \sin \theta$$

$$M_1^x = M \sin \theta \quad M_2^x = M \sin \theta$$

En este tratamiento se supone que  $|M|$  no es función de  $H$ .

En el equilibrio la suma de las componentes perpendiculares a

$M_1$  ó  $M_2$  debe ser cero:

$$H_{\text{ext}} \cos \theta + H_{d_x} \cos \theta - \left[ \frac{K}{M} \cos \theta + H_{d_z} \right] \sin \theta - \lambda M \sin 2\theta = 0$$

$$\left[ H_{\text{ext}} + (D_1^{\text{xx}} + D_2^{\text{xx}}) M \sin \theta \right] = \left[ \frac{K}{M} + (D_1^{\text{zz}} - D_2^{\text{zz}}) M \right] \sin \theta + 2\lambda M \sin \theta$$

$$H_{\text{ext}} = \left[ 2\lambda M + \frac{K}{M} + (D_1^{\text{zz}} - D_2^{\text{zz}}) M - (D_1^{\text{xx}} + D_2^{\text{xx}}) M \right] \sin \theta$$

luego el campo crítico  $H_{c_3}$  vale:

$$H_{c_3} = 2\lambda M + \frac{K}{M} + (D_1^{\text{zz}} - D_2^{\text{zz}}) M - (D_1^{\text{xx}} + D_2^{\text{xx}}) M$$

La susceptibilidad magnética en el estado antiferromagnético con  $H_{\text{ext}}$  perpendicular a  $c$  vale:

$$\chi_{\perp}^{\text{af}} = \frac{\Delta M}{H_{\text{ext}}} = \frac{2M \sin \theta}{H_{\text{ext}}} = \frac{2M}{H_{c_3}} =$$

$$\chi_{\perp}^{\text{af}} = \frac{1}{\lambda + \frac{K}{2M^2} + \frac{1}{2} (D_1^{\text{zz}} - D_2^{\text{zz}} - D_1^{\text{xx}} - D_2^{\text{xx}})}$$

FIGURAS

- Fig. 1 Estructura cristalina tipo Zirconio
- Fig. 2 Niveles de energía  $Gd^{3+}:YVO_4$  en función de campo magnético aplicado H.
- Fig. 3 Espectrómetro superheterodino banda X.
- Fig. 4 Cavidad banda X con soporte para rotación según un eje horizontal de la muestra.
- Fig. 5 Variación angular resonancia electrónica paramagnética de  $Gd^{3+}:YVO_4$  en el plano c-a.  
 $\nu = 9,48$  GHz.
- Fig. 6 Dependencia en temperatura de  $b_2^0$  y  $b_4^4$
- Fig. 7 Dependencia en temperatura de  $b_4^0$  y  $b_6^0$ .
- Fig. 8 Muestra esférica  $VO_4Gd$ .
- Fig. 9 Espectrómetro superheterodino banda Q.
- Fig.10 Sistema de bajas temperaturas.
- Fig. 11 Variación angular resonancia antiferromagnética en el plano c-a. Muestra con forma de disco  $\nu = 35,3$  GHz  
 $T = 1,5$  K.
- Fig.12 Variación angular resonancia antiferromagnética en el plano c-a.  $\nu = 9,67$  GHz,  $T = 1,37$ K, muestra con forma de astilla.

- Fig. 13 Factor giromagnética  $g$  en función de temperatura. Muestra esférica,  $\nu = 34,7$  GHz.
- Fig. 14 Espectro característico en la zona paramagnética.
- Fig. 15 Resonancia antiferromagnética en función de temperatura en banda X. La línea de rayas corresponde al diagrama de fases con  $H//c$ .
- Fig. 16 Resonancia antiferromagnética en función de temperatura en banda Q. La línea de rayas corresponde al diagrama de fases con  $H//c$ .
- Fig. 17 Campos magnéticos  $h$  correspondientes al cambio de derivada observado en la absorción en función de temperatura, en banda Q. y para muestras con forma de disco y esfera.
- Fig. 18 Anchos de línea antiferromagnética observados en banda X y banda Q.
- Fig. 19a. Espectros característicos de resonancia antiferromagnética en banda X.
- Fig. 19b. Espectros característicos de resonancia antiferromagnética en banda Q.
- Fig. 20 Constante de anisotropía ( $K$ ) e intercambio ( $\lambda$ ) en función de temperatura. Los valores en 0,5 K corresponden a estimaciones hechas a partir de resultados de Magnum y Thornton (18).

