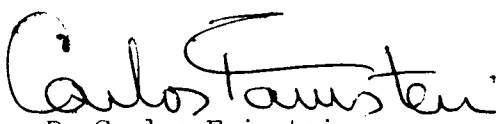


|                       |             |
|-----------------------|-------------|
| C.N.E.A. Biblioteca   |             |
| ARCHIVO PUBLICACIONES |             |
| Nº<br>1               | AÑO<br>1983 |

01.83.22

"Resonancias Magnéticas en aisladores antiferromagnéticos  
con fuerte interacción de intercambio. Caso de  $\text{KNiF}_3$ ."

Tesis presentada al Instituto Balseiro (Universidad  
Nacional de Cuyo) para optar al título de  
Doctor en Física.



Dr. Carlos Fairstein

Asesor Científico



Lic. María Teresa Causa

Doctorando

San Carlos de Bariloche, 1983.

# "Resonancias Magnéticas en aisladores antiferromagnéticos con fuerte interacción de intercambio. Caso de $\text{KNiF}_3$ ."

## Resumen

En este trabajo presentamos un estudio de resonancias magnéticas de  $\text{KNiF}_3$ , en la fase paramagnética y en la fase antiferromagnética, en función de la temperatura.

El espectro de resonancia magnética de  $\text{KNiF}_3$  consta de una única línea muy ancha por lo que para obtener los parámetros físicos de interés debimos ajustar la línea experimental a una forma teórica calculada a partir de la ecuación de movimiento de la magnetización del sistema. En la fase paramagnética supusimos que el sistema responde a la ecuación de Bloch Modificado y en la fase antiferromagnética a la ecuación de Landau y Lifschitz para materiales magnéticos.

De este modo medimos, en la fase paramagnética, un factor  $g$  constante con la temperatura e igual a 2.31 y un ancho de línea variable. Respecto de la dependencia del ancho de línea con  $T$  pudimos establecer dos regiones de comportamiento diferente. En el rango  $T \rightarrow T_N$  observamos el angostamiento crítico de la línea característico de compuestos con simetría magnética cúbica. En el extremo de altas temperaturas observamos una variación lineal del ancho de línea con la temperatura que atribuimos a la contribución de mecanismos de relajación spin-fonón con la intervención de un único fonón. Por otra parte, extrapolando a  $T \rightarrow 0$  esta dependencia lineal obtuvimos el ancho de línea angostado por intercambio del que evaluamos la constante de la interacción pseudodipolar. Esta interacción es particularmente importante en  $\text{KNiF}_3$  debido a que se trata de un compuesto con fuerte interacción de intercambio y un importante  $\Delta g$ .

Estos aspectos de la resonancia magnética en la fase paramagnética fueron interpretados considerando un hamiltoniano efectivo compatible con la simetría magnética y cristalográfica del sitio ocupado por los iones  $\text{Ni}^{2+}$ . El hamiltoniano contiene, además de una suma sobre términos de "ión solitario" ya conocidos, términos de interacción entre pares de iones. La inclusión

de la interacción de intercambio isotrópica y de términos anisotrópicos lineales en el spin de cada sitio da cuenta de nuestros resultados experimentales pero no alcanza para dar un correcto orden de magnitud para la anisotropía fenomenológica en el estado ordenado.

En la fase antiferromagnética medimos la dependencia con  $T$  del campo de resonancia  $H_r$ . Al descender la temperatura a través de la transición entre la fase paramagnética y la fase ordenada se observa que  $H_r$ , constante a  $T > T_N$ , varía fuertemente con  $T$  por debajo de  $T_N$ . Este comportamiento nos permitió determinar  $T_N = 247$  K. A  $T < T_N$  la línea se corre primeramente hacia campos bajos hasta que  $H_r = 0$  a  $T_0 = 242$  K. Para  $T < T_0$  la línea se corre hacia campos altos.

Para interpretar la dependencia de  $H_r$  con  $T$  usamos un modelo quasiclásico con el agregado de la aproximación de campo molecular. En estos términos  $\text{KNiF}_3$  puede describirse por medio de un sistema de 2 subredes acopladas antiferromagnéticamente siendo expresable la interacción entre las mismas a través de un campo efectivo de intercambio  $\vec{H}_{E(i)} = -\lambda \vec{M}_{(j)}$  ( $i \neq j$ ). La parte anisotrópica de la energía del sistema, por otro lado, puede describirse por un campo efectivo de anisotropía de magnitud  $H_{a(i)} \simeq K / M_{(i)}$  y cuya dependencia angular es compatible con la simetría magnética cúbica de  $\text{KNiF}_3$ . Tanto  $H_E$  como  $H_a$  se anulan en  $T = T_N$  y alcanzan su máximo valor en  $T = 0$ . La temperatura  $T_0$  corresponde al cumplimiento de una condición experimental particular: a esta temperatura la energía del gap en la relación de dispersión para magnones antiferromagnéticos, expresada por la cantidad  $\sqrt{2 H_E H_a}$ , iguala a la energía de microondas utilizada.

De los espectros experimentales obtuvimos además la variación con  $T$  de la constante de anisotropía y del ancho de línea intrínseco característico de cada una de las subredes en que se descompone el sistema. Procesando estos datos obtuvimos el ancho de línea efectivo correspondiente al sistema compuesto por las dos subredes acopladas. Este ancho de línea presenta un mínimo en  $T = T_N$  que explicamos considerando un mecanismo de relajación a la red a través de la interacción de intercambio ("exchange reservoir model").

En  $\text{KNiF}_3$  la energía de anisotropía es mínima cuando el vector antiferromagnético ( $\vec{L} = \vec{M}_1 - \vec{M}_2$ ) es paralelo a alguna de las direcciones  $[100]$ . Por lo tanto por debajo de  $T_N$  es de esperar una estructura multidominio. La existencia de tres tipos de dominios y su comportamiento ante la aplicación de

un campo magnético externo, ha sido corroborada por otros autores a través de distintas técnicas experimentales en un rango de temperaturas ( $T < 100$  K) diferente al de nuestro experimento. En este estudio mostramos que, para el caso  $\vec{H} // [100]$ , la variación de  $H_p$  con  $T$  que observamos a  $T < T_0$  es compatible con la existencia de dominios con  $\vec{\ell} // \vec{H}$ . Para  $T > T_0$  el mismo modelo indica la posibilidad de excitar 2 modos de oscilación diferentes con la frecuencia de microondas utilizada; ellos corresponden a las configuraciones con  $\vec{\ell} // \vec{H}$  y con  $\vec{\ell} \perp \vec{H}$  pero el gran ancho de línea nos impidió resolver las líneas de resonancia correspondiente a estos 2 tipos de dominio.

Para temperaturas por debajo de  $T_0$  observamos una pérdida gradual de intensidad de la línea de resonancia la que ya no se observa a  $T < 230$  K. Dado que en este rango de temperaturas la resonancia se produce a campos crecientes atribuimos la desaparición del espectro a la inestabilidad de la configuración con  $\vec{\ell} // \vec{H}$ . Como no se trata de un proceso crítico sino gradual establecimos que las nuevas orientaciones de equilibrio han de alcanzarse por movimiento de paredes entre dominios adyacentes. De este modo los dominios con  $\vec{\ell} \perp \vec{H}$  ocupan porciones cada vez mayores del cristal a expensas de aquéllos con  $\vec{\ell} // \vec{H}$ . Considerando que, en cada temperatura, la muestra está sometida a la acción de un campo promedio igual a  $H_p$ , obtuvimos una descripción cualitativamente correcta del proceso y, dadas las aproximaciones involucradas, también aceptable cuantitativamente.

Magnetic Resonance in antiferromagnetic isolator with strong exchange interactions. Case of  $\text{KNiF}_3$ .

### Abstract

In this work we study the magnetic resonance of  $\text{KNiF}_3$  in the paramagnetic and antiferromagnetic phases as a function of temperature.

The  $\text{KNiF}_3$  magnetic resonance spectrum shows a very broad single line and therefore we had to fit the experimental line to a theoretical shape calculated from the dynamic equation of the systems's magnetization in order to obtain the physical parameters.

We assumed that the system is described by the modified Bloch equation in the paramagnetic phase and by the Landau-Lifschitz equation in the antiferromagnetic phase.

