

Mediciones del perfil de absorción de potencia a microondas en materiales ferroeléctricos y magnetoferroeléctricos

G. Alvarez

Departamento de Ciencias de los Materiales
ESFM-IPN

R. Zamorano

Departamento de Física, Escuela Superior de Física y Matemáticas, IPN
U. P. A. L. M. Edificio 9, Av. Instituto Politécnico Nacional S/N, Col. San Pedro Zacatenco, 07738 México, DF, México

R. Font, J. Portelles*

Departamento de Física Aplicada, Facultad de Física, Universidad de la Habana
San Lázaro y L. Vedado, CP 10400, La Habana, Cuba

C. Román, M. Castellanos

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México
Cd. Universitaria, 04510 México DF, México

J. Heiras

*Centro de Ciencias de la Materia Condensada, UNAM
Apartado Postal 2681, 22800 Ensenada, B. C., Baja California, México
(Recibido: 20 de octubre de 2004; Aceptado: 20 de febrero de 2005)

En este trabajo se reporta el perfil de absorción no-resonante de microondas como función de la temperatura, experimentalmente denominado MAMMAS (Magnetically Modulated Microwave Absorption Spectroscopy). El registro de frecuencias es de 8.8-9.8 GHz (Banda X) en materiales ferroeléctricos BaTiO_3 (BT) y PbTiO_3 (PT), y magnetoferroeléctricos YMnO_3 (YM) y $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PFN) en polvo. El perfil MAMMAS de los cerámicos BT y PT son debidos a procesos de absorción de microondas asociados con los dipolos eléctricos del material. En el perfil MAMMAS de los magnetoferroeléctricos YM y PFN se detecta la transición para-antiferromagnética, y solamente para el PFN se obtuvo la transición ferro-paraelectrica; en el perfil MAMMAS se logra distinguir procesos de absorción asociados a dipolos eléctricos o dipolos magnéticos. Cada uno de ellos es predominante en diferentes regiones de temperatura. A temperaturas bajas y/o cercanas a la transición magnética, la absorción de dipolos paramagnéticos es dominante. A altas temperaturas los dipolos eléctricos, con considerable excitación térmica, dominan la absorción de microondas.

Palabras clave: Cerámicos; Resonancia paramagnética electrónica; Ferroeléctricos; Magnetoferroeléctricos; Transiciones de fase

In this work, we report the profile of non-resonant power absorption of microwaves as a function of temperature; Experimentally named MAMMAS (Magnetically Modulated Microwave Absorption Spectroscopy). The working frequencies is 8.8-9.8 GHz (X-band) on powder samples of ferroelectric BaTiO_3 (BT) and PbTiO_3 (PT), and magnetoferroelectric YMnO_3 (YM) and $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PFN).

MAMMAS profile on ceramic samples BT and PT is due to processes of microwaves absorption associated with electric dipoles. MAMMAS profile for magnetoferroelectrics YM and PFN detect the para-antiferromagnetic transition, and only for the PFN we detect the ferro-paraelectric transition. In the MAMMAS profile it is possible to distinguish processes of absorption associated to electric dipoles or magnetic dipoles. Each one of them is predominant at different regions of temperature. At low temperatures and/or near the magnetic transition, the absorption of paramagnetic dipoles is dominant. At high temperatures the electric dipoles, with considerable thermal excitation, dominates the microwaves absorption.

Keywords: Ceramics; Electron paramagnetic resonance; Ferroelectrics; Magnetoferroelectrics; Phase Transitions

1. Introducción

La electrónica moderna opera cada vez mas a altas frecuencias, como ocurre en aparatos de medición, computadoras, osciloscopios, analizadores de frecuencias y telefonía, llegando actualmente a la región de los Gigahertz

(GHz). Adicionalmente, en la industria electrónica la optimización y miniaturización de estos aparatos ha requerido el empleo de cerámicas ferroeléctricas [1,2]. Por lo anterior, es necesario ampliar la caracterización electrodinámica de materiales ferroeléctricos a muy altas frecuencias, y en particular a GHz.