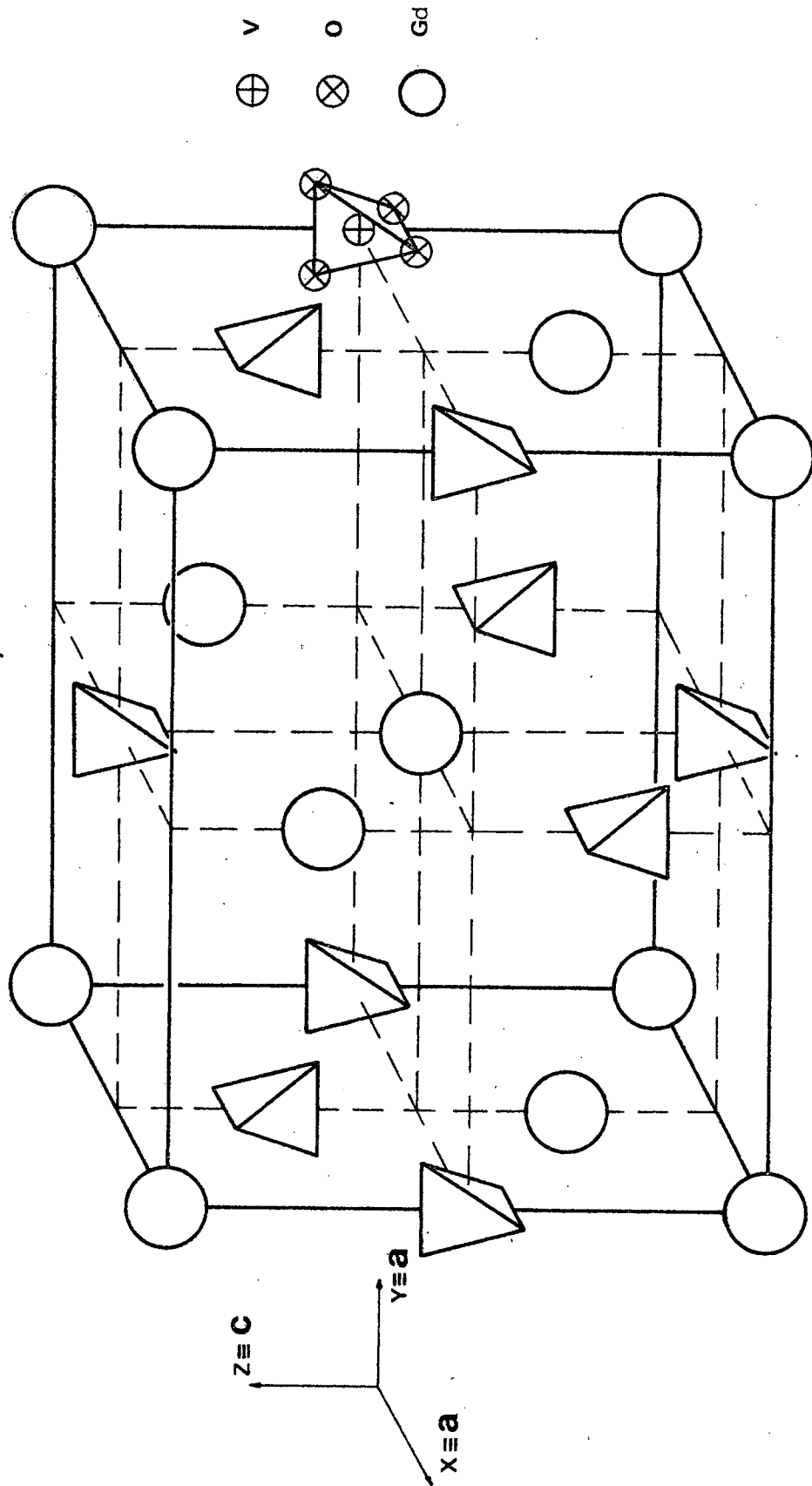


Figura 1

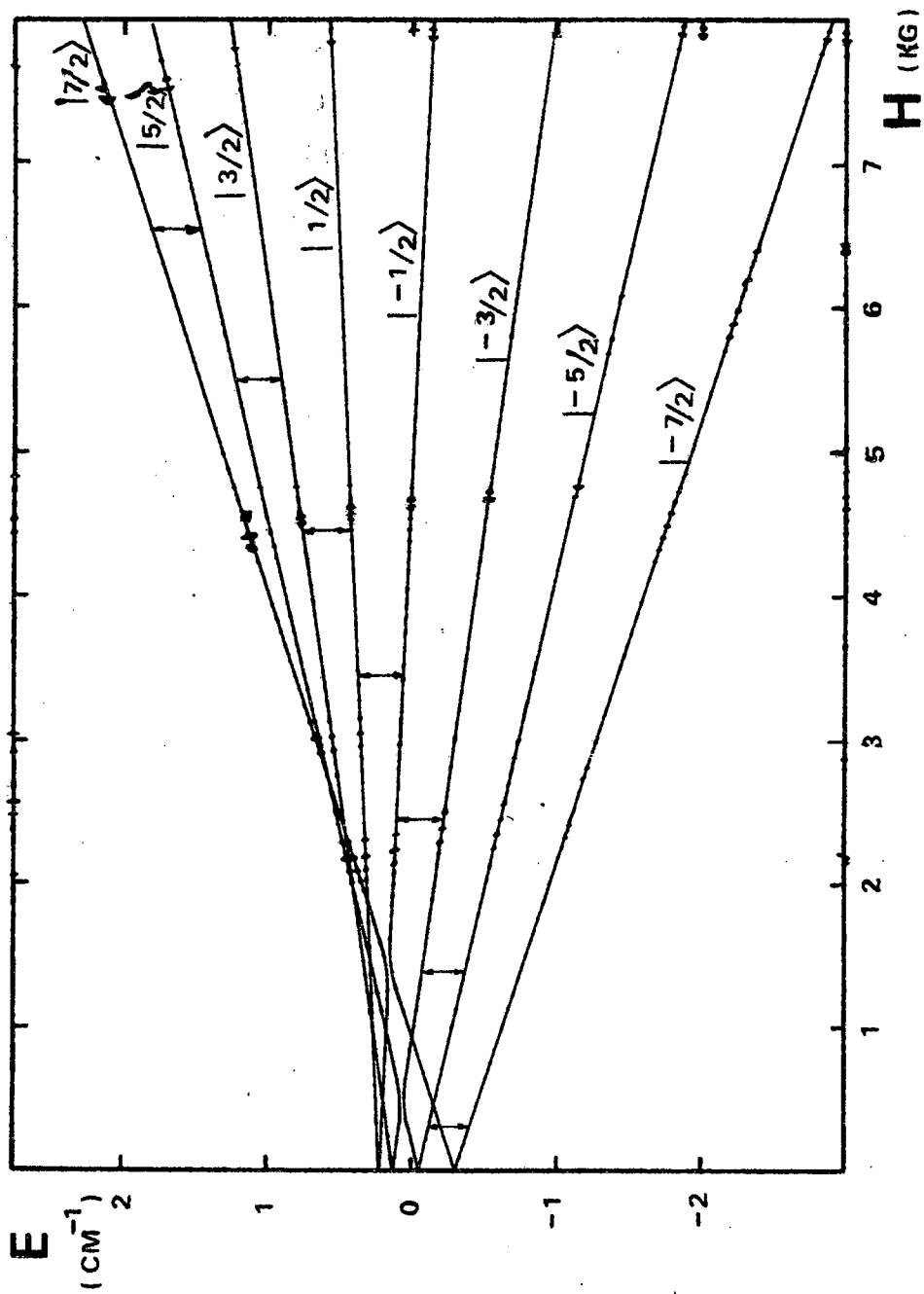


Figura 2

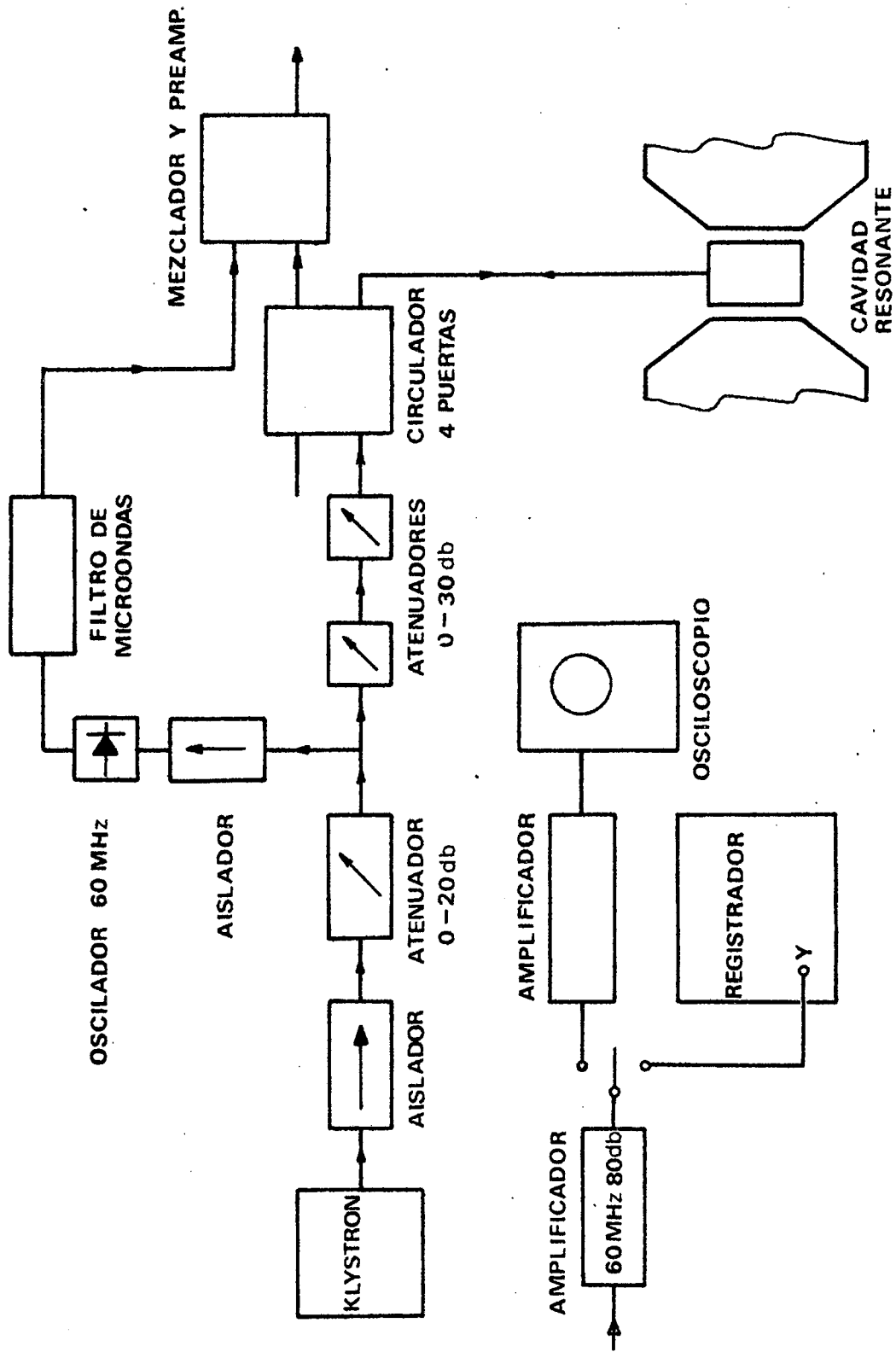


Figura 3

