

# Distribución de Campos magnéticos locales en Ferrofluidos de base acuosa

C.E. González<sup>\*</sup>, D.J. Pusiol<sup>\*</sup>, A.M. Figueiredo Neto<sup>†</sup> y M.E. Ramia<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup>FaMAF, Universidad Nacional de Córdoba  
Ciudad Universitaria, (5000) Córdoba - Argentina  
e-mail: gonzalce@famaf.fis.uncor.edu

<sup>†</sup>Instituto de Física, Universidade de Sao Paulo  
Cidade Universitaria - Sao Paulo, Brasil

Se presenta un estudio de los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de los protones y deuterios en dos ferrofluidos diferentes. Uno de ellos contiene partículas magnéticas surfactadas dispersadas en una mezcla de agua y agua deuterada. Las partículas magnéticas de la otra muestra son granos de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con carga positiva. Se propone un modelo para la distribución de campos magnéticos en el agua intersticial basado en la simulación numérica del campo producido por una distribución de dipolos magnéticos orientados en un campo externo. Con este modelo se describe el ensanchamiento y la asimetría de los espectros de RMN observados.

This work reports an NMR study of the proton and deuterium spectra in two ferrofluids. One is a colloidal suspension of surfacted magnetic grains dispersed in a mixture of common and deuterated water. The magnetic particles of the other are positively charged grains of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A model of the local magnetic field distribution based in the computer simulation of the field due to a slightly ordered set of magnetic dipoles oriented in an external field is worked out in order to account for the broadening and asymmetry of the experimental spectra.

## Introducción

Los ferrofluidos<sup>1</sup> son uno de los ejemplos más interesantes de fluidos complejos, no solo por sus propiedades fundamentales sino por sus variadas aplicaciones tecnológicas<sup>2</sup>. Son suspensiones coloidales de pequeñas partículas magnéticas (PM), típicamente 100 Å de diámetro dispersas en un líquido portador. Sin campos magnéticos aplicados, se comportan como un líquido isotrópico<sup>3</sup> pero tienen una gran susceptibilidad magnética. Hay dos tipos de ferrofluido: los surfactados<sup>2</sup> (SFF) y los iónicos<sup>4</sup> (IFF). Las PM en el primero están recubiertas con un surfactante para evitar la aglomeración y tener un coloide estable. Los IFF contienen granos con carga eléctrica neta y es la repulsión eléctrica la que los mantiene separados en el medio líquido. Nos interesa estudiar el comportamiento de las moléculas de agua en estos fluidos complejos ya que puede haber diferentes entornos dinámicos, por ejemplo entre el agua de hidratación y el agua del "bulk".

La RMN es una técnica adecuada para este tipo de estudio ya que puede utilizar a los núcleos resonantes de las moléculas de agua como testigos para medir la intensidad del campo magnético local.

## Experimental

### Preparación de las muestras

La muestra SFF es un producto comercial que consiste en granos magnéticos de magnetita de alrededor de 100 Å de diámetro, surfactados con ácido oleico, en concentración  $10^{13}$  granos/cm<sup>3</sup>. Las partículas que componen el IFF<sup>†</sup> son granos de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> con carga positiva, de diámetro típico 150 Å y en igual concentración que la otra muestra. En ambas muestras el líquido portador es una mezcla en partes iguales de agua pesada y agua común, con el propósito de permitir medir espectros de <sup>1</sup>H y de <sup>2</sup>H en la misma muestra. El espectrómetro de RMN utilizado es un Bruker MSL 300.

### Espectros de protones y deuterio

La figura 1 muestra los espectros de RMN en protones y deuterio medidos en la muestra SFF (1a y 1b) y en la muestra iónica IFF (1c y 1d). Todos los espectros son anchos y asimétricos. La dispersión en frecuencias es mucho mayor que el error experimental. Se fijaron los parámetros del equipo de manera que el ancho de la línea de resonancia de deuterios en una muestra preparada con partes iguales de agua normal y agua pesada (sólo el líquido portador, sin PM) es de 10 Hz. Los espectros en las muestras de ferrofluido fueron hechas en las mismas condiciones. El ensanchamiento puede tener un origen

<sup>†</sup> preparado en la Université Pierre et Marie Curie, siguiendo el procedimiento de Massart<sup>4</sup>

*estático*: distribución de campos magnéticos locales estática en la escala de tiempos de nuestro experimento<sup>5</sup> ó *dinámico*: si hay agua libre y agua ligada o si la difusión traslacional está restringida de algún modo.

