

## Propiedades magnéticas del sistema de aleaciones $\text{CuAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$ ( $x = 0.50, 0.75$ )

M. A. Villarreal, P. Grima, M. Quintero, and E. Moreno  
*Centro de Estudios en Semiconductores, Departamento de Física,  
 Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias,  
 Apartado de Correos N° 1, La Hechicera, Mérida 5251, Venezuela,  
 e-mail: mavu@ula.ve*

J. Fernández  
*Laboratorio de Análisis de Químico y Estructural de Materiales,  
 Departamento de Física, Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias,  
 Apartado de Correos N° 1, La Hechicera, Mérida 5251, Venezuela.*

P. Silva and J. Villegas  
*Laboratorio de Física de la Materia Condensada, Centro de Física,  
 Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC),  
 Carretera Panamericana Km. 11, Apartado 21827, Caracas 1020-A, Venezuela.*

Received 26 June 2012; accepted 12 June 2013

En este trabajo se reporta la síntesis, la caracterización estructural y las propiedades magnéticas del sistema de aleaciones  $\text{CuAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  ( $x = 0.50, 0.75$ ). Las muestras fueron sintetizadas utilizando la técnica de fusión directa. El análisis químico (EDX) permitió establecer las relaciones estequiométricas de las muestras. El análisis por difracción de rayos-X indica que las fases principales de las aleaciones cristalizan en el sistema tetragonal con parámetros de celda:  $a = 5.312(1)$  Å,  $c = 10.389(2)$  Å para  $x = 0.50$  y  $a = 5.314(2)$  Å,  $c = 10.393(2)$  Å para  $x = 0.75$ . Estas aleaciones presentan un comportamiento antiferromagnético con temperaturas de Néel de 37 K y 39 K, respectivamente. El ancho de línea EPR de las aleaciones muestran un comportamiento paramagnético entre 100 y 610 K. El campo de resonancia y el factor  $g$  muestran una ligera variación con la temperatura. Estos resultados se discuten en términos de los vecinos más cercanos de los pares de espín-acoplado del  $\text{Cr}^{+3}$  ( $S = 3/2$ ).

*Descriptores:* Semiconductores magnéticos diluidos; difracción de rayos-X en muestras policristalinas; susceptibilidad magnética; resonancia paramagnética electrónica.

The synthesis, structural characterization and magnetic properties of alloy system  $\text{CuAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  ( $x = 0.50, 0.75$ ) are reported. The samples were synthesized by using the direct fusion technique. The chemical analysis (EDX) confirmed the stoichiometric ratio for the concentrations. The powder diffraction patterns were indexed and the principal phases crystallizes with tetragonal symmetry with unit cell parameters  $a = 5.312(1)$  Å,  $c = 10.389(2)$  Å for  $x = 0.50$  and  $a = 5.314(2)$  Å,  $c = 10.393(2)$  Å for  $x = 0.75$ . These alloys behave as antiferromagnetic, with Néel temperatures of 37 K and 39 K, respectively. The EPR linewidth for these alloys shows a paramagnetic behavior between 100 and 610 K. The resonance field and the  $g$  factor show a slight variation with temperature. These results are discussed in terms of nearest-neighbor  $\text{Cr}^{+3}$  ( $S=3/2$ ) spin-coupled pairs.

*Keywords:* Dilute magnetic semiconductors; X-ray powder diffraction; magnetic susceptibility; electron paramagnetic resonance.