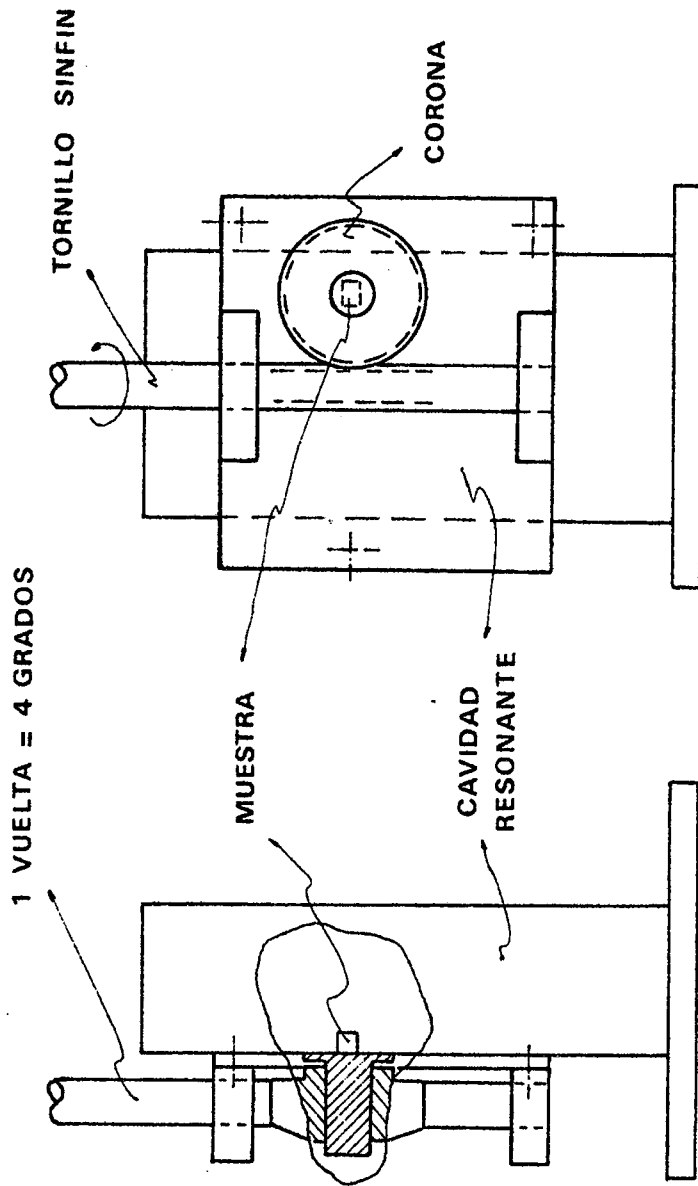


Figura 4

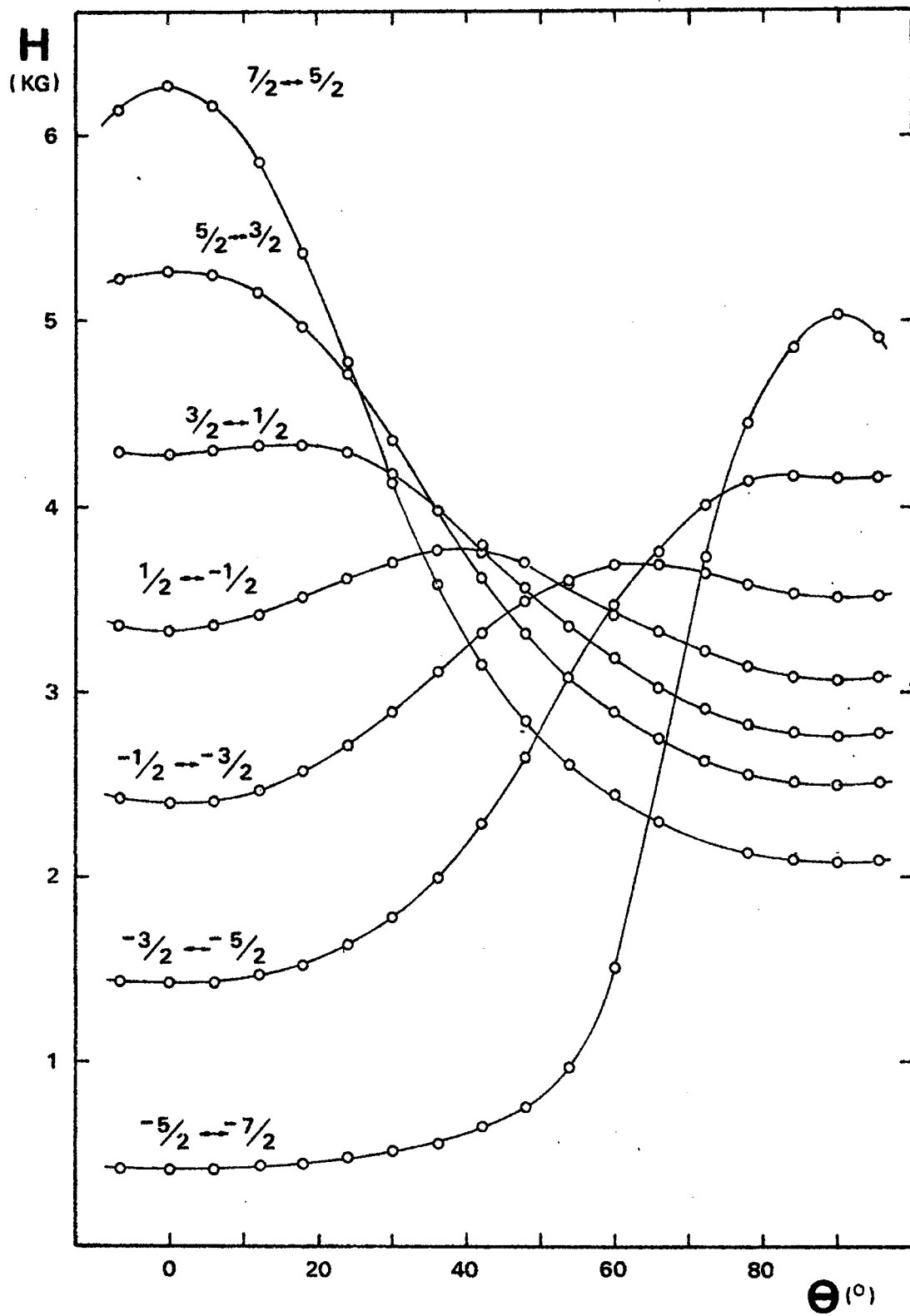


Figura 5

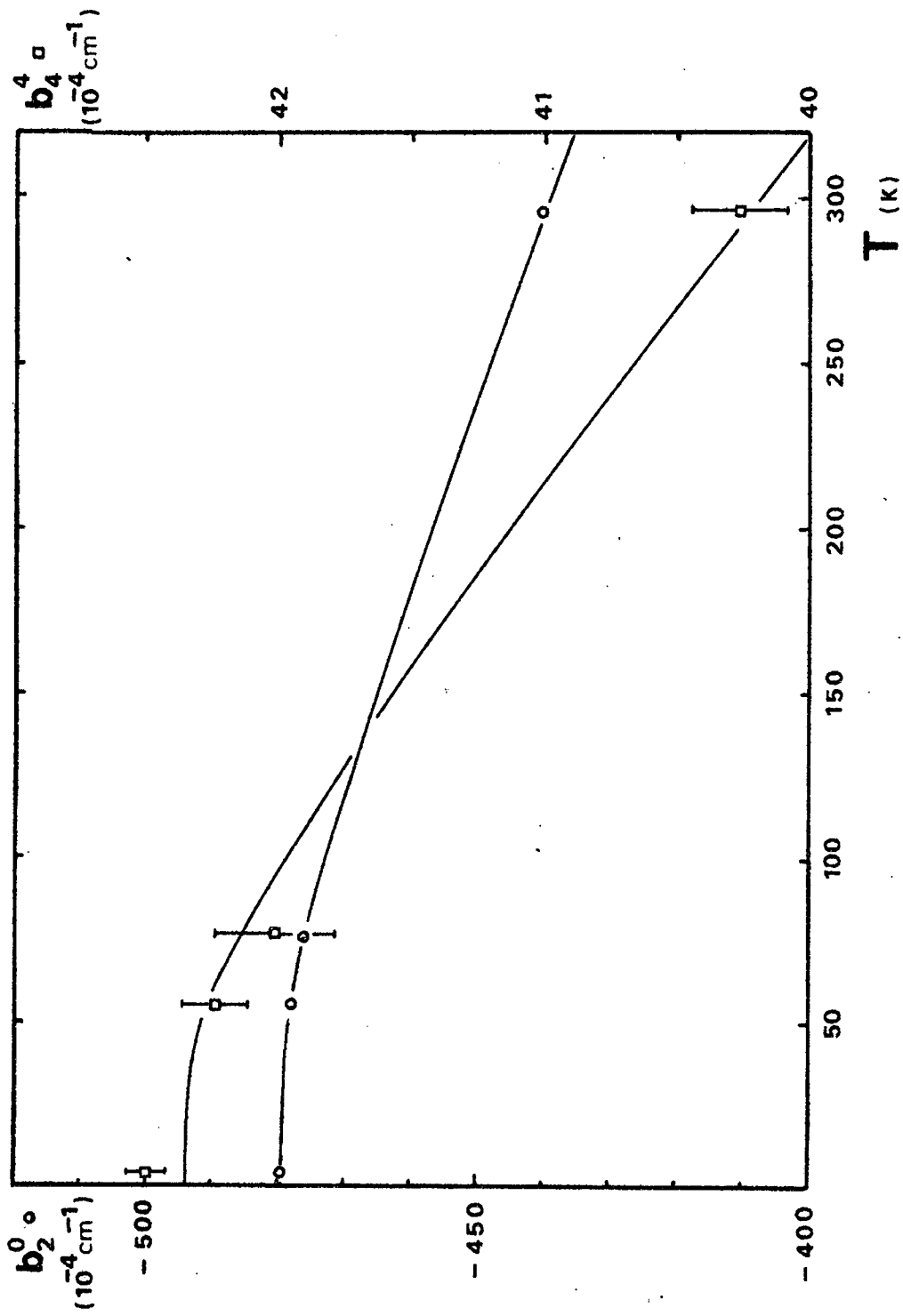


Figure 6