Aún suponiendo que haya 5 capas de agua estructurada cubriendo cada PM, la dilución de nuestras muestras es tal que la proporción de agua ligada a libre es alrededor de  $10^{-4}$ . Las áreas de las lorentzianas que ajustan los espectros (intensidad de la señal proporcional al número de núcleos resonantes) están lejos de esta proporción.

Los espectros no parecen superposición de una línea angosta (libre) y una línea ancha (ligada) en ninguno de los casos.

La asimetría sugiere que la difusión traslacional debería estar restringida. La constante de difusión en agua pura es  $D = 2 \times 10^9 \text{ m}^2/\text{s}$ . En un experimento típico, la distancia recorrida por una molécula sería del orden de 10nm mientras que la distancia entre PM es de 30nm entonces la molécula de agua libre debería "ver" un campo magnético promediado sobre el volumen accesible, lo que corresponde a una única línea lorentziana.

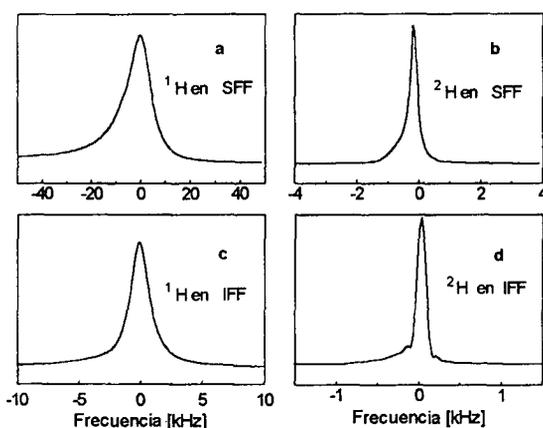


Figura 1. espectros anchos y asimétricos de protones y de deuterio en ferrofluido surfactado y en iónico.

**Modelo estático**

Las PM de un ferrofluido bajo la acción de un campo magnético externo adoptan un cierto ordenamiento traslacional. Los experimentos de dispersión de RX bajo pequeños ángulos<sup>5</sup> (small angle scattering) han sido explicados utilizando un modelo de *para-cristal*<sup>3</sup>, que propone que las PM se ubicarían en los sitios de una red *hcp* deformada, con el eje *c* paralelo al campo externo. Con tal orden de largo alcance, habrá una distribución de campo magnético dependiente de la posición en la muestra,

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_{\text{LOC}}(\mathbf{r})$$

que trae como consecuencia un ensanchamiento inhomogéneo de la línea de RMN.

Conociendo la geometría de las fuentes magnéticas y su distribución espacial, calculamos la distribución de campos magnéticos en la muestra como

$$\mathbf{B}_{\text{LOC}}(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_i \frac{3\hat{n}_i(\hat{n}_i \cdot \vec{m}_i) - \vec{m}_i}{|\vec{r}_i - \vec{r}|^3} \quad (1)$$

Donde  $\vec{r}$  es la posición de cada PM en la muestra, con un momento magnético<sup>7</sup>  $|\mathbf{m}| \approx 10^{19} \text{ Am}^2$  y  $\hat{n}_i$  un vector unitario en la dirección  $\vec{r}_i - \vec{r}$ . Es suficiente muestrear los sitios  $\vec{r}$  (voxels), que los núcleos resonantes pueden ocupar dentro de una celda unidad *hcp* deformada y en la que la polarización de las PM no es completa (el campo en cada sitio es generado por todos los dipolos de la red).

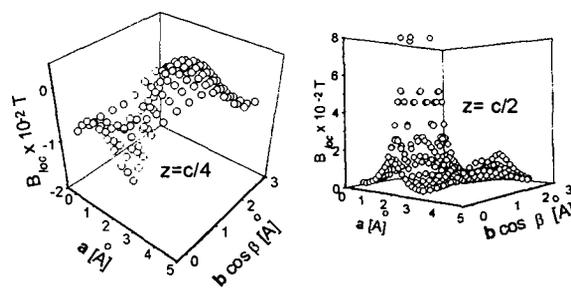


Figura 2. Componente *c* del campo magnético local en dos planos *a, b* de la celda *hcp*.