We measured a temperature constant g-factor equal to 2.31 and a temperature variable linewidth in the paramagnetic phase. In the range  $T \rightarrow T_N$  we observed the critical narrowing of the line which is characteristic of cubic compounds. At higher temperatures we observed a linear dependence of the linewidth with  $T$ . We attribute such a behaviour to the contribution of the single-phonon relaxation mechanism. On the other side, by extrapolating at  $T \rightarrow 0$  this linear dependence, we obtained the exchange narrowing linewidth and the pseudodipolar constant. The pseudodipolar interaction is particularly important in  $\text{KNiF}_3$  because of his strong exchange and his important  $\Delta g$ .

We analyzed these aspects by considering an effective hamiltonian compatible with the crystallographic and magnetic symmetries for the  $\text{Ni}^{2+}$  site. The hamiltonian has single-ion terms and ions pair interactions terms. The inclusion of the isotropic exchange interaction and anisotropic terms which are linear in each site's spins gives account of our results but are not enough for explaining the fenomenological anisotropy in the ordered phase.

We measured the  $T$  dependence of the resonance field  $H_r$  in the antiferromagnetic phase. By lowering the temperature and crossing  $T_N$  we observed that  $H_r$ , which is constant at  $T > T_N$ , varies heavily with  $T$  below  $T_N$ . This behaviour allowed us to determine  $T_N = 247$  K. At  $T < T_N$  the line shifts towards lower fields up to  $H_r = 0$  at  $T_0 = 242$  K. For  $T < T_0$  temperatures the line shifts towards higher fields.

We used the quasiclassic model with the molecular field approximation in order to explain the  $H_r$  vs  $T$  dependence.  $\text{KNiF}_3$  can be described by means of two antiferromagnetic coupled sublattices where the interactions between both is given by an effective field  $\vec{H}_{e(i)} = -\lambda \vec{M}_{(j)}$  ( $i \neq j$ ). The anisotropic interactions can be described by an effective field  $H_{a(i)} = K / M_{(i)}$ . Both  $H_e$  y  $H_a$  are zero at  $T = T_N$  and reach their maximum values at  $T = 0$ . At  $T = T_0$  the energy gap in the dispersion relation for antiferromagnetic magnons  $\sqrt{2H_e H_a}$  is equal to the microwave energy of the experiment.

We obtained also the dependence with  $T$  of the anisotropy constant and of the intrinsic linewidth characteristic of each sublattice. From these parameters we obtained the effective linewidth for the coupled system. This linewidth has a minimum at  $T = T_N$ , a fact that we explain by considering the exchange reservoir model.

The anisotropy energy of  $\text{KNiF}_3$  is minimum when the antiferromagnetic vector ( $\vec{\ell} = \vec{M}_1 - \vec{M}_2$ ) is parallel to any  $[100]$  direction. Therefore a multidomain structure is likely to exist below  $T_H$ . Other authors reported the existence of the 3 types of domains and their behaviour on the application of an external magnetic field, in a temperature range different from ours, and using other experimental techniques.

In this work we show that, for the  $H \parallel [100]$  case, the  $H_r$  vs  $T$  dependence at  $T < T_0$  is compatible with the existence of domains with  $\vec{\ell} \parallel \vec{H}$ . For  $T > T_0$  the same model shows the possibility of exciting two different oscillation modes with the used microwave frequency; they belong to the configurations  $\vec{\ell} \parallel \vec{H}$  y  $\vec{\ell} \perp \vec{H}$ . The broad linewidth did not allow us to resolve the two resonances.

For  $T < T_0$  we observed a gradual loss of intensity of the resonance line, which is no longer present at  $T < 230$  K. Due to the fact that in this temperature range  $H_r$  is increasing we assign this loss of intensity to the instability of  $\vec{\ell} \parallel \vec{H}$  configurations by wall movements between neighbour domains. In this way the  $\vec{\ell} \perp \vec{H}$  domains fill greater fractions of the sample. By considering that the sample is in presence of a mean field  $H = H_r$  we obtained a correct qualitative and quantitative description of this process.

## Contenido

|                                                                     | página |
|---------------------------------------------------------------------|--------|
| I. <u>Introducción.</u>                                             |        |
| 1. Aproximación Quasi-Clásica para describir materiales magnéticos. | 1      |
| 2. El fenómeno de Resonancia Magnética.                             | 4      |
| 3. $\text{KNiF}_3$ : descripción y propiedades.                     | 5      |
| 4. Plan de trabajo.                                                 | 9      |
| 5. Sistema de unidades.                                             | 10     |
| II. <u>Experimental.</u>                                            | 11     |
| 1. Obtención del espectro de $\text{KNiF}_3$ .                      | 13     |
| 2. Procesamiento de datos experimentales.                           | 16     |
| 3. Variación de la temperatura de la muestra.                       | 19     |
| III. <u>Fase paramagnética.</u>                                     |        |
| 1. Hamiltoniano de spin de $\text{KNiF}_3$ .                        | 24     |
| 2. Factor g.                                                        | 28     |
| 3. Ancho de línea.                                                  | 29     |
| 4. Resultados y discusión.                                          | 34     |
| IV. <u>Fase antiferromagnética.</u>                                 |        |
| 1. Configuración de equilibrio del sistema de spins.                | 44     |
| 2. Modos normales y frecuencias propias de oscilación.              | 55     |
| 3. Forma de línea en resonancia antiferromagnética.                 | 66     |
| 4. Resultados y discusión.                                          | 73     |



|                                                                                        |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| V. <u>Conclusiones generales.</u>                                                      | 91 |
| 1. Ancho de línea.                                                                     | 92 |
| 2. $H_r$ en función de T. Factor g y anisotropía.                                      | 95 |
| 3. Intensidad de la línea de resonancia magnética. El spin-flop en compuestos cúbicos. | 96 |

Apéndices.

|                                                                                                   |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| A. Tratamiento de datos para el caso de líneas anchas de resonancia magnética.                    | 98  |
| B. Evaluación de la susceptibilidad estática y de la magnetización de subred en $\text{KNiF}_3$ . | 108 |
| C. Cálculo del torque de anisotropía.                                                             | 113 |

|                     |     |
|---------------------|-----|
| <u>Referencias.</u> | 116 |
|---------------------|-----|

|                       |     |
|-----------------------|-----|
| <u>Colaboradores.</u> | 121 |
|-----------------------|-----|

## 1. Aproximación Quasi-Clásica para describir materiales magnéticos.

Teniendo en cuenta sus propiedades magnéticas, los sólidos se dividen en dos categorías: débilmente magnéticos como los paramagnéticos y diamagnéticos y fuertemente magnéticos. Estos últimos se caracterizan porque bajo ciertas condiciones exhiben un ordenamiento magnético espontáneo de largo alcance. Existen diversos tipos de ordenamiento magnético, cada uno de ellos presenta características propias. Así, mientras que los materiales ferromagnéticos poseen grandes valores de momento magnético macroscópico en el estado ordenado, los antiferromagnetos tienen momento magnético nulo.

El magnetismo fuerte de compuestos inorgánicos aparece en cristales que contienen átomos con capas internas parcialmente llenas y el momento magnético macroscópico depende fundamentalmente del spin electrónico resultante y no del momento magnético orbital de estos átomos. El ordenamiento de los spins se produce espontáneamente a temperaturas menores que una cierta temperatura crítica  $T_C$  (temperatura de Neel para antiferromagnetos) y tiene su origen en la interacción electrostática entre los electrones de las capas internas pertenecientes a átomos vecinos.

Para sistemas de iones magnéticos con estados excitados energéticamente muy separados respecto a  $kT$  la descripción de contribuciones de las diversas interacciones microscópicas del conjunto de núcleos y electrones puede hacerse a través de un formalismo de hamiltoniano efectivo en términos de operadores de spin que se encuentran distribuidos en la red cristalina según la ubicación de los iones magnéticos. Se llama interacción de intercambio a la parte de la interacción efectiva que depende de la orientación relativa de los spins.

Bajo las condiciones mencionadas previamente es posible describir el sistema por operadores de spin efectivo de manera que las propiedades magnéticas de una sustancia se calculan considerando un conjunto de dipolos localizados interactuando entre sí, siendo la intensidad de la interacción igual a la integral de intercambio  $J$ . Esta aproximación "Quasi-clásica"<sup>(1)</sup> da una descripción cualitativa correcta y en ciertos casos también cuantitativa de sustancias fuertemente magnéticas. El tratamiento quasi-clásico también puede ser simplificado reemplazando la acción de los dipolos individuales en un sitio por un campo efectivo (campo molecular de Weiss) que es proporcional a  $J$  y a la magnetización promedio de la sustancia.