PACS: 61.66.Fn; 75.30.Cr; 76.30.-v

### 1. Introducción

Ha surgido un gran interés en el estudio de semiconductores que muestran un orden ferromagnético a temperatura ambiente, debido a la posibilidad de utilizarlos en futuros dispositivos de espintrónica [1]. Además de las aplicaciones tecnológicas potencialmente relevantes y de los resultados experimentales importantes [2-4], es interesante desde el punto de vista fundamental centrarse en las propiedades electrónicas de las calcopiritas magnéticas diluidas (CMD), esto es, diferentes calcopiritas dopadas con diferentes metales de transición. Como es conocido, existen dos tipos de calcopiritas: la familia II-IV-V<sub>2</sub> y la familia I-III-VI<sub>2</sub>. La primera clase representa el ternario análogo de los semiconductores III-V, donde el elemento de la tercera columna es sustituido por un elemento de la segunda y cuarta columna, alternati-

vamente. De manera similar, la segunda clase de calcopirita es el homólogo ternario de los semiconductores II-VI, donde el catión es sustituido por un elemento de la primera y/o tercera columna, alternativamente. Por lo tanto, los ternarios ofrecen un inmenso terreno de juego para lograr diferentes propiedades electrónicas y magnéticas, debido a la gran variedad de sitios donde el metal de transición (MT) puede ser ubicado: de hecho, un MT puede sustituir los sitios II y/o IV en la primera clase de calcopirita, y los sitios I y/o III en la segunda clase. En este sentido, diferentes MT, con sus correspondientes números de electrones- $d$ , pueden tener diferentes estados de valencia cuando son sustituidos en el mismo sitio de la calcopirita [5]. En particular, los compuestos  $\text{CuAlS}_2$  y  $\text{AgGaS}_2$  dopados con Cr muestran a tener una temperatura de Curie notablemente alta (por encima de la temperatura ambiente) [6], aunque el cálculo fue basado en la teoría de cam-

po medio, que sobreestima el valor real de la temperatura de Curie. Con el fin de determinar la caracterización estructural y el comportamiento magnético de estas aleaciones, presentamos en este trabajo un estudio de EDX, difracción de rayos X, susceptibilidad magnética y resonancia paramagnética electrónica del sistema de aleaciones  $\text{CuAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  ( $x = 0.50$  y  $0.75$ ).

## 2. Procedimiento Experimental

Las aleaciones fueron sintetizadas por fusión directa de sus elementos constituyentes (componentes de alta pureza 6N), pesados en relaciones estequiométricas apropiadas, dentro de una cápsula de cuarzo sellada al vacío. Esta cápsula se sometió previamente a pirolisis para evitar que los componentes puros reaccionaran con el cuarzo. En la primera etapa, el proceso de fusión se llevó a cabo dentro de un horno calentado a razón de  $40^\circ\text{C/h}$  hasta alcanzar los  $450^\circ\text{C}$  y luego a razón de  $20^\circ\text{C/h}$  hasta alcanzar los  $1050^\circ\text{C}$ . Así, las aleaciones se mantuvieron a esa temperatura por espacio de 276 horas. Finalmente, las muestras fueron enfriadas hasta temperatura ambiente a razón  $6^\circ\text{C/h}$  durante 50 h. El tamaño de los lingotes fue de 12 mm de largo por 8 mm de diámetro. Se cortaron muestras tipo pastillas de 1.5 mm de espesor y se utilizaron las extraídas de la región central de los lingotes, una para la difracción de rayos-X y otra tanto para el análisis químico como para las medidas magnéticas. La homogeneidad de las muestras se corroboró mediante análisis químicos con EDX realizados en tres regiones diferentes de las mismas. El análisis químico semicuantitativo se realizó utilizando un Microscopio SEM Hitachi S-2500. Los patrones de difracción de rayos-X en las muestras se obtuvieron con un difractómetro Bruker D8 operando en una geometría Bragg-

Brentano, se uso radiación filtrada  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.54059\text{\AA}$ ) con el tubo de rayos-X a 40 kV y 40 mA. Los datos fueron colectados en el rango  $10-70^\circ$  en  $2\theta$ , con un paso de  $0.02^\circ$  y un tiempo de conteo de 1 segundo por paso. Las medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura, en el rango de 2 a 300 K y con un campo magnético externo de 100 Gauss, fueron realizadas usando un magnetómetro SQUID. Las medidas de resonancia paramagnética electrónica en las aleaciones fueron realizadas en un espectrómetro BRUKER EMX de banda X, en el rango de temperatura de 100 a 610 K.