La Fig. 2 muestra la distribución espacial de la componente *z* del campo local  $B_z(x,y)$  (paralela al campo externo aplicado), en distintos planos que cortan a la celda. La magnitud del campo local es mucho menor que el campo externo usado en este experimento,  $B_{\text{LOC}} \ll B_0$ , pero  $B_{\text{LOC}}$  varía mucho en distancias cortas, hay zonas en la celda en que está en el mismo sentido que  $B_0$  y otras en que tiene sentido opuesto.

El gradiente del campo local calculado es grande:

$$\nabla B_{\text{LOC}} \cong 10^4 \text{ Tesla/m.}$$

La frecuencia de resonancia es

$$\omega(\mathbf{r}) = \gamma[B_0 + B_{\text{LOC}z}(\mathbf{r})] \quad (2)$$

donde  $\gamma$  es la razón giromagnética del núcleo resonante y  $\mathbf{r}$  su posición. Si no tuvieramos en cuenta el angostamiento de las líneas de resonancia debido al movimiento de las moléculas, es decir en el caso que el núcleo resonante no se moviera distancias muy grandes

durante el experimento, entonces el espectro de resonancia representaría la función distribución de campos locales. Podemos en ese caso comparar la distribución de frecuencias de resonancia que resultan de la dispersión en valores de campo magnético local, con los espectros experimentales. Para visualizar la distribución de frecuencias, se confecciona el histograma que corresponde a los valores de  $B_{LOC}$  distinguibles dentro de una celda distorsionada. Recordemos que al valor del campo local en cada posición accesible a un núcleo resonante contribuye cada uno de los dipolos que representan a todas las PM de la muestra. De la comparación podremos calificar cuán cerca está el modelo del problema real.

Aunque suponemos que hay cierta regularidad en el ferrofluido sometido al campo magnético (externo) de 7.05 Tesla, debemos tener en cuenta la distorsión traslacional de la celda así como permitir cierto desorden en la orientación de los dipolos magnéticos de las PM, compatible con la temperatura de la muestra en el experimento. Para simular esta situación se acumularon los histogramas de distribución de frecuencias provenientes gran cantidad de configuraciones de celdas distorsionadas.

La Figura 3 muestra la acumulación de los histogramas obtenidos en 100 celdas deformadas. El desplazamiento permitido es hasta  $1/3$  del parámetro de red y la orientación de los dipolos sigue una distribución gaussiana con un ancho de 0.35 radianes alrededor de la dirección del campo externo  $B_0$ .

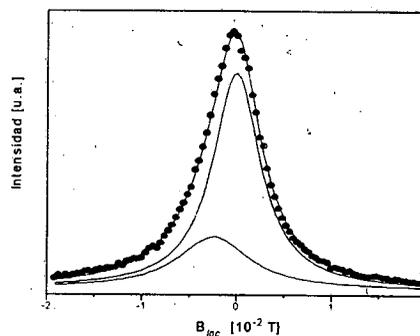


Figura 3. Perfil de la distribución de campo magnético en los sitios accesibles a los núcleos resonantes en una red hcp distorsionada (promedio).

Traduciendo a frecuencias la escala del eje horizontal de la Fig 4, se tiene un patrón que reproduce cualitativamente los espectros experimentales. Puede ser ajustado, como se muestra, con dos curvas Lorentzianas cuya relación de anchos e intensidades es similar (dentro del 15%) a las experimentales. Esta distribución, que correspondería al espectro de resonancia en el límite estático, tiene un ancho que es unas 10 veces mayor que los medidos. La diferencia radica en el angostamiento por movimientos, natural en un no-sólido. El hecho remarcable es que para que haya un ensanchamiento inhomogéneo como el sugerido, la difusión traslacional de las moléculas de agua debería estar fuertemente restringida en el sistema estudiado.

#### Referencias

- 1- R. E. Rosensweig, in *Ferrohydrodynamics* (Cambridge University Press, Cambridge, MA, 1985).
- 2- A. R. V. Bertrand, *Rev. Inst. Fr. Petr.* 25, 15 (1970).
- 3- M. F. da Silva and A. M. Figueiredo Neto, *Phys. Rev. E* 48, 4483 (1993).
- 4- R. Massart, *C. R. Acad. Sci. Paris* 291C, 1 (1980).
- 5- R. Anthore, S. Gauthier, A. Martinet, and C. Petipas, *IEEE Trans. Magn.* MAG-16, 197 (1980).
- 6- A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, Oxford (1966).
- 7- F. Tourinho, R. Franck, R. Massart, and R. Perzynski, *Prog. Colloid. Polym. Scy.* 79, 128 (1989).