El momento magnético por unidad de volumen que aparece en materiales magnéticos a  $T < T_C$  se conoce como magnetización espontánea del sistema  $M_0$ . Su magnitud depende de la temperatura y su mayor valor teórico es la magnetización de saturación  $M_s$ .

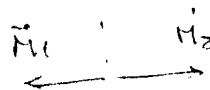
Las sustancias magnéticas exhiben anisotropía magnetocristalina, la cual se pone de manifiesto cuando se miden propiedades magnéticas a lo largo de distintas direcciones cristalográficas. La interacción de intercambio fija únicamente la orientación relativa entre 2 spins pero no la orientación general. Esta degeneración direccional es reducida por interacciones magnéticas anisotrópicas quedando sólo unas pocas direcciones dentro del cristal que minimizan la energía libre cuando los spins son paralelos a ellas. A estas direcciones se las llama ejes de fácil magnetización. En general el cristal contiene varias regiones o dominios donde los spins resultan paralelos a los distintos ejes de fácil magnetización. La formación de dominios está favorecida por consideraciones energéticas, las que definen su número, forma, dimensiones y distribución espacial.

En compuestos antiferromagnéticos como pueden ser los óxidos o sales de metales de transición, los átomos magnéticamente activos están separados entre sí por átomos magnéticamente neutros. En estos casos la contribución principal al intercambio es indirecta a través de intermediarios no magnéticos. En la aproximación quasi-clásica la configuración de spin antiferromagnética puede ser representada por un conjunto de 2 o más subredes ferromagnéticas interpenetradas resultando nula la magnetización total del sistema.

El siguiente esquema representa en (a) el caso de 2 subredes. En (b) repre-

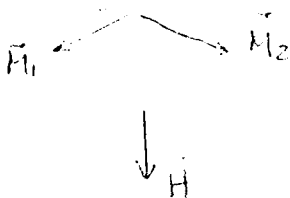


(a)

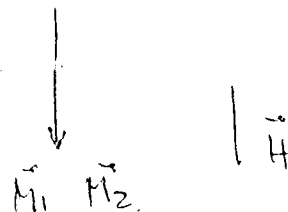


$$M = 0$$

(b)



(c)

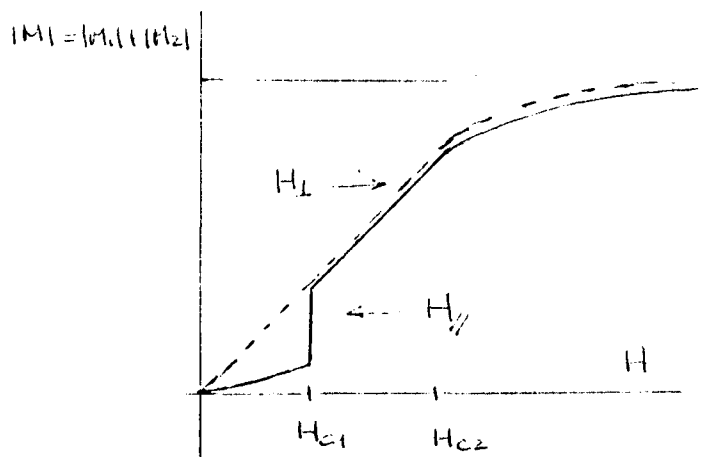


(d)

sentamos las magnetizaciones de subred orientadas a izquierda y derecha por los vectores  $\vec{M}_1$  y  $\vec{M}_2$ ,  $M_1$  y  $M_2$  representan el momento magnético de spin por unidad de volumen. Si no hay campo aplicado, o sea  $H=0$  es  $\vec{M}_1 + \vec{M}_2 = 0$ . En (c) representamos el caso en que  $H$  es menor que un cierto campo crítico  $H_{c2}$ . En este caso la magnetización resultante es lineal con  $H$ . Si  $H > H_{c2}$ , como en (d),  $\vec{M}_1$  y  $\vec{M}_2$  resultan paralelos a  $\vec{H}$  obteniéndose un comportamiento típico ferromagnético.  $\mu H_{c2}$  ( $\mu$  momento de spin asociado a un átomo) es del orden de la energía de intercambio.

Si se tiene en cuenta la anisotropía magnetocristalina, se observará una respuesta del sistema dependiente de la orientación de  $H$  relativa al eje de fácil magnetización. Si  $H$  es perpendicular a dicho eje, todo ocurre como lo explicamos en el párrafo anterior: la configuración inicial con  $H$  pequeño es la mostrada en (c) y se llega a (d) cuando  $H$  supera a  $H_{c2}$ . Pero si  $H$  se aplica paralelo al eje magnético,  $\vec{M}_1$  y  $\vec{M}_2$  permanecerán paralelos a  $\vec{H}$  a menos que  $H$  supere en magnitud a un nuevo campo crítico  $H_{c1}$ . Cuando esto último ocurre entonces se alcanza la configuración mostrada en (c).

La respuesta del sistema incluyendo anisotropía se puede esquematizar así:



Al variar la temperatura, cuando  $T$  crece desde  $0\text{ K}$ , la magnetización de subred decrece y se anula en  $T = T_N$ . Tiene lugar una transición de fase de 2a. clase caracterizada por la forma lambda típica del calor específico. También se observan anomalías en otras propiedades magnéticas. En cuanto a la susceptibilidad  $\chi$ , por encima de  $T_N$  varía de acuerdo a la ley de Curie-Weiss y tiene un máximo en  $T = T_N$  y una fuerte dependencia con  $T$  a  $T < T_N$ .

## 2. El fenómeno de Resonancia Magnética.

Si una sustancia magnética se coloca en presencia de un campo magnético oscilante  $h(t)$  puede absorber energía del mismo. Esto se manifiesta en la aparición de una componente  $\delta \vec{M}$  en  $\vec{M}$  tal que, si  $h$  es chico,  $\delta \vec{M} = \chi_d h$ .  $\chi_d$  es una cantidad tensorial y compleja, conocida como susceptibilidad dinámica del sistema.

Para que el proceso sea efectivo la frecuencia de oscilación de  $h$  debe coincidir con la de un modo propio de oscilación del sistema. Este es el fenómeno de resonancia magnética. Los modos propios de oscilación se obtienen resolviendo la ecuación de movimiento de la magnetización de subred para el caso antiferromagnético

$$\dot{\vec{M}}_i = \gamma \vec{M}_i \times \vec{H}_{Ti} \quad i = 1, 2 \quad (1)$$

$\gamma$  es la constante giromagnética y en  $H_{Ti}$  incluimos el campo  $H$  aplicado externamente y los campos internos actuantes sobre la subred  $i$ .  $H_{Ti}$  está dado por

$$\vec{H}_{Ti} = - \frac{\partial F}{\partial \vec{M}_i} \quad (2)$$

con  $F$  densidad de energía libre fenomenológica del sistema de 2 subredes acopladas.

De (1), la frecuencia de resonancia magnética depende de los campos internos, por lo que una forma de estudiar la dependencia de estos campos con distintos parámetros controlados externamente es medir la resonancia magnética del sistema.

La aproximación quasi-clásica permite establecer solamente la forma general de la expresión de la energía libre y por lo tanto de  $H_T$ . Si se desea comparar los resultados del experimento con una forma concreta para una dependencia, por ejemplo la dependencia de la constante de anisotropía con la temperatura, será necesario usar modelos definidos calculando las propiedades termodinámicas a partir del hamiltoniano propuesto para el sistema. En la fase paramagnética, la dependencia con la temperatura del ancho de línea de resonancia magnética está gobernada, para  $T \gg T_C$ , por la correlación entre spins. La teoría de campo molecular desprecia estas correlaciones y entonces otro tipo de aproximaciones deben ser usadas para estudiar estos fenómenos.

### 3. $\text{KNiF}_3$ : descripción y propiedades.

$\text{KNiF}_3$ , objeto de esta investigación, es un compuesto antiferromagnético. Cristaliza con la estructura cúbica perovskita  $\text{O}_h^1$ . Como se ve en la figura 1 esta estructura puede interpretarse como una red fcc de  $(\text{KF}_3)^{2-}$  con intersticiales ocupados por iones  $\text{Ni}^{2+}$ .