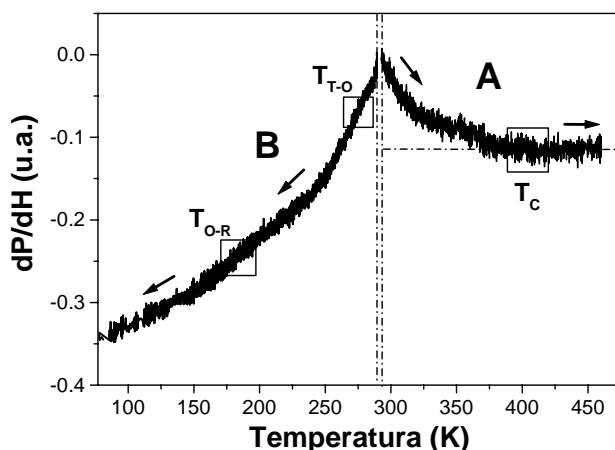


Figura 1. Perfiles MAMMAS del cerámico BT en polvo, en los perfiles A y B se calienta y enfriá el material respectivamente; los rectángulos muestran las posiciones relativas en temperatura de las transiciones: Curie (T_c), tetragonal-ortorrómica (T_{T-O}) y ortorrómica-romboédrica (T_{O-R}). Las líneas puntadas son solo guías para los ojos, en particular las líneas puntadas verticales muestran la región de temperatura sin medir.

Una técnica de gran importancia es el perfil de absorción de potencia a microondas en función de la temperatura; la cual establece los tipos de dependencias funcionales de absorción que indican discontinuidades, puntos característicos, y los mecanismos de absorción de energía electromagnética presentes. En algunos trabajos se establece que esta señal es debida principalmente a: (1) la interacción de las microondas con los dipolos magnéticos o eléctricos presentes en el material [3-5], y (2) esta señal se origina por cambios en el comportamiento de la resistencia del material a frecuencias de microondas [6].

El perfil de absorción no-resonante de microondas como función de la temperatura, experimentalmente denominada MAMMAS (Magnetically Modulated Microwave Absorption Spectroscopy), es una técnica sin contactos, no destructiva y altamente sensitiva, que ha sido empleada con éxito en la detección de transiciones superconductoras [5-7]. Recientes estudios muestran que materiales no superconductores presentan el perfil MAMMAS [3-5,8]; esta técnica ha sido empleada además para detectar transiciones magnéticas [4,5,8]. En la actualidad se está desarrollando lentamente una comprensión microscópica de los procesos de absorción de energía a microondas que participan.

El perfil de absorción a microondas de un material ferroeléctrico es debido principalmente a la presencia de dipolos eléctricos, inducidos por su estructura cristalina, los cuales pueden seguir al campo de microondas tomando así energía del campo oscilante y originando una absorción; el movimiento de los dipolos es restringido o disipativo, así, para continuar su movimiento deben de seguir absorbiendo energía del campo de microondas.

Al aumentar la temperatura de estos materiales se incrementa la excitación térmica, en consecuencia los dipolos eléctricos absorben todavía aun más energía de las

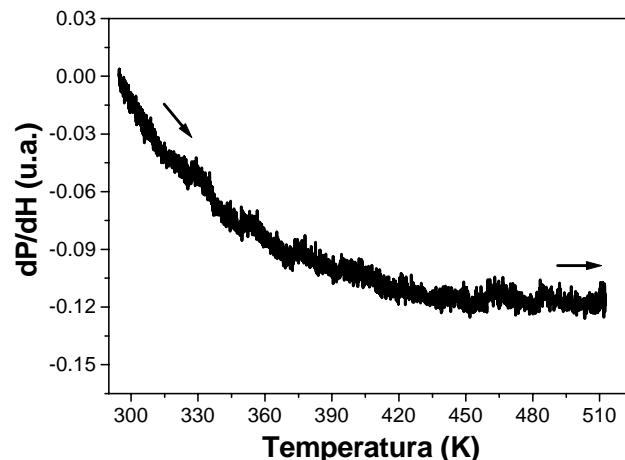


Figura 2. Perfil MAMMAS del ferroeléctrico PT en polvo al calentar el material.

microondas pues tienen más libertad para moverse; al llegar a la temperatura de Curie (T_c) desaparecen estos dipolos eléctricos y disminuye la absorción drásticamente. Además, al enfriar estos materiales disminuyen los fonones térmicamente excitados, teniendo menor movilidad los dipolos, y por tanto se espera una disminución de la absorción de microondas.