# Modos vibracionales y frecuencias de plasma en $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ( $0,00 \leq x \leq 1,00$ )

**F. P. de la Cruz \***

LANAIS en Espectroscopia Optica, Centro CEQUINOR-Depto. de Quimica, Universidad Nacional de La Plata,  
C.C. 962, (1900) La Plata y Dpto de Fisica de la Universidad de Buenos Aires, Pab.I Ciudad Universitaria, Capital Federal,  
Argentina.  
e-mail:ferchu@biol.unlp.edu.ar

**N. E. Massa**

LANAIS en Espectroscopia Optica, Centro CEQUINOR-Depto. de Quimica y Depto. de Fisica, Universidad Nacional de La Plata,  
C.C. 962, (1900) La Plata, Argentina.  
e-mail:nem@biol.unlp.edu.ar

**S. L. Cuffini y R. E. Carbonio**

INFIQC, Depto. de Fisicoquímica, Universidad Nacional de Córdoba,  
Suc. 16, C.C. 61, (5016) Córdoba, Argentina.  
e-mail:carbonio@fisquim.uncor.edu.ar

Los espectros de reflectividad en el infrarrojo lejano de las soluciones sólidas de  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ , ( $0,00 \leq x \leq 1,00$ ), son interpretados con un modelo para la función dieléctrica basado en la generalización de las relaciones de Lyddane-Sachs-Teller y con una contribución de Drude para el plasma. Los valores de las frecuencias de los modos transversales y longitudinales ópticos fueron comparados con los deducidos de las relaciones de Krammers -Kronig.

Far infrared reflectivity spectra of solid solutions  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ , ( $0,00 \leq x \leq 1,00$ ) are fitted with a model for the dielectric function. It is based on a generalization of Lyddane-Sachs-Teller relationship to which a Drude contribution was also added. The optical parameters are compared with those calculated by Krammers- Kronig relations.

El descubrimiento de superconductores con cobre de alta temperatura crítica despertó interés en investigar la gran variedad de propiedades físicas que exhiben los óxidos mixtos principalmente cuando poseen estructuras de perovskitas distorcionadas. En este trabajo centramos nuestra atención en el análisis de los espectros de reflectividad de las soluciones sólidas  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$  con  $x = 0,00; 0,01; 0,10; 0,40; 0,50; 0,80$  y  $1,00$ . Los espectros de reflectividad infrarroja se midieron en función de la frecuencia y la temperatura con un FTIR BRUKER 113v. El rango espectral de  $40 \text{ cm}^{-1}$  a  $10000 \text{ cm}^{-1}$ . La dependencia en temperatura (300, 200, 130 y 80K) se obtuvo con las pastillas pegadas en el dedo frío de un criostato OXFORD DN 1754. Las figuras 1 y 2 muestran la evolución de los espectros de reflectividad al intercambiar rutenio por titanio.

Como es bien conocido, la perovskita de  $\text{SrTiO}_3$ , presenta tres modos activos en el infrarrojo: la vibración  $\text{Sr-TiO}_3$  ( $125 \text{ cm}^{-1}$ ), el modo tensión  $\text{Ti-O-Ti}$  ( $170 \text{ cm}^{-1}$ ) y el de estiramiento  $\text{Ti-O}$  ( $545 \text{ cm}^{-1}$ ). Esta estructura de bandas se mantiene al intercambiar titanio por 1% y 10% de rutenio, pero se apantalla cuando los porcentajes de rutenio son de 40% y 50%. Cuffini *et al*<sup>1,2</sup> realizaron medidas de transporte y magnéticas con estas muestras verificando que para  $x = 0,40$  el compuesto cambia su estructura, de cúbica a ortorrómbica y que a  $x = 0,50$  hay

una transición aislador-metal (I-M) al variar la temperatura desde 300K a 80K.

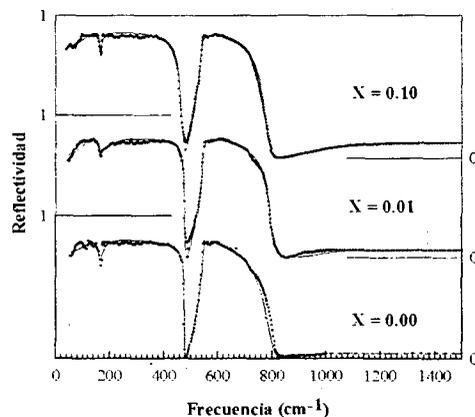


Figura 1: Espectros de reflectividad para las soluciones sólidas con comportamiento aislador.