A temperatura ambiente el parámetro de red es  $a = 4.01 \text{ \AA}$ .<sup>(2)</sup>

En la celda perovskita, cada ión  $\text{Ni}^{2+}$  se encuentra en el centro de un octaedro formado por los 6 iones  $\text{F}^-$  más próximos vecinos y cada  $\text{F}^-$  es colineal con 2 iones  $\text{Ni}^{2+}$ . Los  $\text{Ni}^{2+}$  forman una superestructura magnética cúbica simple con una distancia entre iones igual a  $a$ .<sup>(3)</sup> Sus momentos magnéticos están dispuestos en una estructura antiferromagnética tipo G o sea que cada  $\text{Ni}^{2+}$  tiene como primeros vecinos magnéticos 6  $\text{Ni}^{2+}$  con spins antiparalelos al propio. Como puede verse en la figura 2, la red magnética tipo G puede descomponerse en 2 subredes ferromagnética fcc interpenetradas.

La interacción de intercambio entre dos iones  $\text{Ni}^{2+}$  es isotrópica y describible por un hamiltoniano tipo Heisenberg

$$\mathcal{H}_{ex} = -2J \sum_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (3)$$

donde  $J < 0$  e igual a  $43 \text{ cm}^{-1}$  <sup>(4)</sup>, es la constante de intercambio entre primeros vecinos. La interacción con los segundos vecinos magnéticos puede ser despreciada ya que es del orden de  $0.005 J$ .<sup>(5)</sup>

A bajas temperaturas la magnetización de subred es paralela a las direcciones  $[100]$  <sup>(6)</sup> existiendo por lo tanto a priori 3 tipos de dominios posibles.

A diferencia de otros compuestos de la serie  $\text{K(Metal)F}_3$ , la celda cúbica del  $\text{KNiF}_3$  casi no se deforma al pasar de la fase paramagnética a la fase ordenada. La existencia de una pequeña distorsión tetragonal según las direcciones  $[100]$  ha sido puesta en evidencia por la observación de dominios antiferromagnéticos usando técnicas de topografía por rayos X<sup>(6,7)</sup>. Esta distorsión ha sido evaluada cuantitativamente por Money et al<sup>(8)</sup>, alcanzando un valor máximo de  $4 \times 10^{-3} \%$  a  $T \approx 0 \text{ K}$ . La densidad de energía libre fenomenológica dependiente de  $T$  es<sup>(9)</sup>:

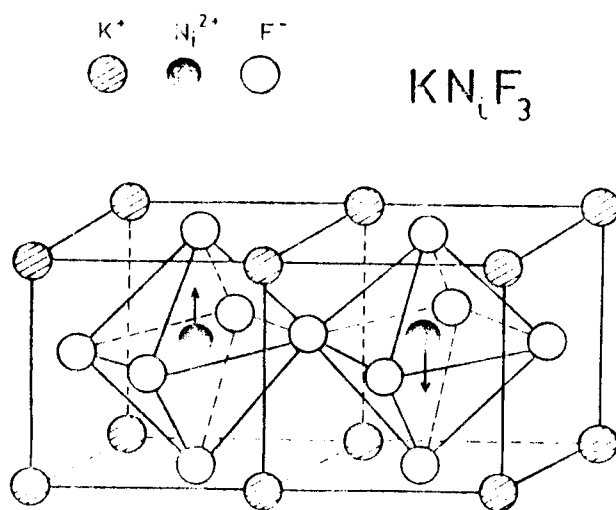


Figura 1

Estructura cristalina y magnética de  $KNiF_3$

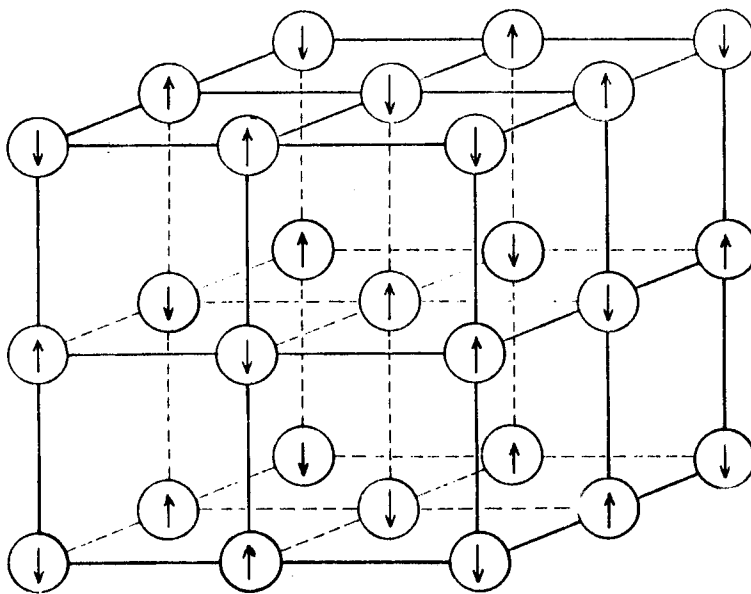


Figura 2

Red antiferromagnética tipo G



$$\begin{aligned}
F = & - \lambda \vec{M}_1 \cdot \vec{M}_2 + \\
& + \frac{K}{2} \left\{ (M_{1x}^2 M_{1y}^2 + M_{1x}^2 M_{1z}^2 + M_{1y}^2 M_{1z}^2) / M_1^4 + \right. \\
& + (M_{2x}^2 M_{2y}^2 + M_{2x}^2 M_{2z}^2 + M_{2y}^2 M_{2z}^2) / M_2^4 \left. \right\} + \\
& - \vec{H} \cdot (\vec{M}_1 + \vec{M}_2)
\end{aligned} \tag{4}$$

En F hemos considerado únicamente las contribuciones magnéticas, provenientes de la energía de intercambio, energía magnetocristalina e interacción Zeeman entre las magnetizaciones de subred y un campo magnético externo.  $\lambda$  es la constante de campo molecular y K es la constante de anisotropía cúbica.

A partir de (4), usando (2) pueden deducirse los campos efectivos de intercambio  $H_e$  y de anisotropía  $H_a$ . Estos campos, medidos por Ganot et al<sup>(9)</sup>, valen a T  $\approx$  0 :

$$H_e = 4.35 \times 10^6 \text{ Gauss} \tag{5}$$

$$H_a = 1.4 \times 10^2 \text{ Gauss}$$

#### 4. Plan de trabajo

$\text{KNiF}_3$  es un compuesto con una estructura magnética y cristalográfica muy simple. Su alta temperatura de Neel y baja constante de anisotropía hace que figure, junto a  $\text{RbMnF}_3$ , como uno de los mejores ejemplos conocidos de compuesto tipo Heisenberg tri-dimensional. Esto lo hace muy atractivo como modelo en cálculos teóricos. A pesar de esto la resonancia paramagnética y la resonancia antiferromagnética de  $\text{KNiF}_3$  no ha sido objeto de un estudio detallado. Existe solamente un informe publicado por Petrov y Kizhaev<sup>(10)</sup> presentando algunos puntos medidos a 55 GHz y que fué interpretado por Curatella et al<sup>(11)</sup>.

En este trabajo presentamos un estudio de resonancias magnéticas (para- y antiferromagnética) de  $\text{KNiF}_3$  a 9.3 GHz. El parámetro que variamos externamente es la temperatura de la muestra, abarcando el rango que se extiende entre 520 K y 230 K en que el espectro deja de ser visible.

Utilizamos muestras preparadas a partir de dos procedimientos distintos: Muestra I, monocristalina,  $T_N = 246.4\text{K}$ . El método de fabricación es descrito en referencia (12).

Muestra II, policristalina,  $T_N = 253\text{K}$ . Fué preparada a partir de soluciones acuosas de  $\text{NiCl}_2$  y  $\text{KF-HF}$ <sup>(13)</sup>.

La diferencia entre la  $T_N$  de las muestras I y II no se entiende todavía<sup>(2)</sup>.

Desde el punto de vista del experimento de resonancia magnética, hemos comprobado que ambas muestras tienen un comportamiento similar.

Siendo éste un primer estudio sobre el fenómeno de resonancia magnética en  $\text{KNiF}_3$  nos propusimos como objetivo analizar e interpretar a partir de teorías existentes las propiedades más sobresalientes del espectro tanto en la fase paramagnética como en la fase antiferromagnética.

En el capítulo II presentamos el equipo experimental utilizado. Desde este punto de vista debimos resolver 2 problemas:

- a) la necesidad de un buen control de la temperatura de la muestra sobre todo en el entorno de  $T_N$ ,
- b) la obtención y procesamiento de un espectro de "línea ancha" característico de  $\text{KNiF}_3$ , entendiendo por línea ancha un ancho de línea comparable al campo  $H_r$  en que se produce la máxima absorción.