## 3. Resultados y discusiones

En las Tablas I y II se muestran el porcentaje atómico y las relaciones estequiométricas obtenidas para tres regiones diferentes de las aleaciones, con valores promedios: Cu: 0.78 ( $\pm 0.17$ ), Al: 0.53 ( $\pm 0.03$ ), Cr: 0.60 ( $\pm 0.12$ ), S: 2.09 ( $\pm 0.09$ ) para  $x = 0.50$  y Cu: 0.93 ( $\pm 0.10$ ), Al: 0.24 ( $\pm 0.03$ ), Cr: 0.75 ( $\pm 0.05$ ), S: 2.08 ( $\pm 0.08$ ) para  $x = 0.75$ , que corresponde a una relación cercana a la esperada para esta aleación. La Fig. 1 presenta los patrones de difracción de rayos-X (DRX) de las muestras. La muestra  $x = 0.50$  presenta tres fases: la fase principal es  $\text{CuAlS}_2$  (calcopirita), la fase secundaria es  $\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{Al}_{0.5}\text{S}_4$  (cúbica) y la tercera fase es  $\text{CuCrS}_2$  (romboédrica). La muestra  $x = 0.75$  tiene como fase principal  $\text{CuAlS}_2$ , la fase secundaria es  $\text{CuCrS}_2$  y se observa una tercera fase no identificada. Los parámetros de celda fueron refinados utilizando el programa NBS, considerando como iniciales los de la estructura tetragonal del compuesto  $\text{CuAlS}_2$  [7] y los de la estructura romboedrica del compuesto  $\text{CuCrS}_2$  [8]. La Tabla III resume los parámetros de celda obtenidos en el refinamiento de las fases principales de estas aleaciones.

TABLA I. Análisis químico para la concentración  $x = 0.50$ .

Elemento	Región superior			Región central			Región inferior		
	% Atóm	Error %	Esteq	% Atóm	Error %	Esteq	% Atóm	Error %	Esteq
Cu	16.27	0.31	0.65	22.78	0.33	0.91	19.40	0.31	0.78
Al	10.12	0.12	0.40	14.42	0.15	0.58	15.15	0.15	0.61
Cr	22.20	0.22	0.89	10.63	0.16	0.43	12.30	0.15	0.49
S	51.41	0.27	2.06	52.17	0.27	2.08	53.15	0.27	2.12

TABLA II. Análisis químico para la concentración  $x = 0.75$ .

Elemento	Región superior			Región central			Región inferior		
	% Atóm	Error %	Esteq	% Atóm	Error %	Esteq	% Atóm	Error %	Esteq
Cu	23.54	0.27	0.94	22.75	0.30	0.91	23.41	0.27	0.94
Al	6.21	0.12	0.25	5.49	0.15	0.22	6.35	0.15	0.25
Cr	17.50	0.22	0.70	19.75	0.16	0.79	18.95	0.15	0.76
S	52.75	0.27	2.11	52.00	0.27	2.08	51.29	0.27	2.05

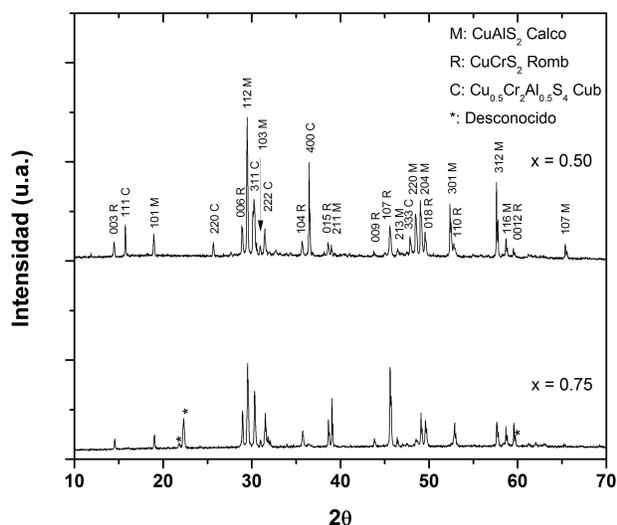


FIGURA 1. Patrones de difracción de rayos-X en polvo, para  $x = 0.50$  y  $0.75$ .