Cuando el rutenio domina en la solución sólida la reflectividad es alta (semimetálica) para bajas energías, disminuye bruscamente en la frecuencia del plasma para tender asintóticamente a muy bajos valores a frecuencias mas altas. Las muestras con  $x = 0,50; 0,80;$  y  $1,00$ ,

(figura 2) poseen portadores correlacionados, esto es, el movimiento de un electrón está vinculado con los demás y a su vez relacionados con las vibraciones de la red cristalina. Es de destacar que al variar la temperatura no se observó en los espectros cambios que impliquen una transición de fase. Al disminuir la temperatura el

amortiguamiento de los fonones también disminuye y por lo tanto las bandas se resolvieron mejor, lo que favorece al análisis y es por eso que graficamos los espectros a 80K y no a otras temperaturas. Usando un programa basado en la generalización de las relaciones de Lydamme-Sachs- Teller (LST) sumado a un término de

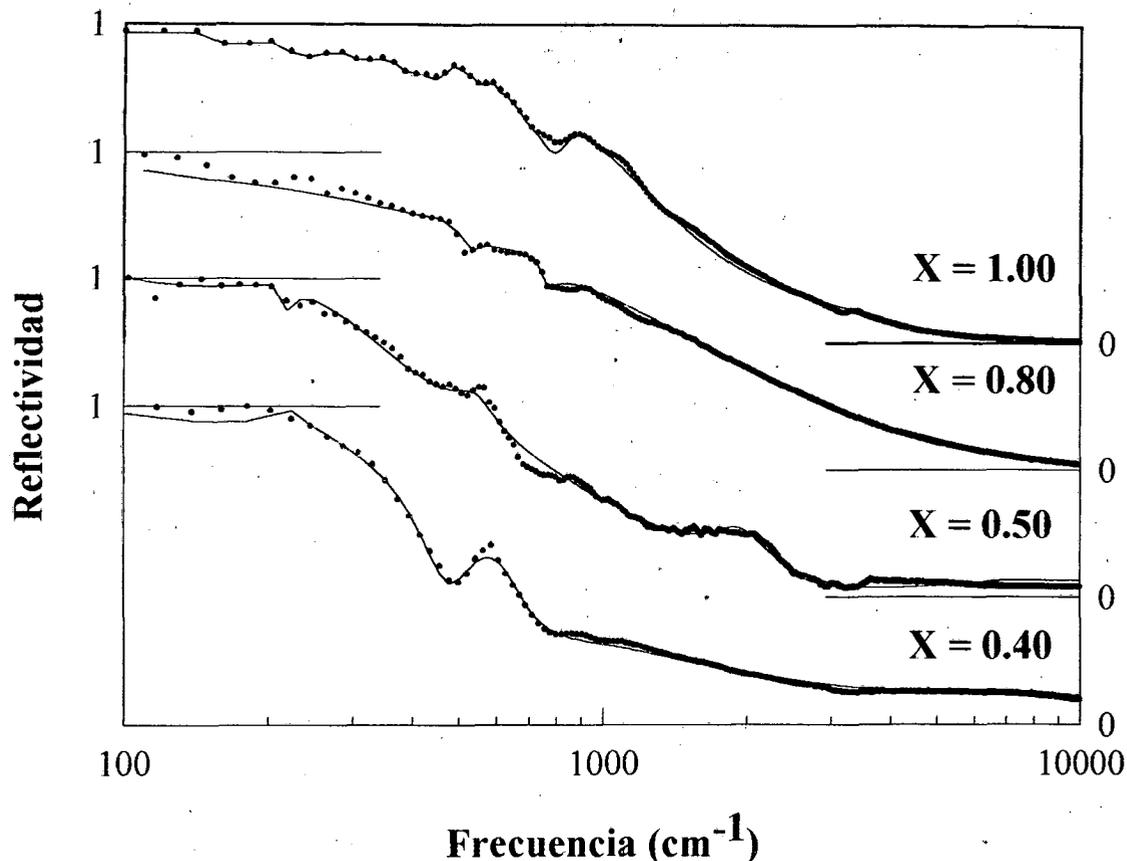


Figura2: Espectros de reflectividad para las soluciones sólidas con comportamiento semimetálico

Drude reconstruimos nuestros espectros de reflectividad en las figuras 1 y 2,(ref.3).