En el capítulo III presentamos el estudio de la fase paramagnética. Determinamos el factor-g y analizamos la dependencia con temperatura del ancho de línea en base a tres tipos de mecanismos de relajación: spin-spin, spin-fonón y modulación fonónica del intercambio. Los resultados permiten la evaluación de un término importante del hamiltoniano de spin del  $\text{KNiF}_3$  tal es la constante sudodipolar.

En el capítulo IV presentamos el estudio de la fase antiferromagnética. En IV.1. estudiamos la configuración de spin de equilibrio en presencia de un campo magnético aplicado. Analizamos la posibilidad de que la configuración de mínima energía se alcance por medio de 2 procesos competitivos:

a) rotación de spins dentro de cada dominio y b) movimiento de paredes entre dominios. Este estudio es necesario a fin de determinar cuáles son los modos de oscilación del sistema excitables en nuestras condiciones experimentales.

En IV.2. calculamos la dependencia de la frecuencia propia con  $H$  para las distintas situaciones planteadas. De esta manera, midiendo  $H_r$  sobre el espectro de resonancia magnética, es posible evaluar la constante de anisotropía. En el caso de espectros de líneas anchas el procedimiento es más complicado y a fin de obtener la información que nos interesa tuvimos que adoptar un modelo para la forma de línea al cual ajustar el espectro experimental. Presentamos el cálculo de  $\chi''$  (parte imaginaria de  $\chi_d$ ) en IV.3..

En IV.4. mostramos los resultados obtenidos para la variación con temperatura de la constante de anisotropía, intensidad y ancho de línea y discutimos estas dependencias cotejándolas con modelos teóricos y con otros experimentos.

En V presentamos las conclusiones generales de este trabajo.

## 5. Sistema de unidades utilizado.

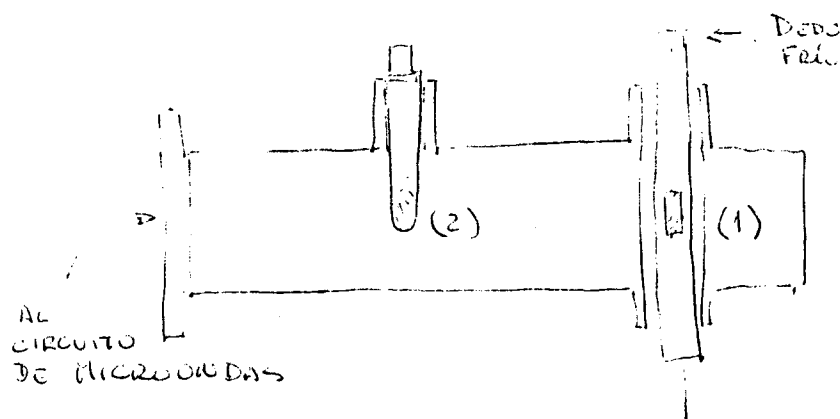
Usamos el sistema Gauss. De modo que la susceptibilidad a la que nos referimos es la susceptibilidad por unidad de volumen de la muestra, que en este sistema de unidades resulta adimensional.

## II. Experimental

Los experimentos de resonancia magnética tanto en la fase paramagnética como en la fase ordenada fueron realizados con un espectrómetro homodino "Varian" operando en banda X ( $\sim 9.3$  GHz).

Por razones de sensibilidad que discutiremos enseguida la muestra fué colocada en una cavidad resonante. La cavidad utilizada, "V4531-dual" resuena en el modo  $TE_{104}$  y consiste de 2 cavidades  $TE_{102}$  acopladas. El campo H dc y el de microondas h fueron siempre perpendiculares entre sí. En algunos experimentos fué necesario conocer la intensidad relativa de las líneas a diferentes temperaturas. A fin de controlar el equipo en estas diferentes condiciones resulta interesante contar con una muestra de referencia a temperatura constante. La V4531-dual puede albergar 2 muestras en exactamente la misma configuración de campo h como se muestra en la siguiente figura:

Figura 1



Usando técnicas de modulación de campo, se obtienen alternativamente los espectros de (1) y (2). En (1) se colocó la muestra a estudiar y en (2), también  $KNiF_3$  pero mantenido a temperatura ambiente.

El espectro de resonancia magnética de  $KNiF_3$  consiste de una única línea muy ancha siendo el ancho comparable al campo en que está centrada ( $\Delta H_{q_2} \sim 5000$  Gauss). En estos casos se observa un espectro característico. En la figura 2 mostramos las diferencias entre un espectro normal de resonancia magnética y un espectro de línea ancha. Los espectros corresponden a la 1a. derivada de la potencia absorbida, proporcional a  $d\chi''/dH$ .

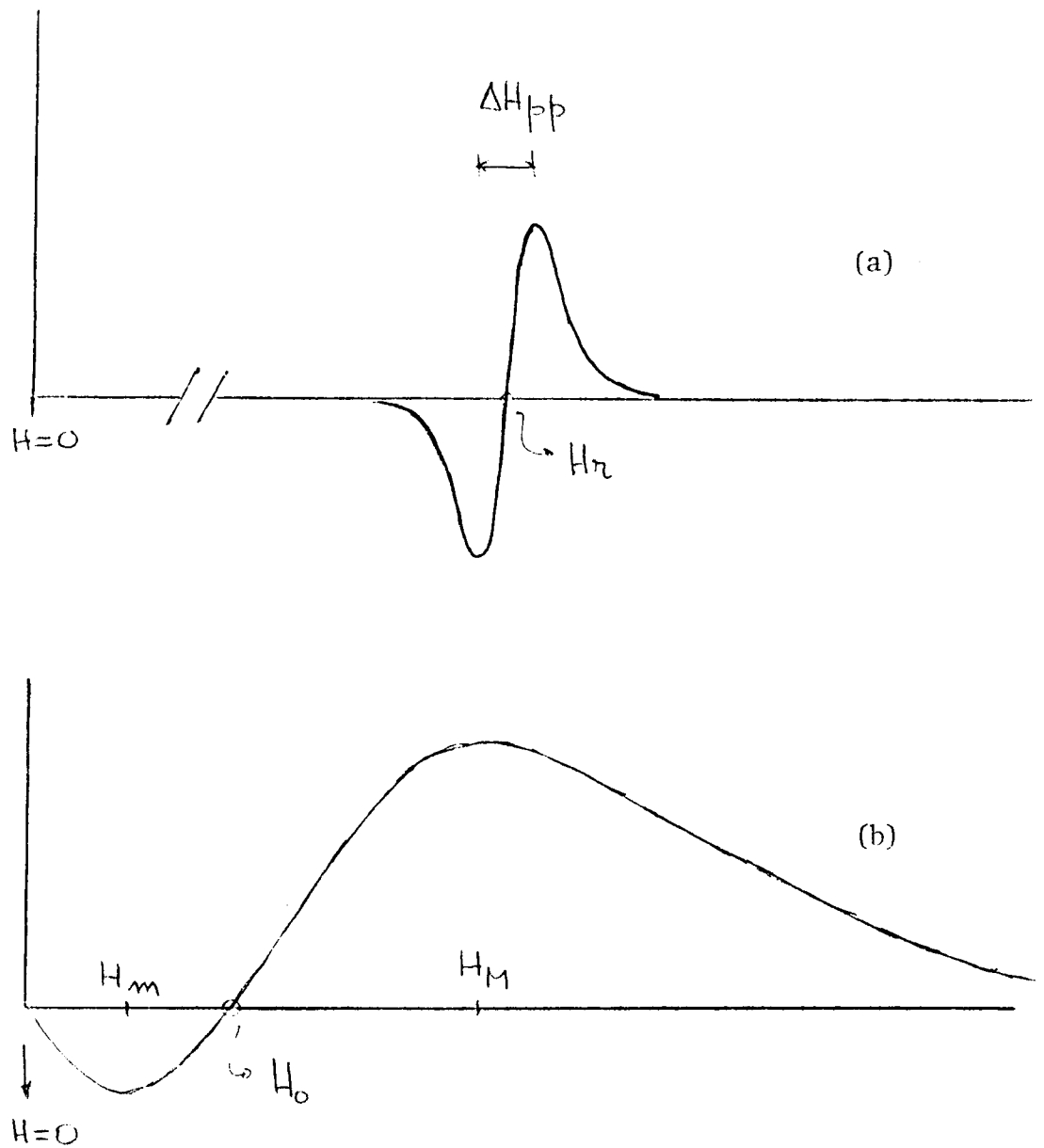


Figura 2

Espectros de resonancia magnética correspondiente a  $d\chi''/dH$ .