Todo sistema ferroeléctrico que presente en su estructura un átomo magnético (por ejemplo Fe y Mn), ya sea en forma estructural o por dopaje, va a presentar un perfil de absorción muy distinta en comparación a un material sin componente magnética; debido a que los espines electrónicos y nucleares absorben por separado, además de que interactúan a través del acoplamiento hiperfino. La componente de absorción magnética de los ferroeléctricos aunque muchas veces es débil, en otros sistemas como el $Pb_{1-x}Eu_xTi_{1-y}Mn_yO_3$ [9] no puede ignorarse. En un material ferroeléctrico que contenga momentos magnéticos, estos serán otros centros de absorción de microondas; debido a que los momentos magnéticos también interactúan con el campo de microondas extrayendo de él energía. Se espera que la absorción paramagnética de microondas refleje un comportamiento de acuerdo con el factor de Boltzmann de las poblaciones de los niveles energéticos, esto es, aumente (disminuya) la absorción al disminuir (incrementarse) la temperatura del material en el factor $e^{(-E/kT)}$; con E la energía y k la constante de Boltzmann.

Si el material presenta un ordenamiento magnético (ferromagnético o antiferromagnético) la dinámica de los momentos magnéticos cambia y se vuelve más compleja; en particular, en el orden ferromagnético la absorción de microondas aumenta considerablemente respecto al caso paramagnético.

Por otra parte, es bien conocido que el ordenamiento magnético se origina por la interacción de intercambio entre los espines electrónicos, mientras que el ordenamiento ferroeléctrico está dado por la interacción electrostática clásica de dipolos anclados en la red cristalina [10]. Los materiales en donde coexiste

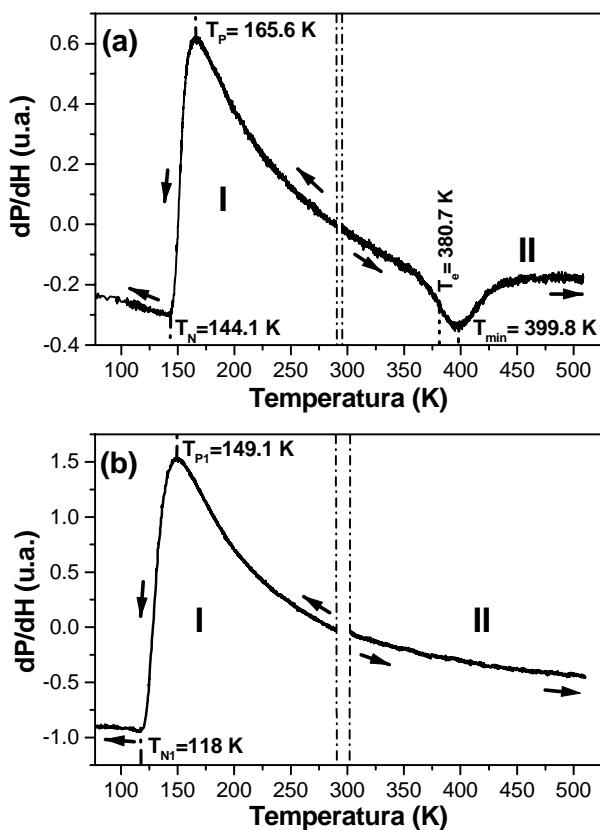


Figura 3. (a) Perfiles MAMMAS del magnetoferroeléctrico PFN en polvo, en los perfiles I y II se enfria y calienta el material respectivamente. (b) Perfiles MAMMAS del MnO en polvo en las mismas regiones de temperatura. Las líneas puntadas centrales muestran la región de temperatura sin medir.