La función dieléctrica  $\epsilon(\omega)$  en este modelo queda expresada como:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} \prod_j \frac{(\Omega_{jLO}^2 - \omega^2 + i\gamma_{jLO}\omega)}{j(\Omega_{jTO}^2 - \omega^2 + i\gamma_{jTO}\omega)} \frac{(\Omega_{pl}^2 + i(\gamma_{pl} - \gamma_0)\omega)}{(\omega(\omega - i\gamma_0))} \quad (1)$$

El primer término de la ecuación es la generalización de las relaciones LST para fonones independientes donde  $\epsilon_{\infty}$  es la constante dieléctrica a altas frecuencias  $\Omega_{jTO}$ ,  $\Omega_{jLO}$  los modos transversales y longitudinales ópticos asociados a los fonones y  $\gamma_{jTO}$  y  $\gamma_{jLO}$  los amortiguamientos respectivamente. El segundo término es la contribución del plasma,  $\Omega_{pl}$  es la frecuencia del plasma,  $\gamma_0$  representa el amortiguamiento que nosotros asociamos a los defectos de la red cristalina y  $\gamma_{pl}$  es el amortiguamiento del plasma. Cuando  $\gamma_0 = \gamma_{pl}$  la expresión se reduce al modelo clásico de Drude.<sup>4</sup> Otro de los parámetros que podemos determinar

es la fuerza de cada oscilador  $S_j$ :

$$S_j = \Omega_{jTO}^{-2} \frac{(\prod_{k \neq j} \Omega_{kLO}^2 - \Omega_{jTO}^2)}{(\prod_{k \neq j} \Omega_{kTO}^2 - \Omega_{jTO}^2)} \quad (2)$$

En la tabla 1 mostramos los parámetros obtenidos de la simulación. Además las frecuencias de los modos vibracionales las comparamos con los deducidas de las relaciones de Kramers-Kronig (K-K) y los inferidos de los espectros, que no pudieron deducirse de éstas ya que para las muestra con  $x=0,80$  y  $x=1,00$  el aspecto metálico

domina en el espectro y apantalla la estructura de bandas existentes en las perovskitas con menores concentraciones de rutenio. Cabe señalar que las

frecuencias determinadas por ambos métodos no muestran diferencias significativas.

TABLA 1: PARAMETROS OBTENIDOS DEL AJUSTE DE LOS ESPECTROS

% de Ru	$\epsilon_{\infty}$	N P $\ell$	$\Omega_{TO}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Omega_{LO}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\gamma_{TO}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\gamma_{LO}$ (cm <sup>-1</sup> )	S <sub>j</sub> (cm <sup>2</sup> )
				$\Omega_{pr}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\gamma_0$ (cm <sup>-1</sup> )	$\gamma_{pr}$ (cm <sup>-1</sup> )	
0%	5.7	1	125 (90)	162 (168)	108 (18)	17	134
		2	170 (180)	474 (473)	32 (3)	2	16
		3	545 (550)	788 (801)	8 (14)	39	2
1%	5.0	1	120 (68)	156 (168)	55 (23)	41	97
		2	176 (174)	477 (473)	90 (4)	2	28
		3	545 (540)	790 (791)	8 (17)	21	1
10%	6.2	1	113 (60)	165 (166)	79 (94)	6	197
		2	169 (170)	470 (457)	12 (14)	15	7
		3	535 (538)	774 (769)	12 (13)	28	2
40%	3.3	1	99	218 (160)	2	128	380
		2	219 (147)	508 (455)	20 (16)	1	0.5
		3	510 (555)	1080 (724)	177	345	0.2
		P $\ell$	0	1761	570	751	0
50%	3.3	1	98	218	3	7	1143
		2	219	508 (450)	11	149	150
		3	527	785 (673)	119	2130	3
		4	786	1340	7211	1	1
		5	1280	1697	505	489	2
P $\ell$	0	2100 (2287)	1185	1050	0		
80%	1.2	1	95	470 (450)	15	26	100
		2	496	720 (660)	45	126	7
		3	748	3385	78	233	3
		4	3500	4200	411	2287	1
P $\ell$	0	7459 (6287)	387	511	0		
100%	1.0	1	67	100	396	5338	156
		2	268	455	2069	115	104
		3	480	802	85	60	5
		4	830	3006	122	1814	1
		5	4007	4393	1070	918	1
P $\ell$	0	5971 (5515)	2	928	0		

En la tabla se muestran los valores de las frecuencias y los parámetros obtenidos del fito de los espectros de reflectividad. Entre paréntesis se muestran los valores obtenidos con las relaciones de Kramers-Kronig .