(a) Espectro normal.

(b) Espectro de línea ancha.

# 1. Obtención del espectro de $\text{KNiF}_3$

$\text{KNiF}_3$  es un compuesto magnéticamente concentrado por lo que sería de esperar un espectro con una excelente relación señal-ruido. Esto no es así y por varias razones que analizaremos a continuación.

El número mínimo de spins detectado por un dado espectrómetro es<sup>(14)</sup>:

$$N_{\min} \propto Z \propto \Delta H_{1/2} \propto (T + T_N) \quad (1)$$

donde  $Z$  es un número que expresa la calidad del espectrómetro.

Entonces los espectrómetros son poco sensibles en lo que respecta a detectar líneas anchas. Por ejemplo el espectro de resonancia magnética de  $\text{KNiF}_3$ , considerando cantidades iguales de muestra, es del orden de 100 veces menos intenso que el del compuesto magnéticamente concentrado  $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  que tiene  $\Delta H_{1/2} \sim 60$  Gauss. Para líneas de ancho comparable, un factor importante es la temperatura de transición. Así  $\text{GdVO}_4$ <sup>(15)</sup>, antiferromagneto con  $T_N \sim 2.5$  K, a 300 K da una línea del orden de 2 veces más intensa que la de  $\text{KNiF}_3$ .

Los espectros de fondo originados en impurezas de los portamuestras o en la contaminación de la cavidad resonante, en general, son también anchos. Es difícil liberarse de ellos cuando se estudia una línea ancha sin perder al mismo tiempo la señal que interesa y tampoco es sencillo descontarlos correctamente, así que en general distorsionan la información. A este respecto lo mejor que puede hacerse es usar técnicas de modulación de campo detectando  $d\chi''/dH$ . Pero como se ve en la figura 3a<sup>(14)</sup> esto implica una importante pérdida de señal. Para mejorar esta situación se trata de aplicar

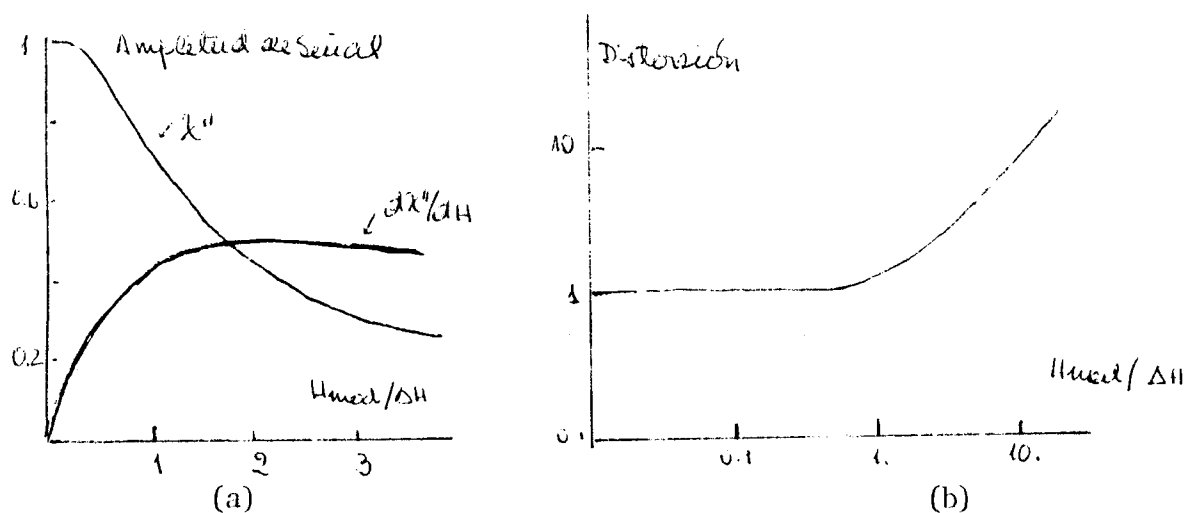
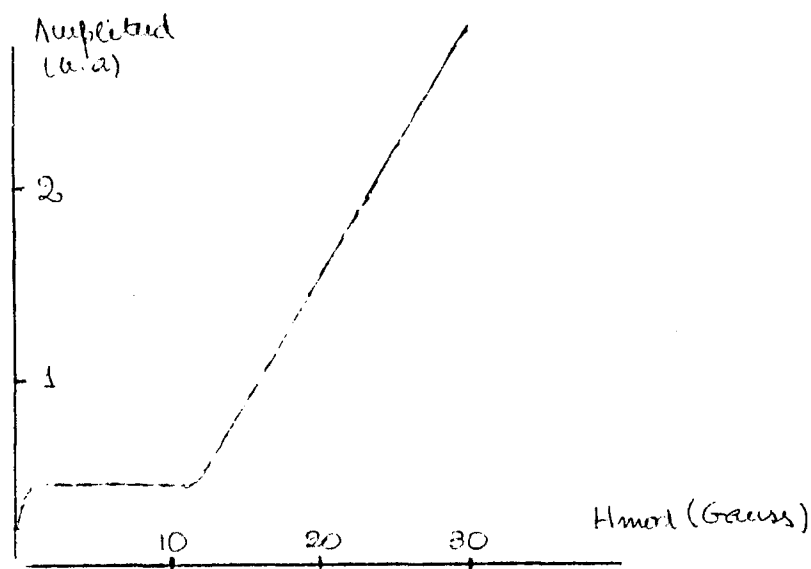


Figura 3

un campo modulante  $H_{\text{mod}}$  de la mayor amplitud posible siempre que no se distorsione la línea. El valor óptimo de  $H_{\text{mod}}$  depende del ancho de línea del espectro en estudio (figura 3 b). Volviendo al ejemplo de  $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , éste valor óptimo es de  $\sim 20$  Gauss. El valor óptimo para  $\text{KNiF}_3$  es mucho mayor que los campos de modulación que técnicamente pueden ponerse sobre la muestra. Así que la amplificación de la señal será  $\sim 20$  veces menor en  $\text{KNiF}_3$  que en  $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  por este concepto.

Trabajando con la cavidad V4531-dual medimos la relación altura de señal vs  $H_{\text{mod}}$  que se muestra en la figura 4. La relación señal-ruído desmejora sensiblemente para  $H_{\text{mod}} < 1$  Gauss.

Figura 4



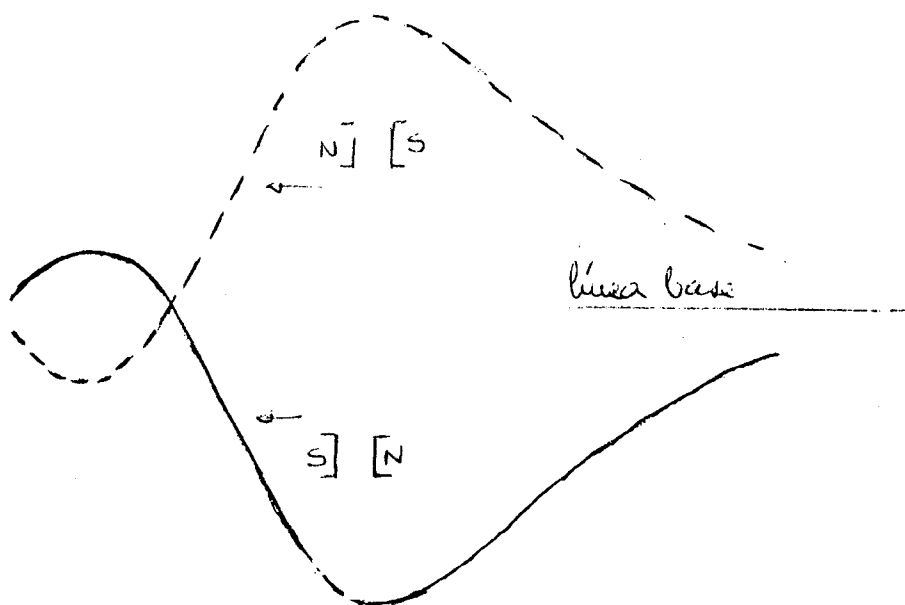
Otra razón en favor de la detección en primera derivada es que, en general, proporciona mayor información.  $\chi''$  tiene un único punto característico, el pico de máxima absorción, mientras que  $d\chi''/dH$  tiene 3 puntos característicos que permiten medir los campos  $H_0$ ,  $H_m$  y  $H_M$  en que  $d\chi''/dH$  es 0, mínima y máxima respectivamente (figura 2). En algunos casos, como se explica en el apéndice A, también se hizo doble modulación de campo detectándose  $d^2\chi''/dH^2$ .