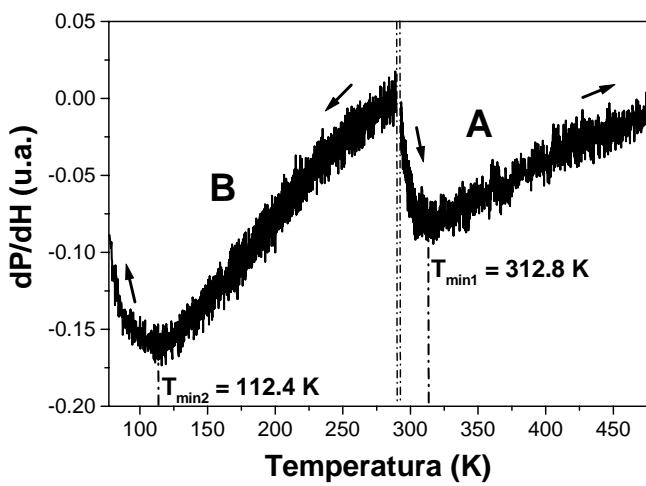


Figura 4. Perfiles MAMMAS del magnetoferroeléctrico YM en polvo, en los perfiles A y B se calienta y enfria el material respectivamente; las líneas puntadas centrales muestran la región de temperatura sin medir.

simultáneamente el ordenamiento ferroeléctrico y magnético se denominan ferroelectromagnetos o magnetoferroeléctricos, como son los casos de $Y\text{MnO}_3$ [11] y $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ [12]. El ordenamiento magnético de los iones Fe^{+3} en el PFN es debido a que la estructura perovskita presenta la condición de que los ángulos en las cadenas Fe-O-Fe son cercanos o iguales a 180° , facilitando el ordenamiento magnético mediante una interacción de intercambio indirecta entre los iones de Fe a través de los iones de O [12,13]. Adicionalmente, el ordenamiento magnético de los iones Mn^{+3} en el YM, es una típica configuración de un material antiferromagnético triangular debido a su estructura hexagonal [13,14].

En esta investigación se obtiene y estudia el perfil MAMMAS en los materiales ferroeléctricos en polvo BaTiO_3 (BT) y PbTiO_3 (PT) en las regiones de temperatura de 293-510 K y/o 289-77 K, y en los magnetoferroeléctricos en polvo $Y\text{MnO}_3$ (YM) y $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PFN) en los mismos intervalos de temperatura. Los perfiles de absorción de potencia son discutidos, resaltando sus principales características y diferencias originadas por sus propiedades magnéticas-eléctricas; proponiendo rasgos distintivos asociados a la absorción de microondas por dipolos eléctricos, que se diferencian de la absorción por dipolos magnéticos.

2. Método experimental

Como material fuente se emplearon ferroeléctricos en polvo BT con pureza 99.7% y PT con pureza 99.5% (Alpha Aesar). El material magnetoferroeléctrico PFN usado fue sintetizado a partir de mezcla de polvos de PbO con 98% de pureza, Fe_2O_3 con 99% de pureza y Nb_2O_5 al 99.99% de pureza (Aldrich), por medio del método reacción de estado sólido [15]; calcinación a 800°C , y sinterizado a 1050°C en una atmósfera de PbZrO_3 durante 2 horas. El magnetoferroeléctrico YM, también fue preparado por reacción en estado sólido, a partir de polvos de MnCO_3 y Y_2O_3 Alpha Aesar y Aldrich con purezas de 99.9% y 99.99% respectivamente; descarbonatado a 500°C y sinterizado a 1200°C durante 6 horas en una atmósfera de aire. Se realizó un análisis por difracción de rayos X de polvos a temperatura ambiente en los materiales estudiados, mediante un difractómetro Siemens D5000 a base de radiación K_α de Cu. Mostrando una estructura tetragonal para BT y PT, romboedral para PFN y hexagonal para YM, similares a las reportadas en la literatura [13,14,16]; sin tener trazas de impurezas.

La investigación del perfil MAMMAS fue realizada usando un espectrómetro modificado de resonancia paramagnética electrónica modelo JEOL JES-RES 3X, a frecuencias de 8.8-9.8 GHz (Banda X), a una potencia incidente de 7 mW. Este perfil fue registrado a un campo magnético DC de 600 G y un campo AC de modulación de 2 y 4 G a 100 KHz. Los materiales fueron enfriados y calentados lentamente a razón ~ 1 K/min en los intervalos de temperatura de 289-77 K y/o 293-510 K. Todos los materiales estudiados presentan un nivel inicial de

absorción de potencia distinto de cero, que será designado como el cero de la escala vertical por conveniencia. El esquema completo y detalles acerca de la instrumentación y toma de mediciones MAMMAS ha sido reportada ampliamente en las referencias [5] y [17].