TABLA III. Parámetros de celda obtenidos para las aleaciones del sistema  $\text{CuAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$ .

Cr (%)	Fase cristalina			
	Tetragonal		Romboedral	
	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$a$ (Å)	$c$ (Å)
0.00 [7]	5.334 (1)	10.444 (2)	-	-
0.50	5.312 (1)	10.389 (2)	3.474 (2)	18.65 (1)
0.75	5.314 (2)	10.393 (2)	3.472 (1)	18.62 (1)
1.00 [8]	-	-	3.483	18.72

En la Fig. 2 se presentan las curvas de susceptibilidad magnética ZFC (enfriamiento a campo cero) y FC (enfriamiento con campo aplicado) de las muestras. Ambas curvas, ZFC y FC, presentan una transición paramagnética-antiferromagnética (PM-AFM) con un ligero aumento de la temperatura de Néel a medida que aumenta la concentración de Cr en las muestras. Sin embargo, la concentración  $x = 0.50$  muestra dos máximos (el primero cerca de 37 K y el segundo a 22 K), lo que sugiere que luego de la transición de fase PM-AFM aparece lo que podría ser una segunda transición hacia un estado metaestable o vidrio de espín, cerca de 15 K. La irreversibilidad en las curvas a temperaturas muy bajas sugiere que los efectos de anisotropía son importantes en este rango, ya que es el rango donde los efectos térmicos son pequeños comparados con la anisotropía como para influir en las direcciones de los espines cuando el campo magnético aplicado es pequeño o nulo. Así, en la muestra policristalina los diferentes cristalitas pueden actuar de manera formalmente similar a los dominios y producir efectos de histéresis [9].

La Fig. 3 muestra las curvas del inverso de la susceptibilidad magnética ZFC para las concentraciones. Se puede observar a temperaturas bajas desviaciones de la ley Curie-Weiss debido a la formación de clúster magnéticos y el rango

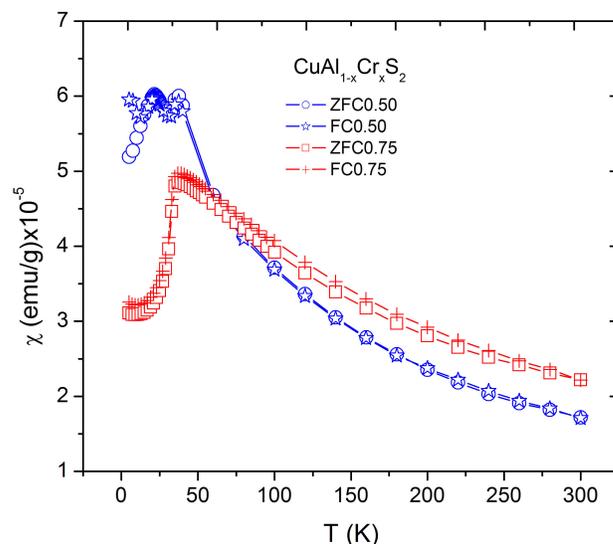


FIGURA 2. Susceptibilidad magnética en función de la temperatura para las aleaciones  $x = 0.50$  y  $0.75$ .