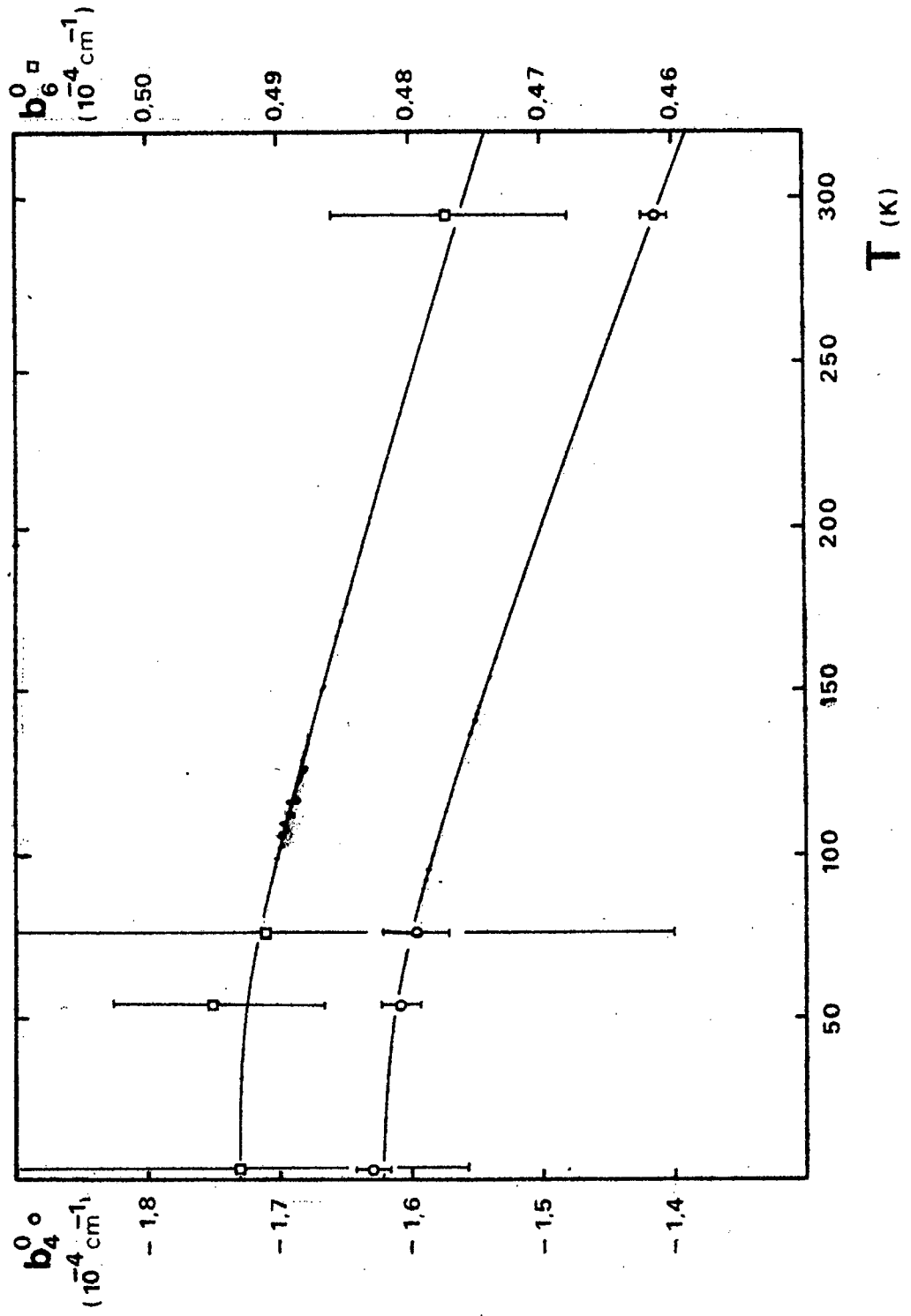


Figura 7

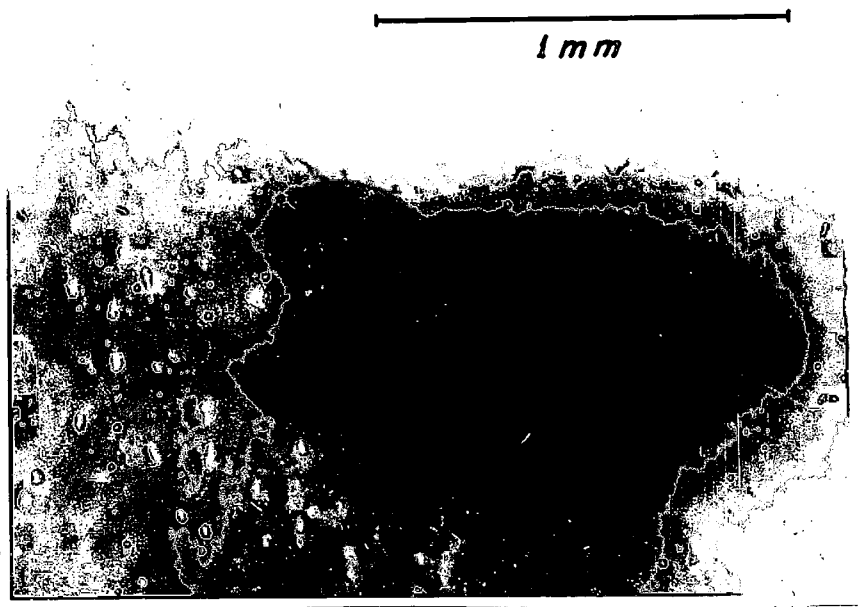


Figura 8

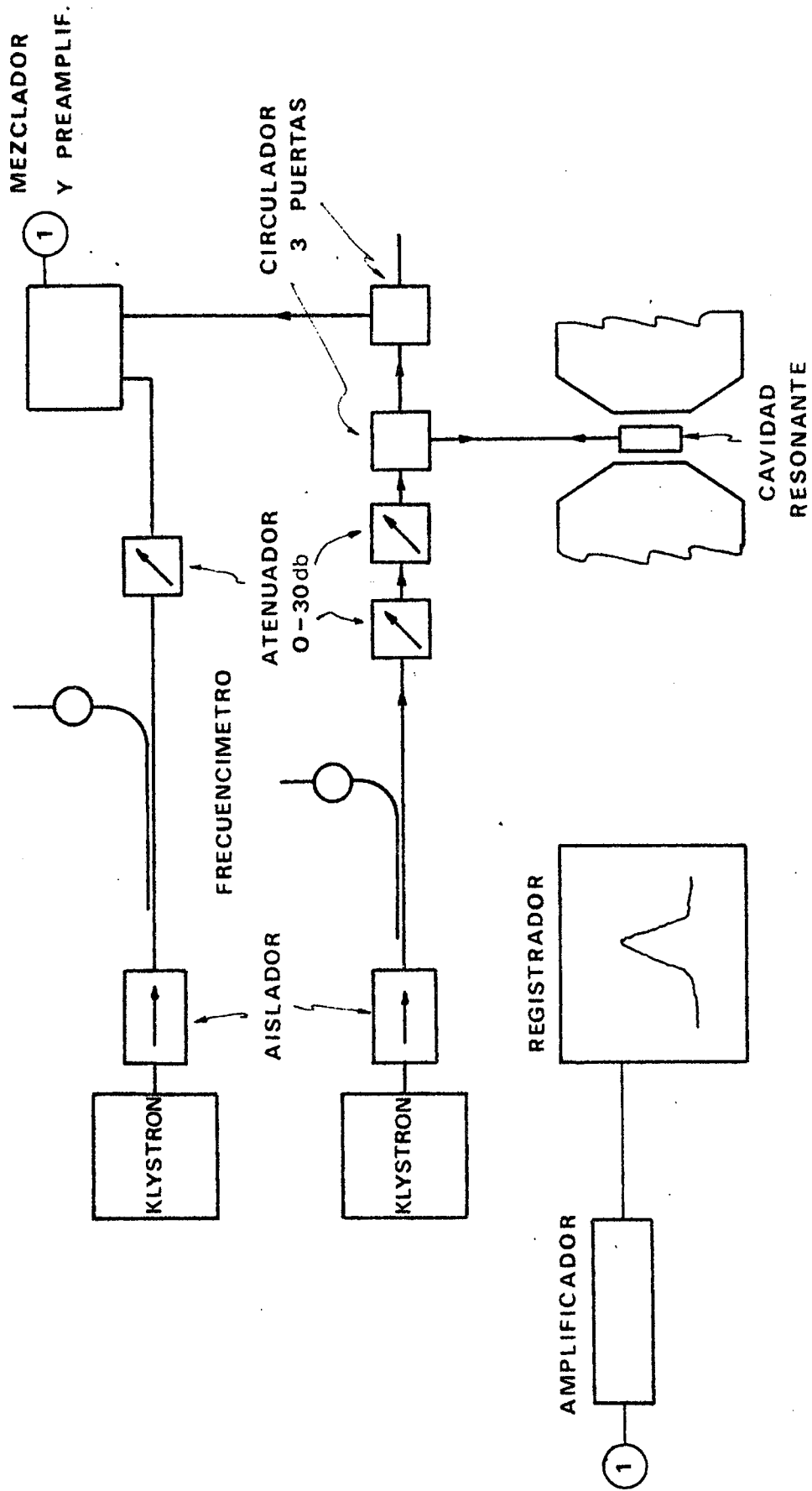
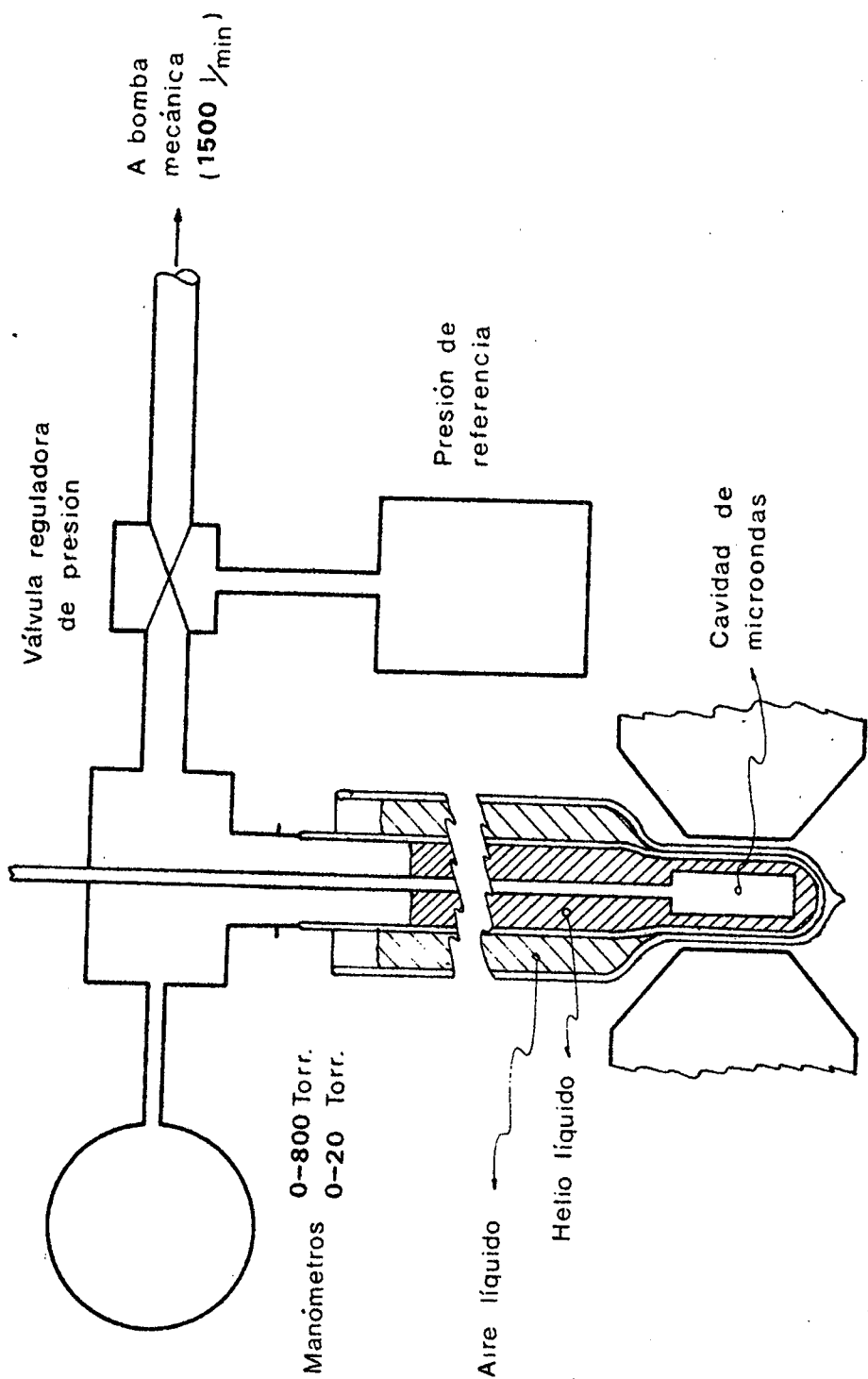