3. Resultados y discusión

3.1 Perfil MAMMAS en el ferroeléctrico BT

En el perfil A (Fig. 1), se muestra el espectro MAMMAS del cerámico BT desde 293 K hasta 460 K. La absorción de microondas disminuye con el aumento de temperatura, y alrededor de la temperatura de Curie $T_c = 403$ K [16] el perfil MAMMAS tiende a un valor constante (-0.11 u.a.). Es sabido que la desaparición del estado ferroeléctrico a temperaturas mayores a T_c [16], es debido a que los centros de carga positiva (Ba^{+2} y Ti^{+4}) coinciden con los centros de carga negativa (O^{-2}) en la fase cúbica. En consecuencia, el nivel de absorción constante del perfil MAMMAS se asocia con la interacción entre el campo de microondas y vibraciones térmicas de la red.

A temperaturas por debajo de T_c , la estructura tetragonal del material induce que los centros de carga de los iones Ba^{+2} y Ti^{+4} se desplazan relativamente de los iones O^{-2} , originando la formación de dipolos eléctricos; por lo que la absorción de potencia entre 293 K a T_c es mayor, y será debida a estos dipolos eléctricos tetragonales.

En la misma Fig. 1, el perfil B, muestra el espectro MAMMAS para el cerámico BT al enfriar a partir de 289 K. La absorción de potencia va disminuyendo en forma exponencial decreciente conforme disminuye la temperatura hasta 77 K.

Este cerámico ferroeléctrico al disminuir la temperatura [16], presenta dos transiciones de fase estructurales a $T_{T-O} = 273$ K (tetragonal-ortorrómbica) y $T_{O-R} = 183$ K (ortorrómbica-romboédrica). No observándose ninguna anomalía en el comportamiento del perfil MAMMAS que se pueda asociar directamente con las dos transiciones estructurales a T_{T-O} y T_{O-R} . Esta forma de línea del perfil MAMMAS sugiere que los dipolos eléctricos tetragonales absorben microondas en forma más eficientemente que los dipolos eléctricos ortorrómbicos y romboédricos, y que la ley de absorción de los dipolos eléctricos es exponencial a partir de 289 K.

En la Fig. 1 los perfiles A y B presentan un cambio de signo en la pendiente de las rectas tangentes, este rasgo se asocia con el origen de dipolos eléctricos ortorrómbicos precursores a la transición de fase tetragonal-ortorrómbica con decrementos en la temperatura.

3.2 Perfil MAMMAS en el ferroeléctrico PT

La Fig. 2 presenta el perfil MAMMAS del cerámico PT a partir de 295 K. Este perfil presenta un decremento continuo de la absorción de potencia con el aumento de la temperatura. Es sabido que este cerámico tienen una alta

temperatura de Curie a ~ 763 K [16], que sobre pasa la máxima temperatura de nuestro experimento.

Esta disminución en la absorción de potencia es debido a que el número de dipolos eléctricos absorbidores de microondas, originados por la estructura tetragonal, disminuye al aumentar la temperatura del material; adicionalmente se incrementa la población de fonones térmicamente excitados.

3.3 Perfil MAMMAS en el magnetoferroeléctricos PFN

El perfil I de la Fig. 3(a), se muestra que el espectro MAMMAS del magnetoferroeléctrico PFN aumenta continuamente al enfriar de 289 K a ~ 186.5 K, comportamiento similar a una ley exponencial creciente; en esta región de temperatura el material es paramagnético [12]. Este rasgo del perfil MAMMAS refleja un comportamiento de acuerdo con el factor de Boltzmann de las poblaciones de los niveles energéticos [18,19], es decir, la población de los niveles energéticamente más bajos aumenta cuando la temperatura disminuye en un paramagneto; originando una mayor absorción de microondas. Alrededor de 183.7 K un nuevo proceso de absorción de energía a microondas surge y retarda la conducta anterior, este proceso esta asociado con la aparición de precursores al ordenamiento antiferromagnético. La absorción de microondas alcanza un máximo a $T_p = 165.6$ K y después disminuye rápidamente con la temperatura hasta $T_N = 144.1$ K. La absorción de potencia en el intervalo estrecho de temperaturas entre T_N a 77 K se comporta en forma lineal, en esta región el material termina de ordenarse como antiferromagnético; indicando con ello que ningún centro magnético absorbente de microondas permanece activo. Un comportamiento similar se ha observado en el antiferromagnético MnO [5], ver perfil I de la Fig. 3(b). Por lo tanto, el perfil MAMMAS proporciona la dinámica en temperatura de los momentos magnéticos, y su alineación antiparalela final y completa a T_N .