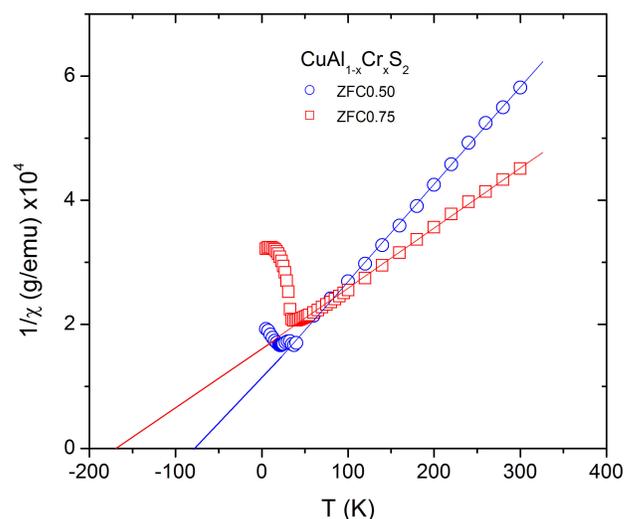


FIGURA 3. Inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para las concentraciones  $x = 0.50$  y  $0.75$ .

de temperaturas altas esta caracterizado por un comportamiento paramagnético, tipo ley de Curie-Weiss. Usando la ley de Curie-Weiss, dada por la expresión:  $\chi = C/(T - \theta)$ , ajustamos las curvas del inverso de la susceptibilidad. La Tabla IV presenta los resultados de la constante de Curie experimental, la constante de Curie teórica, la temperatura de Curie-Weiss, y el momento efectivo para estas concentraciones, junto a los resultados para la concentración  $x = 1.0$  publicados recientemente [10].

La constante de Curie teórica fue determinada usando la ecuación:

$$C_{\text{teo}} = \frac{xN_A\mu_B^2g^2J(J+1)}{3k_BW} \quad (1)$$

donde:  $N_A$ , es el número de Avogadro y  $W$ , el peso molecular de la muestra.

TABLA IV. Comportamiento magnético del sistema  $\text{CuAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$ .

x (transición magnética)	$C_{\text{teo}}$ (emuK/g) $10^{-3}$	$C_{\text{exp}}$ (emuK/g) $10^{-3}$	$\theta_{cw}$ (K)	$T_N$ (K)	$\mu_{\text{eff}}$ ( $\mu_B$ )
0.50 (PM-AFM-VE)	5.62	6.30	-78	37	4.1
0.75 (PM-AFM)	8.12	9.82	-166	39	4.3
1.0 (PM-AFM) [10]	-	-	-110	40.5	3.9

Luego, considerando el ión magnético  $\text{Cr}^{+3}$ , pero con un bloqueo del momento angular total de la muestra,  $L = 0$ ,  $S = 3/2$ ,  $J = 3/2$ , que conlleva a un factor de Lande  $g = 2$ , se obtienen las constantes de Curie teóricas cuyos valores están muy cercanos a los determinados del experimento con una discrepancia entre 3 y 20 %.

Los valores de la constante de Curie experimental son ligeramente mayores que los valores calculados para la constante de Curie teórica, aumentando su discrepancia a medida que la concentración aumenta. Esta diferencia podría estar asociada a la presencia de pequeñas trazas de fases secundarias (magnéticas) en las muestras del sistema  $\text{CuAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$ , la cual daría una inexactitud en la masa del material y de aquí en las medidas de la susceptibilidad magnética.

El compuesto  $\text{CuCrS}_2$  presenta un comportamiento anti-ferromagnético con una temperatura de Néel de 40.5 K [10], por lo que pensamos que la señal magnética que se observa en las muestras ( $x = 0.50$  y  $0.75$ ) se debe a esta fase presente en las mismas, considerando que la fase principal ( $\text{CuAlS}_2$ ) es diamagnética. Finalmente, se observa que la temperatura de Néel aumenta ligeramente con un incremento de la concentración. Esto es razonable ya que al aumentar la concentración se aumenta el número de iones magnéticos en las muestras.