Figura 9



**Figura 10**

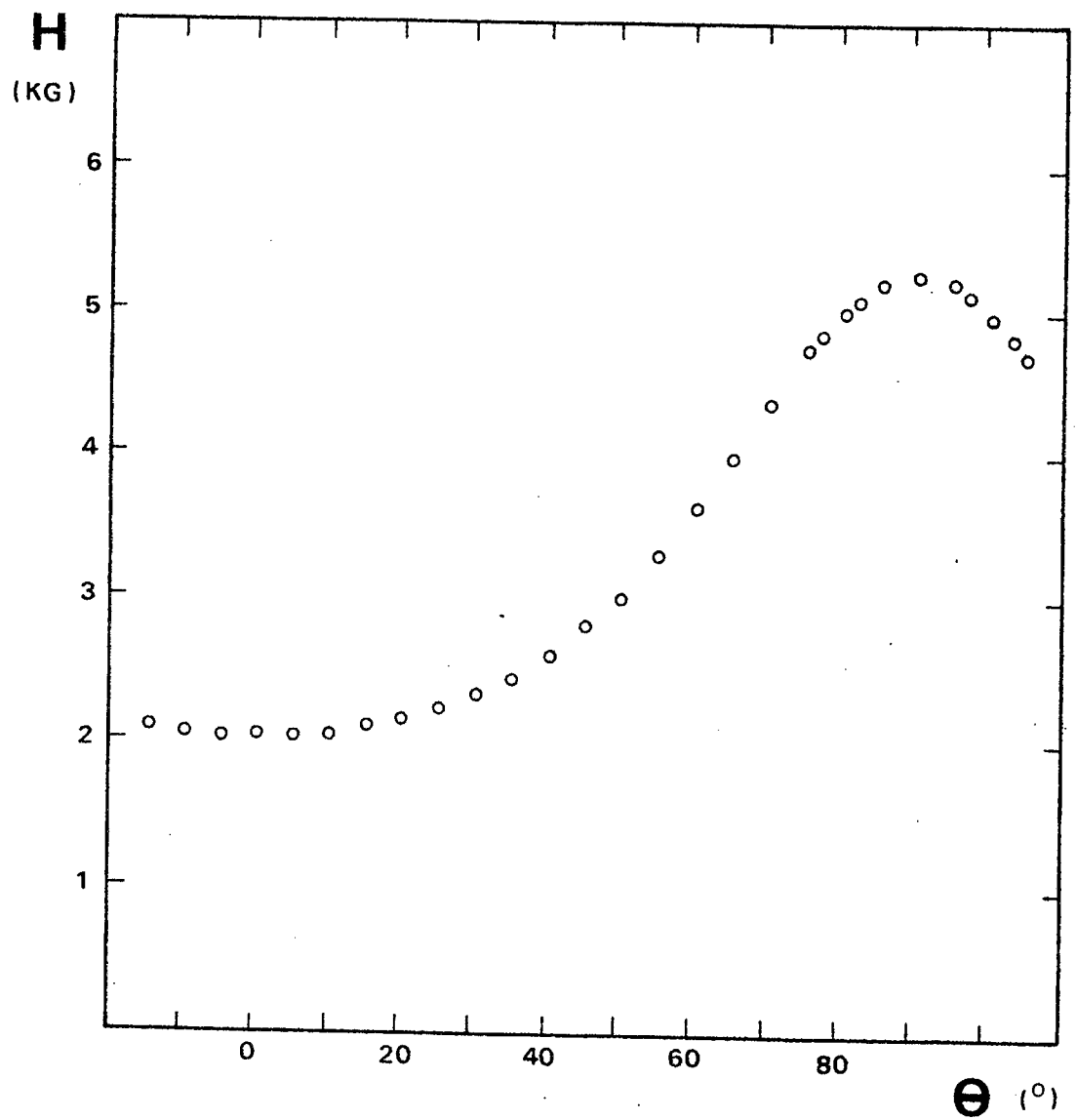


Figura 11

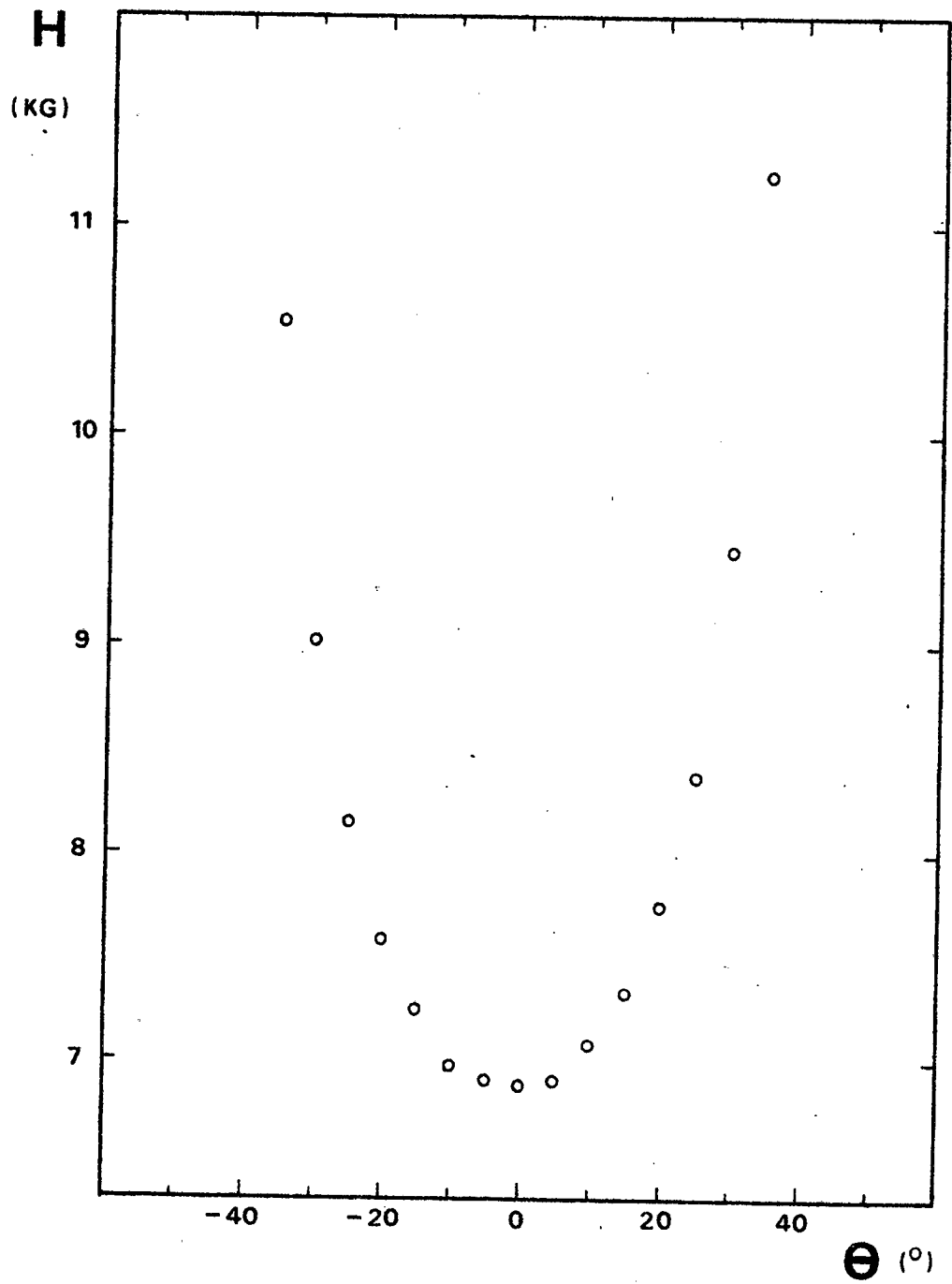


Figura 12

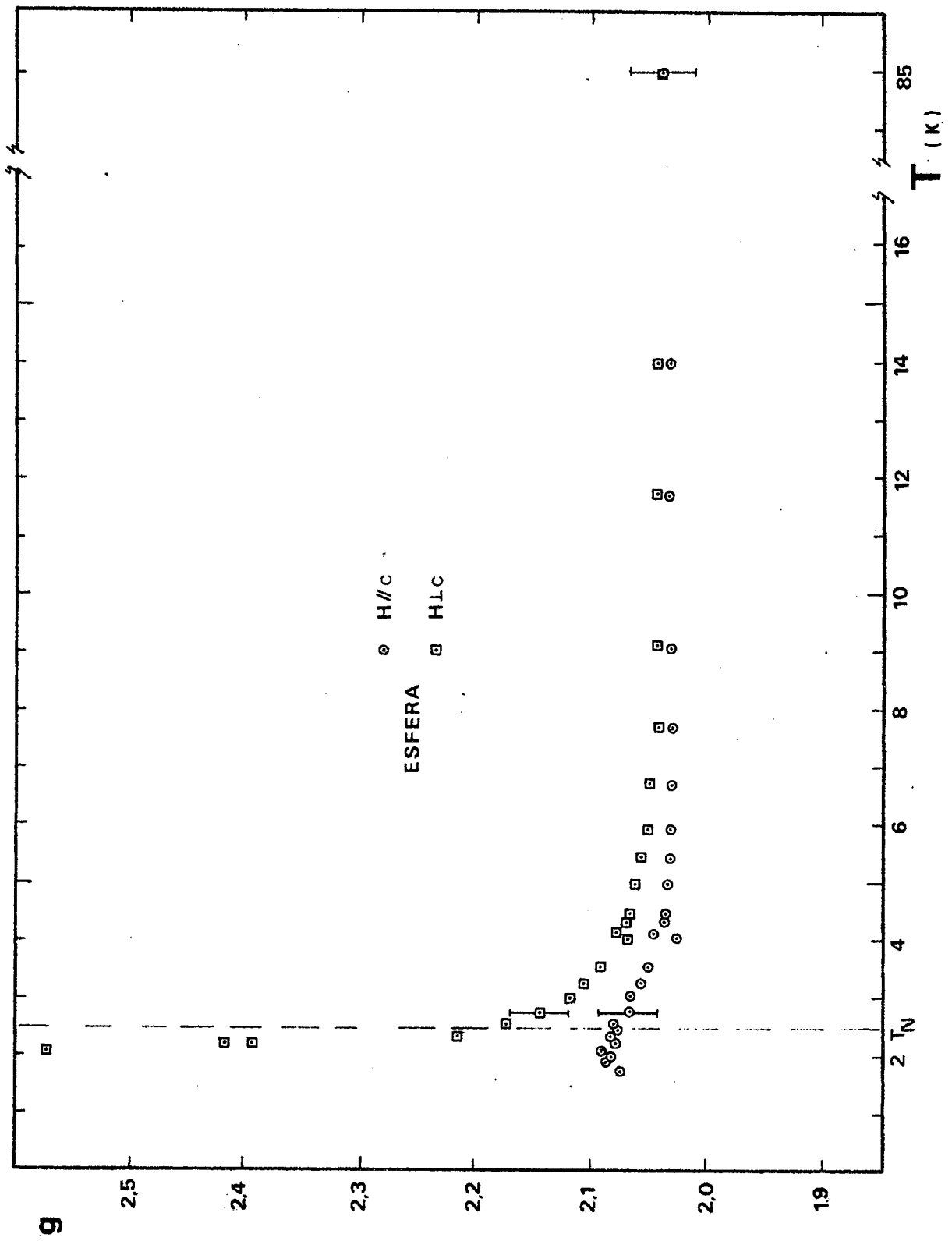