En la misma Fig. 3(a), perfil II muestra el espectro MAMMAS del PFN para un incremento de la temperatura en el intervalo de 295-510 K. El perfil MAMMAS disminuye continuamente hasta $T_c = 380.7$ K, esta temperatura es aproximada a la temperatura de la transición ferro-paraeléctrica [12,13]. Posteriormente la conducta de la absorción cambia, indicando que otro proceso de absorción desaparece lentamente, originando que la absorción alcance un mínimo a $T_{\min} = 399.8$ K. Al incrementar la temperatura la absorción de microondas alcanza asintóticamente un valor constante (-0.18 u.a.). La apariencia de pico invertido del perfil MAMMAS es contrario a lo observado en otros materiales [3-5,17].

Adicionalmente en la Fig. 3(b) perfil II, se muestra el espectro MAMMAS para el MnO en polvo (en la región de temperatura de 303-510 K), que es bastante diferente al descrito para el magnetoferroeléctrico PFN, mostrando un decremento continuo de la absorción de potencia al aumentar la temperatura del material; esto es indicativo de

que no hay ninguna transición de fase a alta temperatura. Por lo anterior, la dinámica presente en la absorción de potencia para el PFN es indicativa de la desaparición de por lo menos un proceso de absorción debido a dipolos eléctricos, es decir, en esta región de temperatura el perfil MAMMAS es dominado por la dinámica de dipolos eléctricos alrededor de la transición de fase ferro-paraeléctrica.

3.4 Perfil MAMMAS en el magnetoferroeléctricos YM

La Fig. 4 perfil A, muestra el espectro MAMMAS del magnetoferroeléctrico YM desde 293 K hasta 475 K. El perfil MAMMAS disminuye continuamente al aumentar la temperatura, alcanzando un mínimo a $T_{\min 1} = 312.8$ K, posteriormente la absorción se incrementa conforme aumenta la temperatura. El magnetoferroeléctrico YM exhibe una transición de fase ferro-paraeléctrica a temperatura alta ~ 914 K [11,13], y debido a la lejanía de la transición con nuestra región de medición, no es posible asociar directamente el mínimo de la absorción con la transición de fase. Esto sugiere que los dipolos eléctricos excitados térmicamente son los responsables de la absorción a temperatura alta.

En la misma Fig. 4, en el perfil B se tiene el espectro MAMMAS para el magnetoferroeléctrico YM desde 289 hasta 77 K. La absorción de potencia decrece conforme disminuye la temperatura, alcanzando un mínimo a $T_{\min 2} = 112.4$ K; posteriormente al disminuir la temperatura la absorción de potencia aumenta hasta -0.08 u.a. para 77 K. Este perfil MAMMAS es totalmente diferente a lo observado para el PFN y MnO.

A $T_{\min 2}$ hay una clara inversión del perfil MAMMAS, y por tanto una inversión en la importancia relativa entre dos procesos de absorción presentes. Indicando que entre $T_{\min 2}$ a 77 K los dipolos magnéticos en estado paramagnético son los principales absorbedores de microondas. Mientras que los dipolos eléctricos gradualmente se congelan conforme se aproxima a $T_{\min 2}$. Cabe mencionar que el magnetoferroeléctrico YM presenta ordenamiento antiferromagnético en la región de temperatura de 70-80 K [11,14]. La diferencia entre el ordenamiento magnético entre el YM y PFN, produce que la dinámica de los centros absorbentes de microondas sea diferente, originando que la respuesta de los perfiles MAMMAS cambie entre ambos materiales. Por tanto, la técnica MAMMAS puede distinguir diferentes dinámicas disipativas de centros absorbentes magnéticos de microondas. Y puede fácilmente detectar absorción de microondas a temperaturas altas, debido a los dipolos eléctricos. A temperaturas intermedias la respuesta es más compleja y hasta el momento, no es separable en componentes.