En la Fig. 4 se presentan las curvas de ancho de línea  $\Delta H_{pp}$  en función de la temperatura para las aleaciones  $x = 0.50$  y  $0.75$ . Se puede observar que  $\Delta H_{pp}$  varía suavemente por encima de temperatura ambiente. Este comportamiento es el esperado en materiales paramagnéticos. Por debajo de temperatura ambiente  $\Delta H_{pp}$  aumenta, siendo más pronunciado este aumento para  $x = 0.75$ . Este comportamiento fue estudiado por Huber *et al.* [11] en sistemas antiferromagnéticos y por Oseroff *et al.* [12] en vidrios de espín.

Muchos trabajos han sido desarrollados para explicar el comportamiento del ancho de línea en función de la temperatura [13], la gran mayoría basados en la idea central de Oseroff [14] quien atribuye un incremento del ancho de línea a un aumento de las relajaciones cuando la temperatura se aproxima a la temperatura de transición. Chehab *et al.* [15-16] y Woolley *et al.* [17] explican el comportamiento de  $\Delta H_{pp}$ , pa-

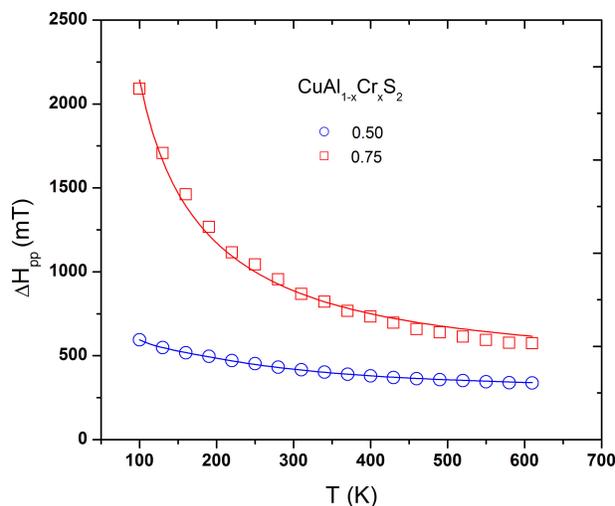


FIGURA 4. Ancho de línea en función de la temperatura para  $x = 0.50$  y  $0.75$ .

ra compuestos magnéticamente diluidos, a partir de la idea de Bhagat *et al.* [18-19] quien sugirió que la variación de  $\Delta H_{pp}$  con la temperatura es una consecuencia del ensanchamiento no-homogéneo de la línea (espectro) de resonancia, causado por la distribución aleatoria de los iones del elemento de transición. En este orden, Silva [20] propone la expresión siguiente:

$$\Delta H_{pp} = \Delta H_{\infty} \left( 1 - \frac{\theta}{T} \right) e^{-J \frac{T_f}{T}} \quad (2)$$

donde: el factor exponencial hace referencia al inverso de los tiempos de correlación entre los espines, que está relacionado de alguna manera con un tiempo de relajación espín-espín, el cual permite explicar el  $\Delta H_{pp}$  del espectro EPR en función de la temperatura.  $\Delta H_{\infty}$ , es el ancho de línea a una temperatura muy elevada, este parámetro contiene información referente a la concentración de iones magnéticos del sistema y al tipo de interacción que domina el comportamiento de la señal de resonancia a temperaturas por encima de la temperatura de transición. Un término que contiene el parámetro  $J$ , que puede asumir los valores 1 o -1, dependiendo del tipo de transición (vidrio de espín o antiferromagnético) que ocurre en el sistema.  $T_f$ , es un parámetro que se relaciona con la temperatura de congelamiento (o bloqueo) si el sistema tiene una transición hacia vidrio de espín, o con la temperatura de Néel si el sistema muestra una transición hacia el estado antiferromagnético, y  $\theta$  es la temperatura de Curie-Weiss.