Nosotros dispusimos como máximo de un campo de 15 KGauss. Dado el ancho de línea, con un barrido en campo de esta magnitud,  $\chi''$  es distinta de 0 en todo el rango con lo cual no es fácil determinar la línea base (o recta que pasa por  $d\chi''/dH = 0$ ). Veremos enseguida (figura 6) que  $d\chi''/dH$



cambia de signo al cambiar el sentido de  $H$ , entonces se puede definir la línea base barriendo 2 veces cada espectro como se muestra en la figura 5.

Figura 5



En un espectro corriente de resonancia magnética toda la información se obtiene midiendo puntos característicos del espectro. En un espectro de línea ancha la información no es siempre obtenible de esta manera y, como veremos, a veces es indispensable medir 20 o 30 puntos no característicos para ajustar modelos teóricos a los puntos experimentales. En este sentido es importante la linealidad en el barrido de  $H$ . Nosotros hemos usado para este fin la unidad Varian "Fieldial" que comanda la fuente de poder del electroimán regulando con una punta Hall. En anchos de barrido de 10 a 15 KGauss la linealidad es  $\sim 0.5\%$ . Los barridos se realizaron en tiempos de 5 o 10 minutos.

## 2. Procesamiento de datos experimentales.

Las diferencias en la forma de línea que se observan entre un espectro normal y un espectro de línea ancha (figura 2) pueden explicarse teniendo en cuenta la polarización lineal del campo de radiofrecuencia  $h$  utilizado en experimentos de resonancia magnética<sup>(13)</sup>. O sea :

$$\vec{h} = 2 h_0 \cos(\omega t) \vec{z} \quad (2)$$

Este campo se puede descomponer como la suma de dos campos circularmente polarizados en sentidos opuestos:

$$\begin{aligned} \vec{h}_+ &= h_0 (\cos(\omega t) \vec{z} + i \sin(\omega t) \vec{y}) \\ \vec{h}_- &= h_0 (\cos(\omega t) \vec{z} - i \sin(\omega t) \vec{y}) \end{aligned} \quad (3)$$

Con lo que los máximos de absorción se producirán en campos  $H$  tales que:

$$\begin{aligned} H &= \hbar\omega/g\beta = H_2 \\ H &= -\hbar\omega/g\beta = -H_2 \end{aligned} \quad (4)$$

Estas igualdades son válidas en la fase paramagnética. Las ecuaciones equivalentes a (4) correspondientes a la fase antiferromagnética serán discutidas en IV.

En situaciones ordinarias la resonancia centrada en  $H = -H_r$  no es observable cuando se barre  $H \geq 0$ . Pero si el ancho de línea es comparable a  $H_r$  entonces se observará la línea resultante de la composición de ambas resonancias como se muestra en la figura 6.

Del espectro de  $\text{KNiF}_3$  nos interesa obtener  $H_r$ , para evaluar el factor- $g$  y el ancho a altura mitad  $\Delta H_{1/2}$  (o la cantidad equivalente  $\Delta H_{pp}$  si se trabaja con el  $\chi''/dH$ ) asociado a los mecanismos de relajación del sistema de spins. Como vemos en la figura 6, estas magnitudes no pueden medirse direc-

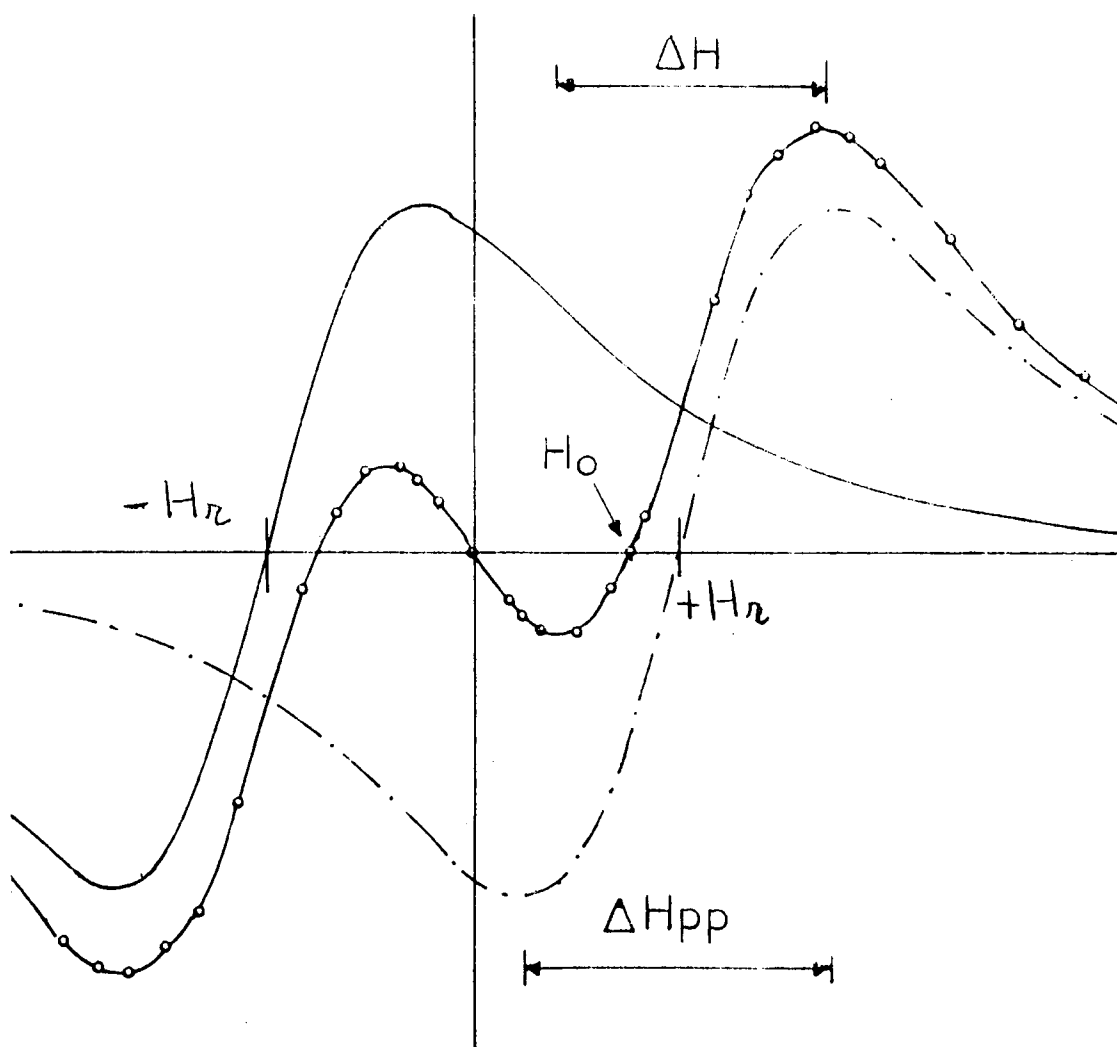


Figura 6

Composición de las líneas centradas en  $-H_R$  (—) y  $+H_R$  (----).  
 La línea resultante (-o-o-o-) cambia de signo al cambiar el sentido  
 de  $H$ .  $\Delta H = H_M - H_m$  (figura 2) .

tamente sobre el espectro ya que  $(H_M - H_m) \neq \Delta H_{pp}$  y  $H_o \neq H_r$ . Tampoco existe una relación sencilla entre ellos, sino que esta relación depende de cuánto vale el cociente  $\Delta H_{pp}/H_r$ .

Presentamos en el apéndice A el método usado para evaluar  $\Delta H_{pp}$  y  $H_r$ . Consiste básicamente en extraer la información de la parte del espectro que se deforma menos por la presencia de la línea centrada en  $-H_r$ , o sea la que corresponde a campos mayores a  $H_r$ . Mediante un análisis numérico encontramos relaciones generales entre puntos característicos medidos en esta zona del espectro sobre  $d\chi''/dH$  y  $d^2\chi''/dH^2$  y nuestras incógnitas. Estas relaciones son válidas para  $\Delta H_{pp}/H_r < 5$ , cubriendo ampliamente el rango de nuestro interés. El método fue desarrollado para líneas que responden a una forma lorentziana y el error en la determinación de los parámetros es  $\sim 3\%$ .