Figura 13

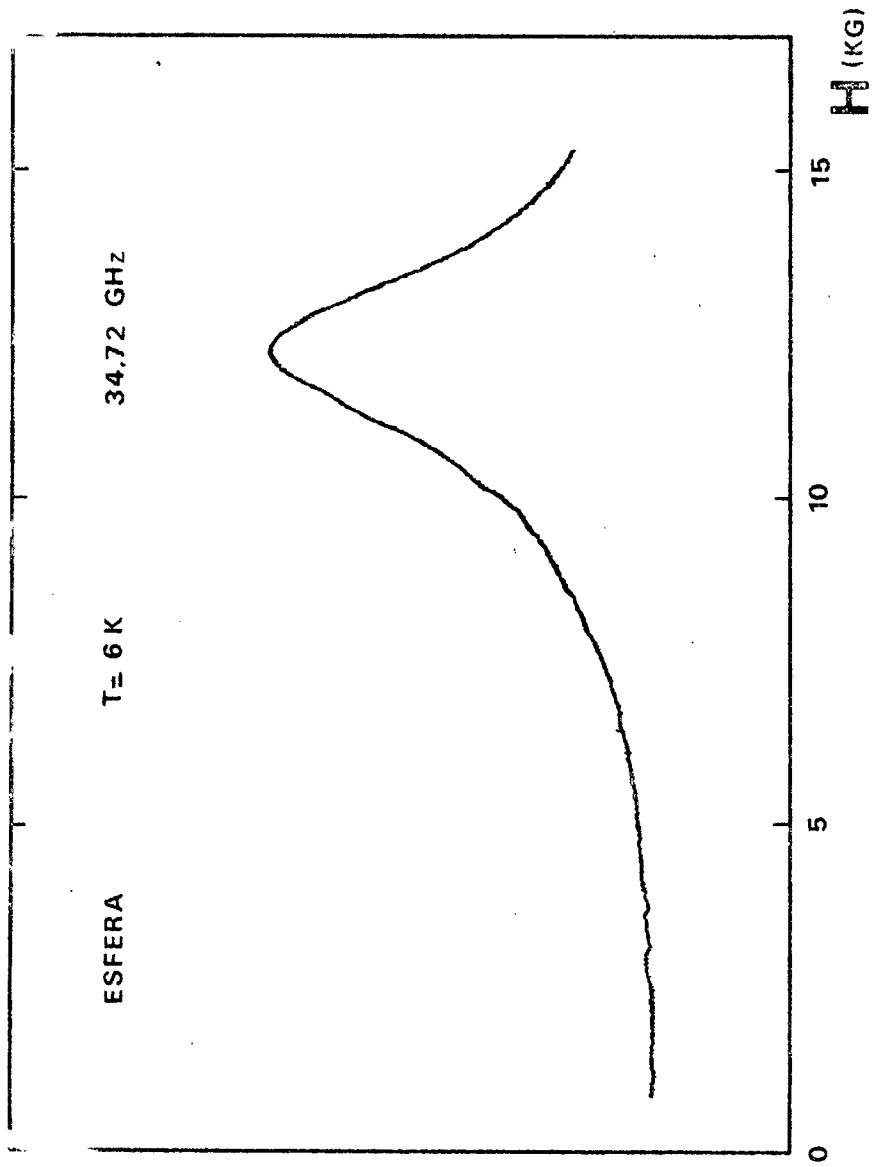


Figura 14

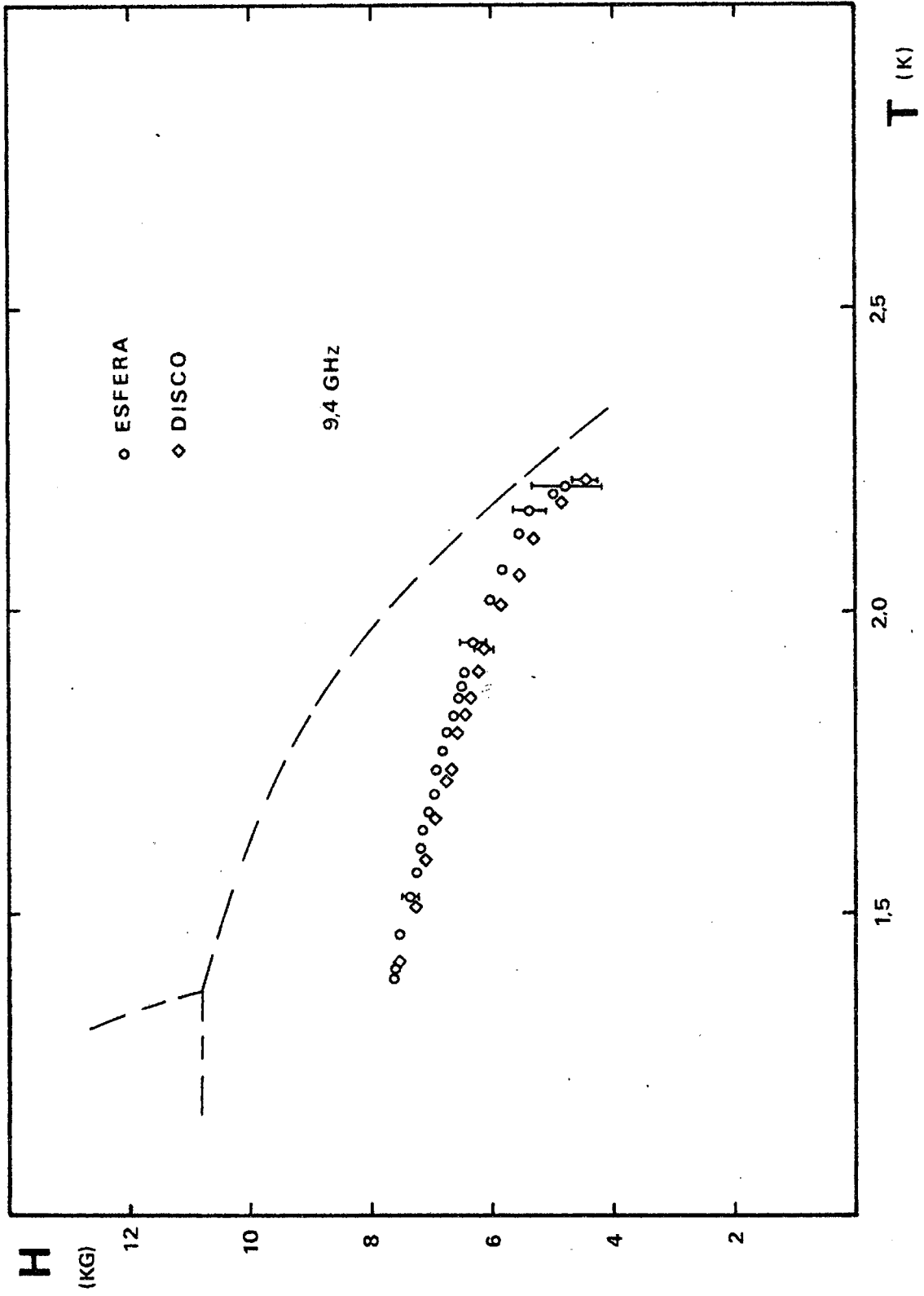


Figura 15

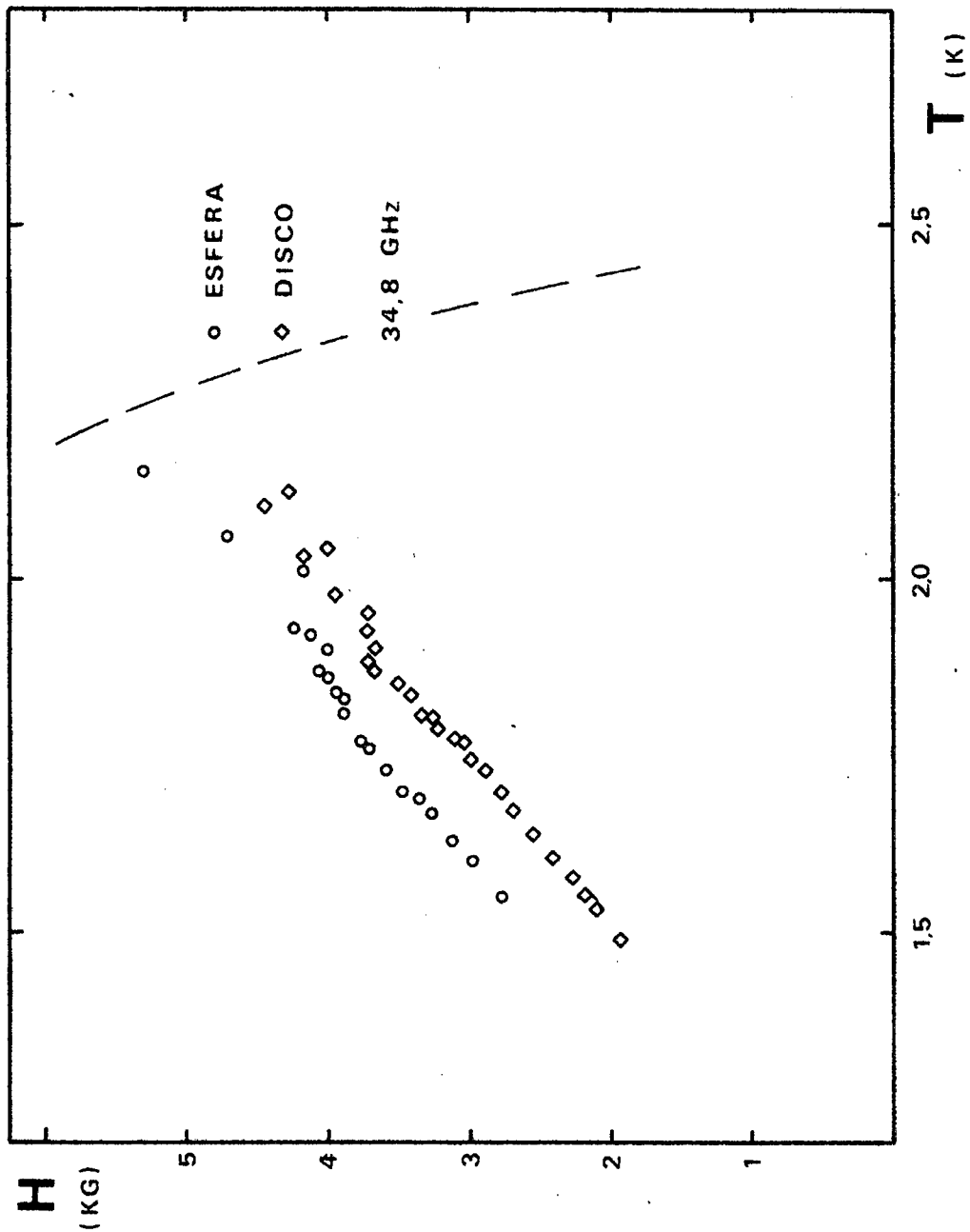


Figura 16