Se realizó el ajuste del ancho de línea (líneas continuas azul y roja, respectivamente, en la Fig. 4) con la Ec. (2). Aún cuando la curva se ajusta muy bien, encontramos que los valores obtenidos para los parámetros  $\theta$  y  $T_f$  difieren de los valores obtenidos en las medidas de susceptibilidad magnética para estas concentraciones. Con el fin de mejorar los resultados utilizamos la fórmula de Silva más el término inhomogéneo de la ecuación de Chehab [15], que llamaremos fórmula de Silva-modificada, dada por la expresión:

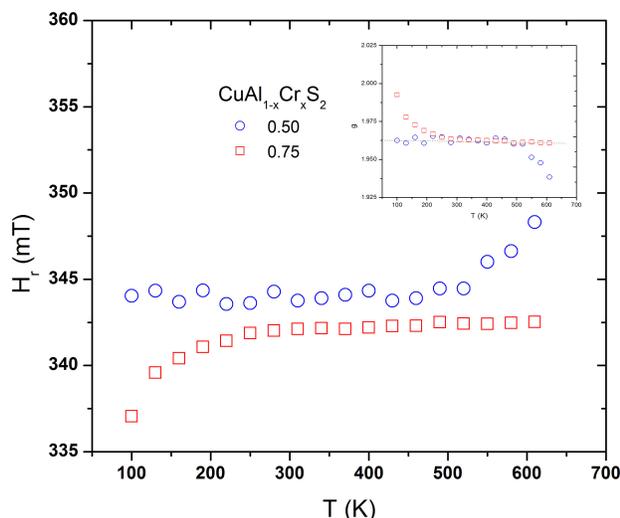


FIGURA 5. Campo de resonancia en función de la temperatura para  $x = 0.50$  y  $0.75$ . En el inserto se muestra el factor  $g$  para cada concentración, la línea cortada es una ayuda visual con  $\sim 1.96$ .

TABLA V. Parámetros de ajuste del ancho de línea en función de la temperatura para  $x = 0.50$  y  $0.75$ .

$x$	(mT)	$\theta$ (K)	(K)		(K)
0.50	$26.6 \pm 0.6$	$-105.1 \pm 4.0$	$45.3 \pm 1.5$	-1	-2482
0.75	$38.4 \pm 3.6$	$-200.2 \pm 5.5$	$43.4 \pm 2.4$	-1	-2336

$$\Delta H_{pp} = \Delta H_{\infty} \left( 1 - \frac{\theta}{T} \right) e^{-j \frac{T_f}{T}} + \Gamma e^{-\frac{T}{T_f}} \quad (3)$$

donde:  $\Gamma$  es un parámetro empírico asociado con el congelamiento de los espines y los demás términos ya fueron definidos.

Se puede apreciar que el valor obtenido -1 para el parámetro  $j$ , indica una posible existencia de una transición de la fase paramagnética hacia un estado antiferromagnético. El valor negativo obtenido para  $\theta$  indica un dominio de las interacciones antiferromagnéticas y el valor de  $T_f$  es cercano a la temperatura de Néel observada en las medidas de susceptibilidad magnética.

La Fig. 5 muestra la dependencia con la temperatura del campo de resonancia y el factor  $g$  (en el inserto) para las aleaciones. De la figura se puede observar que para  $x = 0.50$ ,  $H_r$  varía suavemente con la temperatura hasta aproximadamente 500 K, luego aumenta ligeramente hasta 610 K, mientras que el factor varía suavemente con la temperatura hasta aproximadamente 500 K y luego disminuye ligeramente hasta 600 K. Para  $x = 0.75$ , aumenta ligeramente hasta 300 K para luego permanecer casi constante hasta 610 K y el factor disminuye ligeramente hasta 300 K para luego permanecer casi constante hasta 610 K.