Con los parámetros extraídos de la simulación de la función dieléctrica y conociendo la relación  $\Omega_{pe}^2 = 4\pi e^2 N/m^*$  ( $m^*$ , es la masa reducida de un electrón), deducida de la regla de suma, podemos estimar el número de portadores N, la concentración efectiva de carga  $N^* = Nm/m^*$ , la movilidad óptica a altas frecuencias  $\mu$ , la movilidad efectiva  $\mu^*$  y la conductividad óptica  $\sigma_0$ , para las muestras en las cuales

el término del plasma está presente. Los valores se encuentran expresados en la tabla 2 y fueron calculados utilizando un cociente de masa  $m^*/m = 7,3$  y  $3,6$  considerando dos y un electrón libre por rutenio respectivamente.<sup>5</sup> Los valores de la masa efectiva y por consiguiente, los cocientes de masa fueron obtenidos por Cox *et al.*, que midieron los espectros EELS (Electron Energy Loss Spectra) de SrRuO<sub>3</sub>.<sup>6</sup>

TABLA 2: MAGNITUDES OPTICAS CALCULADAS CON LOS PARAMETROS DEDUCIDOS DE LA SIMULACION DE LOS ESPECTROS

	SrTi <sub>0.6</sub> Ru <sub>0.4</sub> O <sub>3</sub>	SrTi <sub>0.5</sub> Ru <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	SrTi <sub>0.2</sub> Ru <sub>0.8</sub> O <sub>3</sub>	SrRuC <sub>3</sub>
N (cm <sup>-3</sup> )	3.15.10 <sup>18</sup> (6.39.10 <sup>18</sup> )	4.48.10 <sup>18</sup> (9.08.10 <sup>18</sup> )	5.65.10 <sup>19</sup> (1.12.10 <sup>20</sup> )	3.62.10 <sup>19</sup> (7.34.10 <sup>19</sup> )
N* (cm <sup>-3</sup> )	8.75.10 <sup>17</sup>	1.24.10 <sup>18</sup>	1.57.10 <sup>19</sup>	1.01.10 <sup>19</sup>
μ (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	21.68 (10.78)	15.51 (7.76)	31.87 (15.85)	17.55 (8.73)
μ* (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	78.05	55.84	114.73	63.18
σ <sub>0</sub> (Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	10.93	11.12	288.10	101.65

Los valores de estas magnitudes ópticas fueron calculados utilizando un cociente de masa m\*/m = 7,3. Entre paréntesis se encuentran los valores calculados para un cociente de masa de 3,6.

Es interesante destacar que la frecuencia del plasma es mayor para el compuesto con rutenio en un 80% que para el de 100%. Una posible explicación es que debido al desorden, en la primera de estas muestras algunos electrones de titanio pasaron a formar parte de la banda de conducción incrementando de esta forma el número de portadores libres respecto a la muestra pura.

Resumiendo, con la sustitución de titanio por rutenio, las bandas típicas del SrTiO<sub>3</sub> se apantallan gradualmente, el carácter aislador del mismo sufre una transición de Mott cuando la contribución de titanio y rutenio es similar, para dominar el carácter semimetálico cuando el rutenio domina en la muestra.

#### Referencias

- 1 - Cuffini S.L., Macagno V.A., Carbonio R.E., Melo A., Trollund E. y Gautier J.L., J. Solid State Chem. **105**, 161-170 (1993).
- 2 - Cuffini S.L., Carbonio R.E., Ferroelectrics, **152**, 520-526 (1994).
- 3 - Gervais F. y Servoin J.L., Phys. Rev. B. **47**, 13-20 (1993).
- 4 - Kurosawa T., J. Phys. Soc. Japan, **161**, 298-1310 (1961).
- 5 - de la Cruz F.P., Massa N. E., Cuffini S.L. y Carbonio R.E., Ferroelectrics, **185**, 277-280 (1996).
- 6 - Cox P.A., Egdell R.G., Godenough J.D., Hammet A. y Naish C.C., J. Phys. C. **16**, 213-218 (1983).