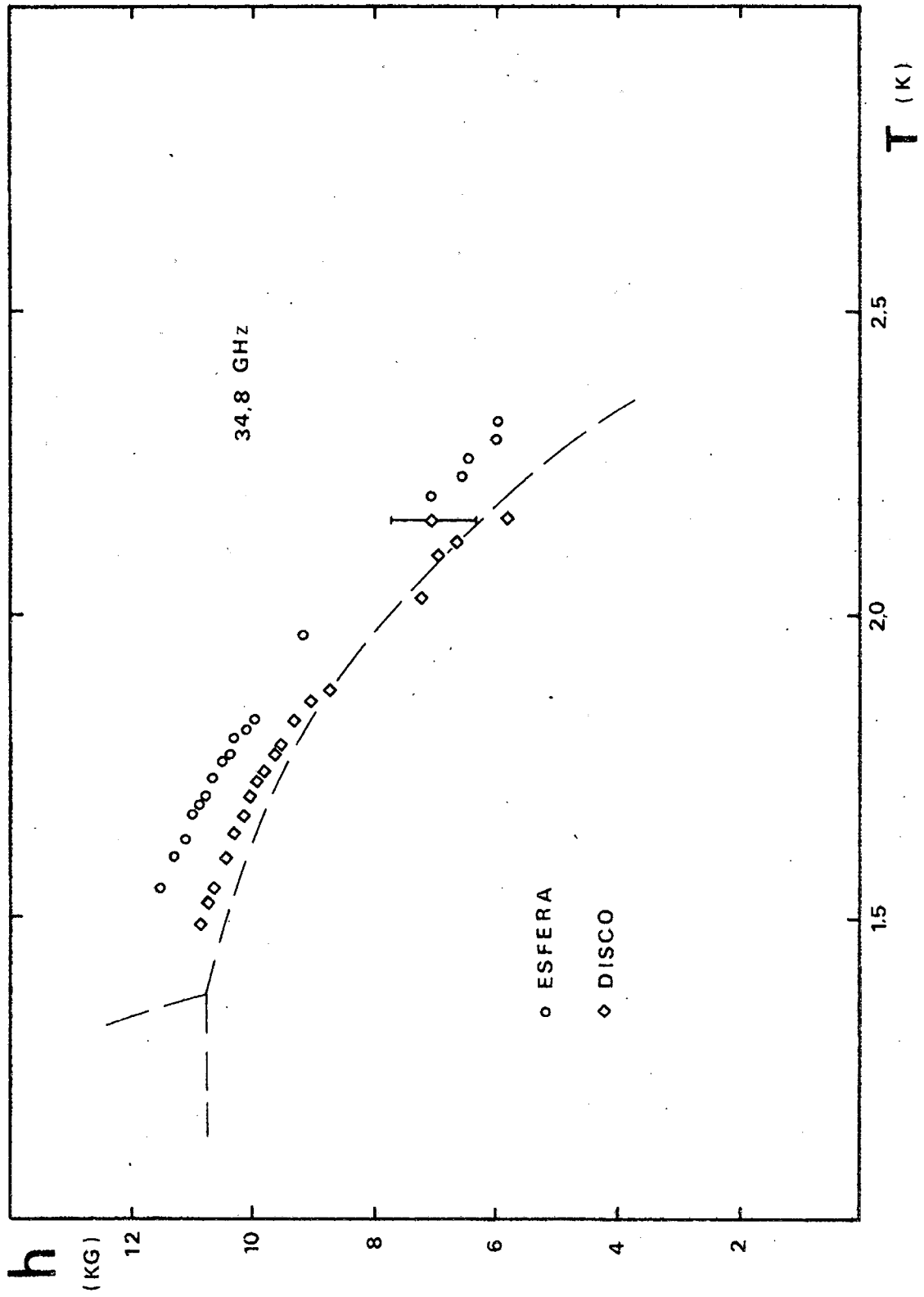


Figura 17

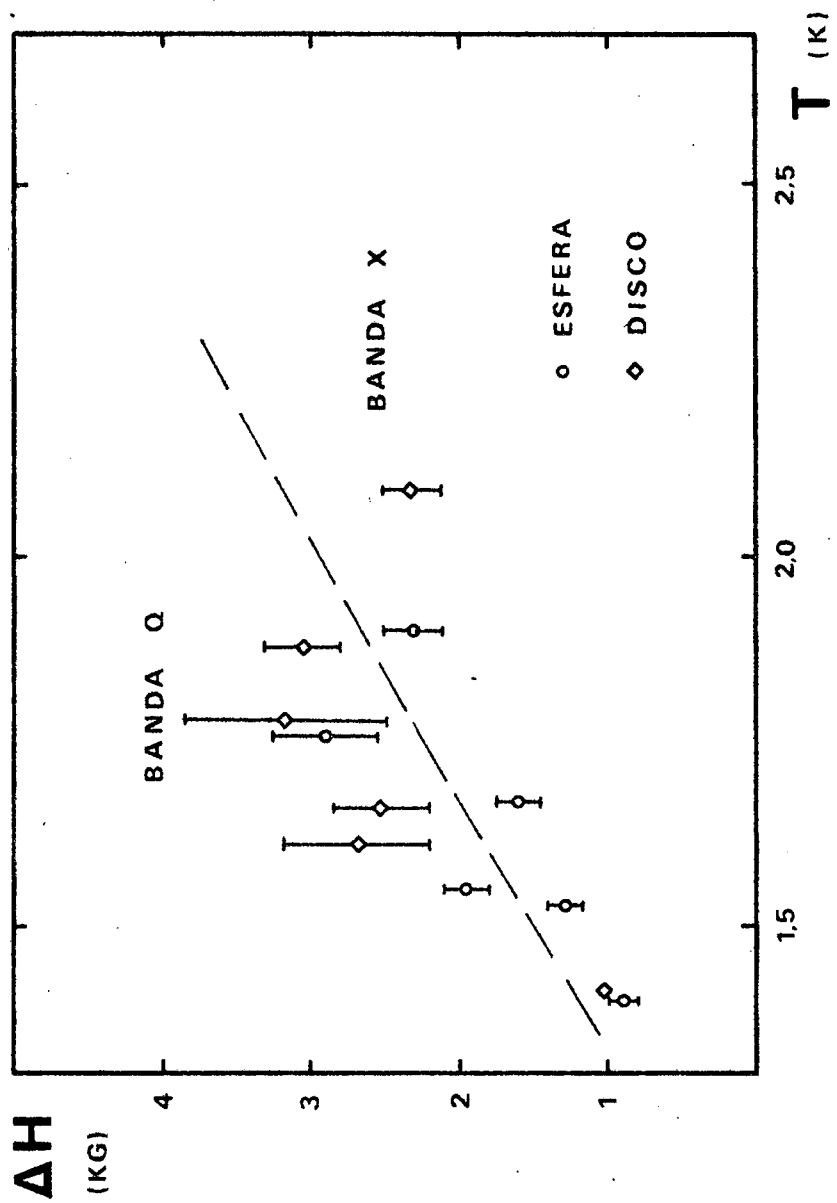
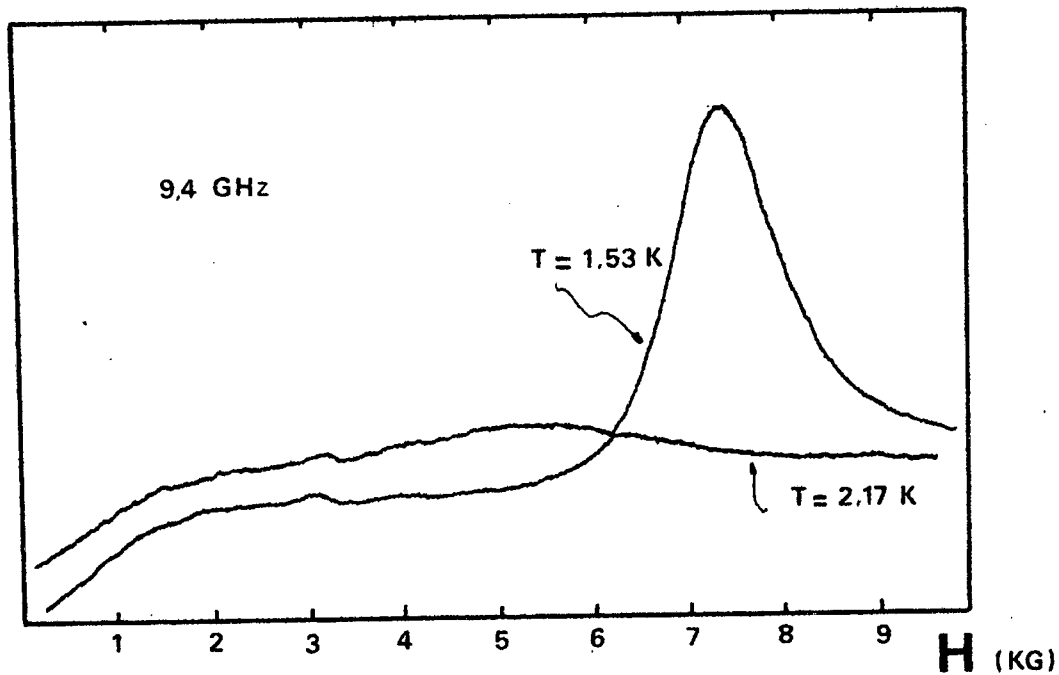
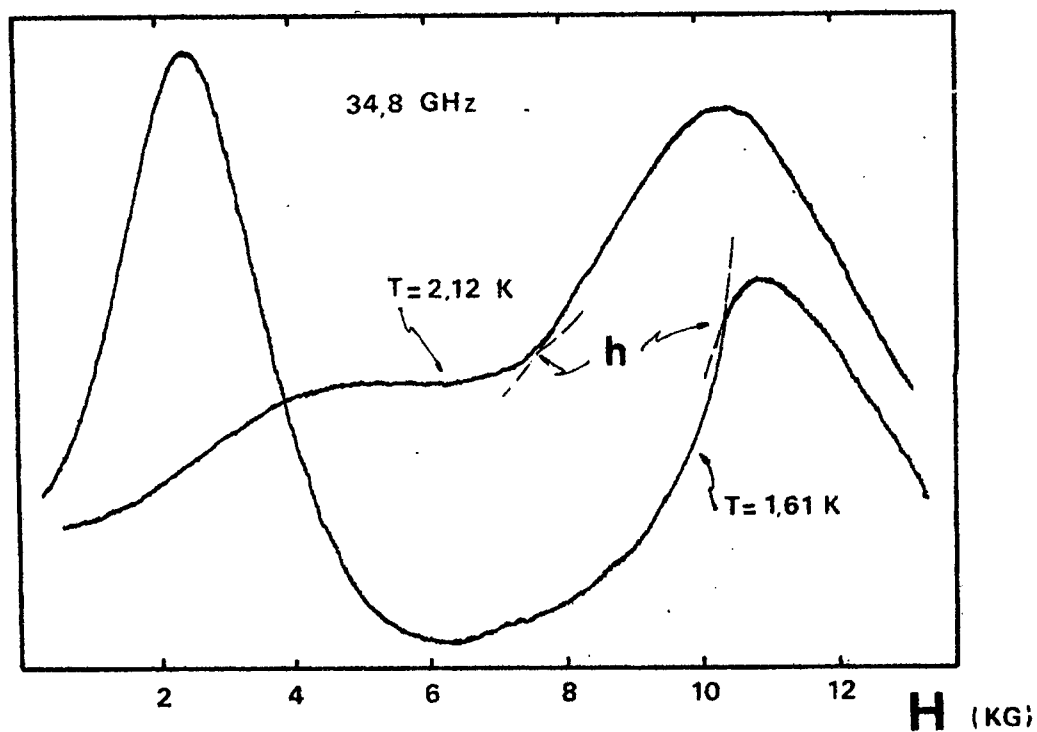