Las fluctuaciones del factor  $g$  en estas concentraciones se encuentran dentro del error experimental, aproximadamente 10%. Los valores promedios del factor  $g$  son: 1.96 (0.50) y 1.97 (0.75), con una desviación estándar de 0.01, valores que se encuentran en el intervalo del caso particular del Cr (III) [21].

En cuanto a las medidas de EPR para  $x = 0.75$ , tanto  $\Delta H_{pp}$  y el factor  $g$  revelan la presencia de una fuerte correlación magnética (Cr-Cr) de corto alcance para  $T < 300$  K. Por encima de temperatura ambiente los espines de  $\text{Cr}^{+3}$  se comportan casi de forma independiente, ya que el factor  $g$  es aproximadamente independiente de la temperatura.

## 4. Conclusiones

Se sintetizó el sistema de aleaciones  $\text{CuAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  ( $x = 0.50$  y  $0.75$ ) y se investigó la estructura cristalina y las propiedades magnéticas de las muestras. La difracción de rayos-X mostró que las aleaciones presentan una mezcla de fases; una fase principal ( $\text{CuAlS}_2$ ) diamagnética y otra fase antiferromagnética ( $\text{CuCrS}_2$ ), que es la fase que origina la señal magnética observada en las muestras. Con un aumento de la concentración de Cr en el sistema, se observa un ligero aumento en la temperatura de Néel, lo cual es razonable ya que se aumenta el número de iones magnéticos en las muestras.

## Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por el CDCHTA de la Universidad de Los Andes, Proyecto No. NURR-C-497-08-05-B.

1. S.A. Wolf, A.Y. Chtchelkanova y D.M. Treger, *IBM J. Res. & Dev.* **50** (2006) 101.
2. G.A. Medvekin, T. Ishibashi, T. Nishi y K. Hiyata, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000) L949.
3. S. Choi *et al.*, *Solid State Commun.* **122** (2002) 165.
4. S. Cho *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002) 257203.
5. S.Y. Sarkisov y S. Picozzi, *J. Phys: Condens. Mater* **19** (2007) 016210.
6. T. Kamatani y H. Akai, *Mater. Sci. Semicond. Process* **6** (2003) 389.
7. G. Brandt, A. Räuber y J. Schneider, *Solid State Communications* **12** (1973) 481-483.
8. P. F. Bongers *et al.*, *J. Phys. Chem. Solids.* **29** (1967) 977-984.
9. E. Quintero *et al.*, *Journal of Alloys and Compounds* **471** (2009) 16.

10. G. C. Tewari, T. S. Tripathi y A. K. Rastogi, *Journal of Electronic Materials* **39** (2010) 1133-1139.
11. D. L. Huber, *Phys. Rev.* **B6** (1972) 3180.
12. S. B. Oseroff, *Phys. Rev.* **B25** (1982) 6584.
13. J. Mantilla, *Tesis Doctoral* (Universidad de Sao Paulo 2004)
14. S. B. Oseroff, R. Calvo y W. Giriat, *Solid State Comm.* **37** (1980) 539.
15. S. F. Chehab y J. C. Woolley, *J. Less-Common Metals.* **106** (1985) 13.
16. S. F. Chehab J. C. Woolley, A. Manoogian y G. Lamarche, *J. Magn. Magn. Mater.* **62** (1986) 312.
17. J. C. Woolley, S. F. Chehab, T. Donofrio, S. Manhas, A. Manoogian y G. Lamarche, *J. Magn. Magn. Mater.* **66** (1987) 23.
18. D. J. Webb, S. M. Bhagat y J. K. Furdyna, *J. Appl. Phys.* **55** (1984) 2310.
19. H. A. Sayad y S. M. Bhagat, *Phys. Rev.* **B31** (1985) 591.
20. P. Silva, J. Fermin, M. Chourio, L. Betancourt y V. Sagredo, *Cryst. Res. Tech.* **1-2** (1996) 559.
21. A. Solano y M. E. Sosa, *Revista de la Sociedad Química de México* **44** (2000) 168-175.