4. Conclusiones

En este trabajo, se presentaron las mediciones del perfil de absorción de potencia a microondas como función de la temperatura, en los materiales ferroeléctricos BaTiO_3 y

PbTiO_3 , y magnetoferroeléctricos YMnO_3 y $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$; en las regiones de temperatura de 289-77 K y 293-510 K. Los cuales se sintetizaron por el método de reacción en estado sólido. El perfil MAMMAS para los cerámicos BaTiO_3 y PbTiO_3 muestra dinámica de absorción por dipolos eléctricos a altas temperaturas. Para los magnetoferroeléctricos YMnO_3 y $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$, el perfil MAMMAS permite detectar las transiciones de fase para-antiferromagnética y la transición ferro-paraeléctrica en el PFN; además logramos distinguir del perfil MAMMAS procesos de absorción de potencia debidos a dipolos eléctricos de los dipolos magnéticos.

Agradecimientos

Los autores agradecemos a la Dra. Ma. Herlinda Montiel, por sus valiosos comentarios en la discusión del presente trabajo. G. Alvarez agradece al CONACyT por el apoyo brindado. Trabajo apoyado parcialmente por PAPIIT (DGAPA-UNAM) Proy. No. IN11763 y por CONACyT Proy. 40604-F.

Referencias

- [1] Norifumi Fujimura, Shu-ichiro Azuma, Nobuaki Aoki, Takeshi Yoshimura, Taichiro Ito; *J. Appl. Phys.* **80**, 7084 (1996).
- [2] Y. Xu; *Ferroelectric Materials and their Applications* (North Holland, Amsterdam, 1991).
- [3] H. Montiel-Sánchez, G. Alvarez-Lucio, R. Zamorano-Ulloa, E. Reguera, R. Valenzuela; *Rev. Cub. Fis.* **19**, 119(2002).
- [4] B. Rivas-Murias, C. A. Ramos, M. A. Señaris-Rodríguez, J. Rivas; *J. Magn. Magn. Mater.* **272-276**, e1635(2004).
- [5] G. Alvarez, R. Zamorano; *J. Alloys Comp.* **369**, 231(2004).
- [6] B. F. Kim, K. Moorjani, F. J. Adrian, J. Bohandy; *Materials Science Forum* **137-139**, 133(1993).
- [7] B. Andrzejewski, A. Kowalczyk, J. Stankowski, A. Szlaferk; *J. Phys. Chem. Solids* **65**, 623(2004).
- [8] F. J. Owens; *J. Phys. Chem. Solids* **58**, 1311(1997).
- [9] D. Ramírez-Rosales, R. Zamorano-Ulloa, O. Pérez-Martínez; *Solid State Commun.* **118**, 371(2001).
- [10] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley & Sons, Nueva York, 1996).
- [11] Z. J. Huang, Y. Cao, Y. Y. Sun, Y. Y. Xue, C. W. Chu; *Phys. Rev. B* **56**, 2623(1997).
- [12] X. S. Gao, X. Y. Chen, J. Yin, J. Wu, Z. G. Liu, M. Wang; *J. Mat. Sci.* **35**, 5421(2000).
- [13] G. A. Smolenskii, I. E. Chupis; *Sov. Phys. Usp.* **25**, 475(1982).
- [14] D. G. Tomuta, S. Ramakrishnan, G. J. Nieuwenhuys, J. A. Mydosh; *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 4543(2001).
- [15] A. Fundora, A. Vázquez, J. Portelles, F. Calderón, J. M. Siqueiros; *J. Non-Cryst. Solids* **235-237**, 567(1998).
- [16] M. Deri, *Ferroelectric Ceramics* (Gordon and Breach, New York, 1969).
- [17] G. Alvarez, Estudio MAMMAS, LFS y EPR de materiales superconductores cerámicos de alta T_c , Tesis de Maestría ESFM-IPN (México, 2000).
- [18] J. R. Pilbrow, *Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance* (Clarendon Press, Oxford, 1990).
- [19] A. Abragam, B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transitions Ions* (Clarendon Press, Oxford, 1970).