Figura 18



**Figura 19 a**



**Figura 19 b**

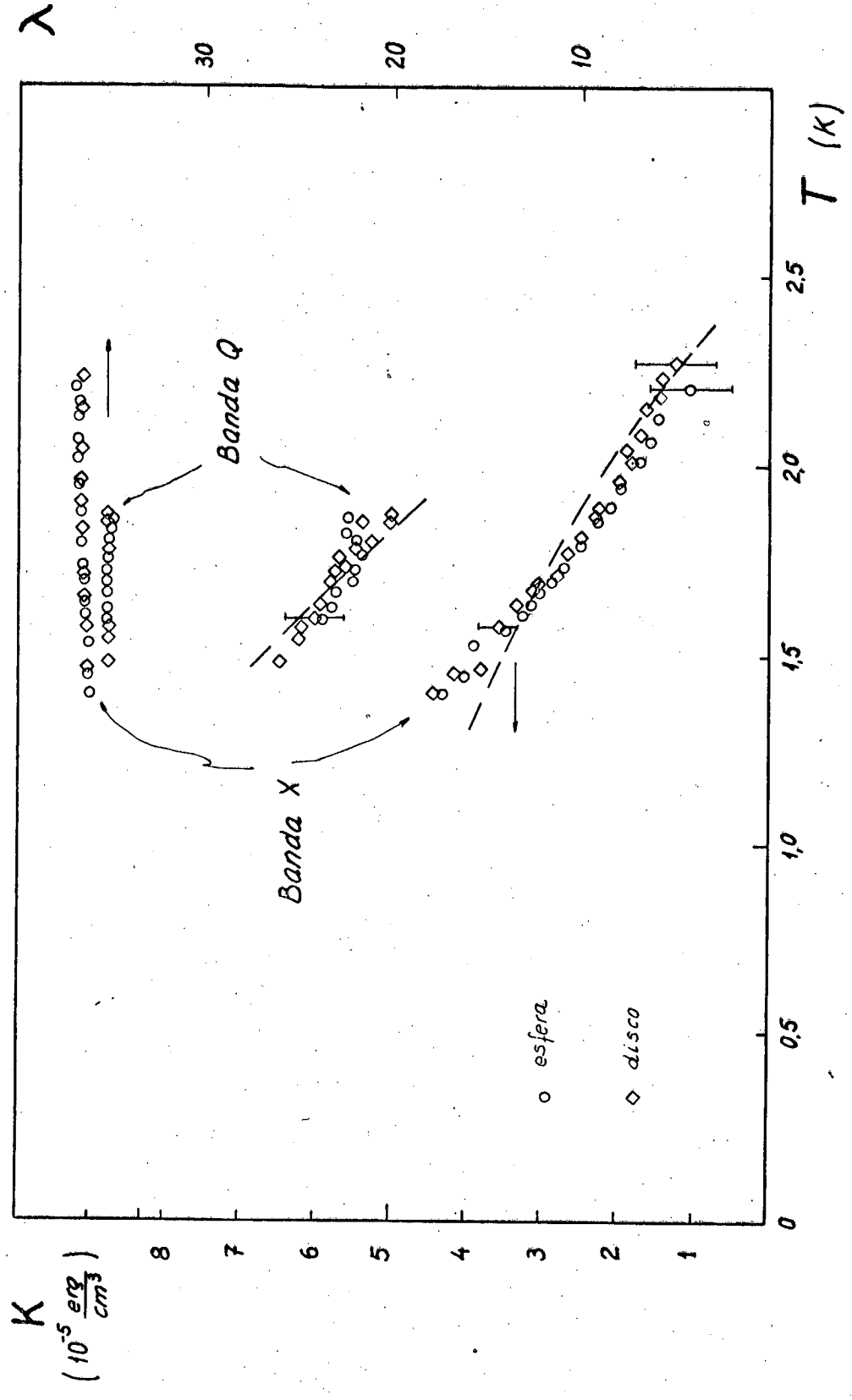


Figura 20

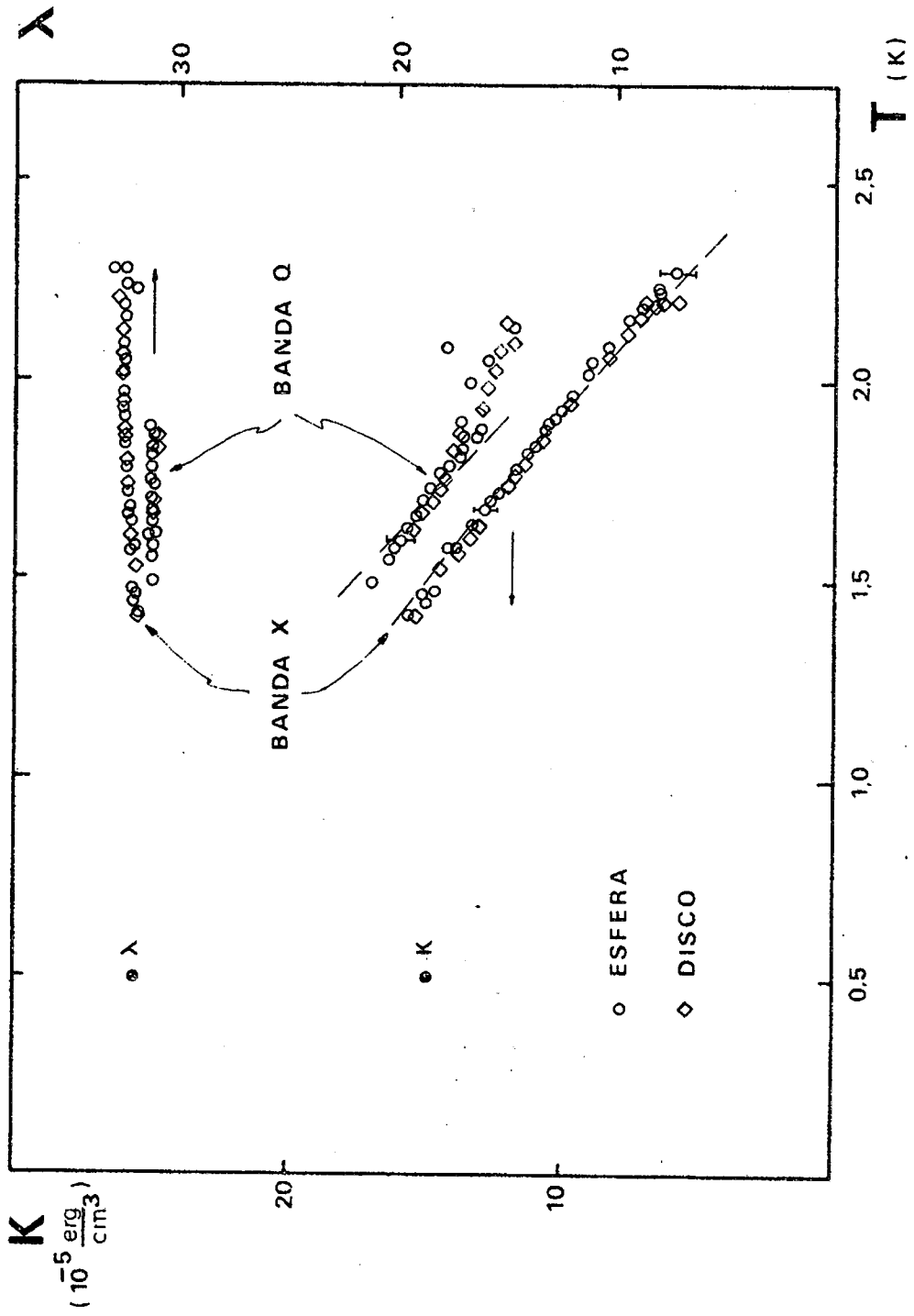


Figura 20

REFERENCIAS

1. G.A. Gehring and K.A. Gebring "Cooperative Jahn-Teller effects" Clarendon Laboratory-University of Oxford (1974).
2. "Magnetic Properties of  $RXO_4$  System". H. Saji, T.Yamadaya and M. Asanuma. J. of Phys.Soc. of Japan. Vol. 28, N°4 pág. 913(1970).
3. J.D. Cashion, A.H. Cooke, L.A. Hoel, D.M.Martin and M.R. Wells "Magnetic properties of Gadolinium orthovanadate" Colloques Internationaux du Centre National de la Recherche Scientifique, N°180, Tome II, 417-26(1970).
4. Wyckroff "Crystal structures" Vol.II Chap VIII (1951).
5. G. Bayer "Thermal expansion of  $ABO_4$  compounds with Zircon and scheelite structures" J. of Less Common Metals, vol.26, pág.255-262(1972).
6. Abragam and Bleaney, Oxford "Electron Paramagnetic Resonance of Transition ions" pág. 284(1970).
7. M.T. Hutchings "Point-charge calculations of energy levels of magnetic ions in crustalline electric fields" Solid St. Physics, vol.16(1964)pág. 254.
8. J. Rosenthal and R. Riley "Electron Paramagnetic Resonance of  $Gd^{3+}$  in Zircon Structures II  $YVO_4$   $YPO_4$   $YAsO_4$ " Phys. Rev. vol. 177, N°2, pág. 625(1969).

9. Feher Elsa R. (1964) Tesis (Universidad Nacional de Columbia).
10. Calvo Rafael (1969) Tesis (Universidad Nacional de Cuyo).
11. Oseroff Saúl B. (1972) Tesis (Universidad Nacional de Cuyo).
12. J. Rosenthal "Electron Paramagnetic Resonance of  $Gd^{3+}$  in  $YVO_4$ " Phys. Rev. vol. 164 N°2, pág. 625 (1969).
13. G. Kuhl "Paramagnetische Resonanz des dreiwertigen Gadoliniums in  $YPO_4$ ,  $YVO_4$  and  $YAsO_4$ " Z. Physik, vol 225, pág. 277-282 (1969).
14. W. Urban "Experiments on the Zero field splitting of trivalent Gadolinium" Phys. Stat. Sol.(b), vol. 46, pág. 579 (1971).
15. H.G.Kahle, V.Koch, J.Plamper and W. Urban "Zero field Resonance of  $Gd^{3+}$  in  $YVO_4$  and  $YPO_4$ " J.Chem. Phys, vol. 49, N°6, pág. 2702 (1968).
16. R.W.G. Wyckoff (1964) "Crystal Structures", vol.3, pág. 17 y 63, publicado por Interscience Publishers, New York, U.S.A.
17. D.M.S. Bagguley and J. Owen "Microwave Properties of

- Solids" Reports on Progress in Physics, Vol.20, pág. 364 (1957).
18. B.W. Mangum and P.D. Thornton "Magnetic Phase diagrams of  $GdVO_4$  and  $GdAsO_4$ ". AIP. Conf. Proc. (USA) vol.15, Part 1, pág. 311-315 (1971).
  19. W. Becher, H. Kalbfleisch and K. Melchior "Magnetic Phase Transitions in  $GaVO_4$ " Phys. Stat.Sol(b), vol.60, pág. K113 (1973).
  20. W. Becher, H. Kalbfleisch and K. Melchior "Phase Transitions and Magnetic Interaction in  $H_0AsO_4$  and  $GdVO_4$ ", Physica 80B, pág. 215-225 (1975).
  21. F. Keffer and C. Kittel "Theory of Antiferromagnetic Resonance", Phys. Rev. vol.85, pág. 329 (1952).
  22. J. Kanamori and H. Minatono "The magnetic Anisotropy constant in the Case of Strong anisotropy" J. Phys. Soc. of Japan, vol. 171, N°11, pág. 1759 (1962).
  23. M. Date "Antiferromagnetic Resonance in  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ " J. Phys. Soc. of Japan, vol. 16, N7 pág. 1337 (1961).
  24. M. Date and K. Nagata "Antiferromagnetic Resonance in Hydrated Copper Salts" J.Appl. Phys., vol.34, N°4 (Part 2) (1963).

25. J.A. Osborn "Demagnetizing factors of the general ellipsoid" Phys. Rev. vol.67, N°11 and 12, pág.351-357 (1945).
26. J.D. Jackson "Classical Electrodynamics" pág. 147, 3<sup>a</sup> Edición (1963).
27. H. Kronmüller, H.R. Hilzeinger, P. Monachesi and A. Seeger "The anisotropy of the dipole fields at interstitial sites in ferromagnetic BCC and HCP crystals", Appl. Phys. vol. 18, pág. 183-193 (1979).
28. "Susceptibility-Derived Sublattice Magnetization in Antiferromagnets" R. Hornreich and S. Shtrikman. Phys. Rev. vol. 159, N°2 pág. 408 (1967).
29. "Recent advances in magnetoelectricity at the Weizmann Institute of Science" R.M. Hornreich, Int.J. Magnetism vol.4 pág. 321-332 (1973).
30. D.H. Martin "Magnetism in Solids" pág. 224 Ed.London ILIFFE Books Ltd.(1967).
31. J.S. Smart "Effective field theories of magnetism"(1966).
32. T. Nagamiya, K. Yosida and R. Kubo "Antiferromagnetism" del "Advances in Physics" Vol.4 pág. 36 (1955).

33. S.H. Smith and B.M. Wanklyn, J.Cryst.Growth, vol. 21, pág. 23-28 (1974).
34. B.K. Tanner and S.H. Smith. "A Study of the perfection of flux-grown rare earth vanadates by X-ray topografy" J.Cryst.Growth, Vol. 28, 77-84(1975).
35. M.T.Causa, H. Salva y M. Tovar."Sistemas para cambiar la temperatura de la muestra en experimentos de RPE" Comunicaciones A.F.A. vol. 1, N°4, pág. 307 (1976).
36. J. Kanamori "Anisotropy and Mangetostriction of Ferrromagnetic and Antiferromagnetic Materials" Ed. G. Rado and H. Shul, vol.I "Magnetism", pág. 127(1963).