En caso de necesitar mayor precisión o cuando los espectros no responden a una forma lorentziana, como veremos sucede a  $T < T_N$ , ajustamos a los datos experimentales las formas teóricas apropiadas usando rutinas de ajuste por el método de mínimos cuadrados<sup>(16,17)</sup>.

### 3. Variación de la temperatura de la muestra

El espectro de resonancia magnética de  $\text{KNiF}_3$  fué observado entre 230 K y 510 K. Para conseguir este rango de temperaturas sobre la muestra se usaron 2 métodos:

a) Un sistema comercial (Bruker). Consiste esencialmente en un chorro de nitrógeno gaseoso enriado inicialmente a  $T \sim 90$  K y cuya temperatura puede estabilizarse en un valor superior mediante pulsos de voltaje aplicados a un calefactor colocado en el camino del chorro gaseoso antes de que éste incida sobre la muestra. La estabilidad en temperatura depende de varias condiciones pero en promedio es de  $\pm 1.5$  K. Este sistema fué usado en las mediciones a altas temperaturas.

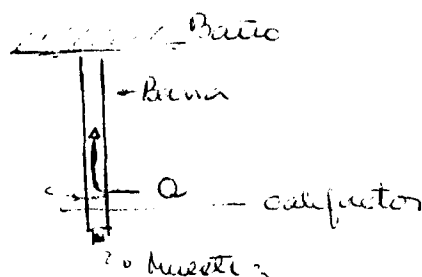
En el entorno de  $T_N$  las propiedades magnéticas del material cambian fuertemente lo que se traduce en grandes cambios en el espectro con pequeñas variaciones de  $T$ . A este respecto, la principal desventaja del sistema Bruker es la de provocar saltos intermitentes (aunque pequeños) de temperatura.

b) Dedo frío de cobre diseñado especialmente para este experimento<sup>(18)</sup>.

Elegimos un sistema que consiste esencialmente de una barra cuya superficie se encuentra térmicamente aislada y que conecta la muestra a un baño mantenido a temperatura constante.

Resolviendo el problema de conducción del calor a través de una barra aislada se obtiene un

acercamiento exponencial a la temperatura del baño con un tiempo característico dado por:



$$t_c = \frac{4 \rho C_V}{(\pi)^2 C_T} (a)^2 \quad (5)$$

donde  $\rho$  es la densidad de la barra,  $C_V$  su calor específico,  $C_T$  la conductividad térmica y  $d$  la longitud.

Nos interesa una respuesta rápida ya que en el curso de un experimento

hay que cambiar muchas veces la temperatura de la muestra. Por ello se eligió hacer la barra de cobre ( $t_c = 1.05 d^2$ ) frente a otras opciones como bronce ( $t_c = 8.33 d^2$ ) o acero inoxidable ( $t_c = 62.5 d^2$ ),  $d$  está fijada por el diseño de las piezas polares del electroimán.

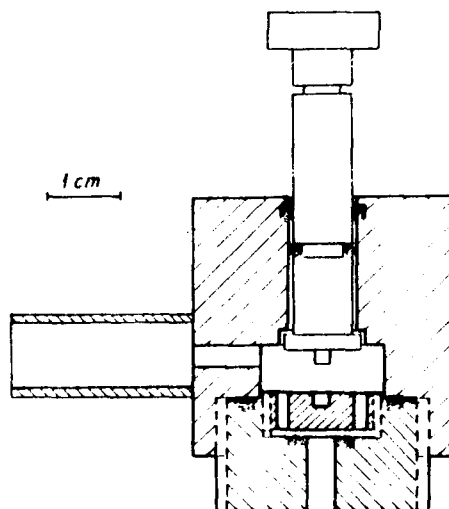
Un calefactor enrollado a la barra de cobre permite obtener temperaturas intermedias entre la del baño (a 77 K) y temperatura ambiente. El equipo puede trabajar también a temperaturas por encima del ambiente, pudiendo llegar hasta  $\sim 400$  K dado el tipo de pegamento utilizado.

Dadas las condiciones especiales de nuestro experimento no nos es posible bombear continuamente el sistema manteniéndolo en muy alto vacío.

Por esta razón la aislación térmica de la barra no es perfecta y aparecen otras fuente de pérdidas de calor que no fueron consideradas al obtener (5). La más importante es la pérdida convectiva que puede ser disminuída colocando una pantalla fría.

La temperatura final que puede alcanzar el sistema depende de la aislación térmica de la barra. Para poder trabajar a las temperaturas más bajas del rango es necesario mantener vacío de difusora ( $\sim 10^{-4}$  mm de Hg). La válvula tipo Robinson que se muestra en la figura 7 provee un excelente método para sellar el sistema una vez evacuado

Figura 7  
Válvula tipo Robinson



La sección de la barra de cobre debe ser pequeña dado que deseamos que su introducción dentro de la cavidad de microondas altere lo menos posible al sistema. En las cavidades  $TE_{102}$  existe una zona cilíndrica central de  $\sim 2$  mm de diámetro donde el campo eléctrico es nulo<sup>(19)</sup> y en el centro de dicho cilindro el campo magnético  $h$  es máximo. Este es entonces el lugar ideal para colocar la muestra. Entonces, atornillamos sobre una barra de cobre de 2 mm de diámetro distintos tipos de portamuestras

según las exigencias del experimento.

El equipo es metálico en su parte inferior mientras que la parte superior es un cilindro de cuarzo de 11 mm de diámetro de calidad adecuada para el trabajo en resonancia magnética (usamos Suprasil de Heraeus). En algunos experimentos es necesario rotar la muestra respecto de la dirección del campo magnético, para poder hacer esta operación manteniendo el buen contacto térmico entre muestra y barra hemos tratado de obtener un equipo liviano de modo que todo el sistema pueda ser rotado manualmente a través de un montaje goniométrico.

El contacto entre la barra y el baño se hace con una pieza liviana de gran superficie y relativamente poco volumen.

La temperatura se mide con una termocupla y la salida de sus terminales y los del calefactor se hace a través de un sello de resina epoxy.

En resumen el equipo que se muestra en la figura 8 se adapta al trabajo en espectroscopía de resonancias magnéticas en el rango 100-400 K, en banda X y modulación con campos intensos a 100 KHz. Entregando potencias de hasta 3 Watts conseguimos barrer todo el rango de interés, siendo los tiempos de respuesta del orden de 3 minutos. En la figura 9 mostramos la relación temperatura/potencia medida en distintos experimentos.

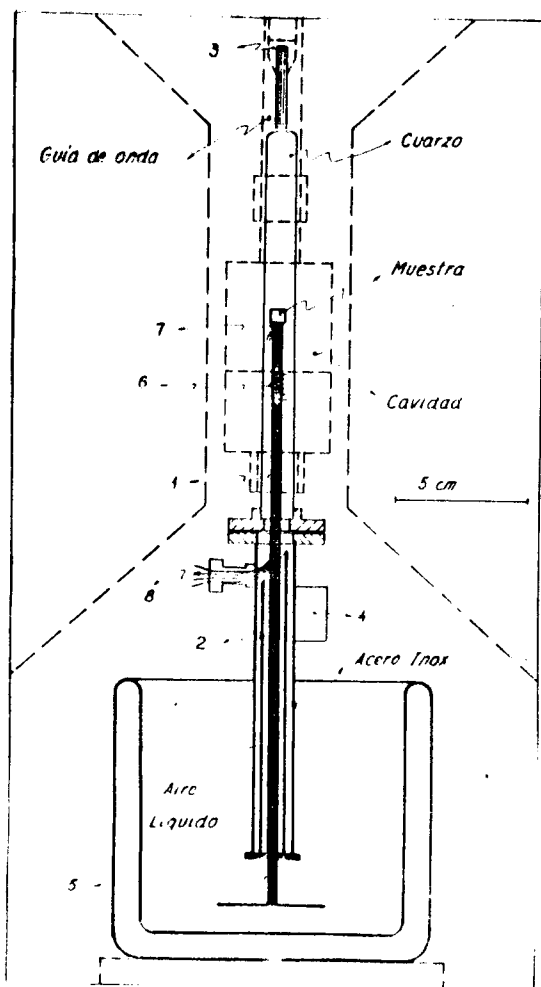


Figura 8

Equipo utilizado para variar la temperatura de la muestra. En línea de puntos: electroimán, guía de onda, cavidad resonante.

1-Barra de cobre. 2- Pantalla fría (de cobre). 3- Conexión con el sistema goniométrico. 4-Boca de bombeo. 5 Contacto térmico barra-baño. 6- Calefactor. 7- Termocupla. 8- Salida de cables.



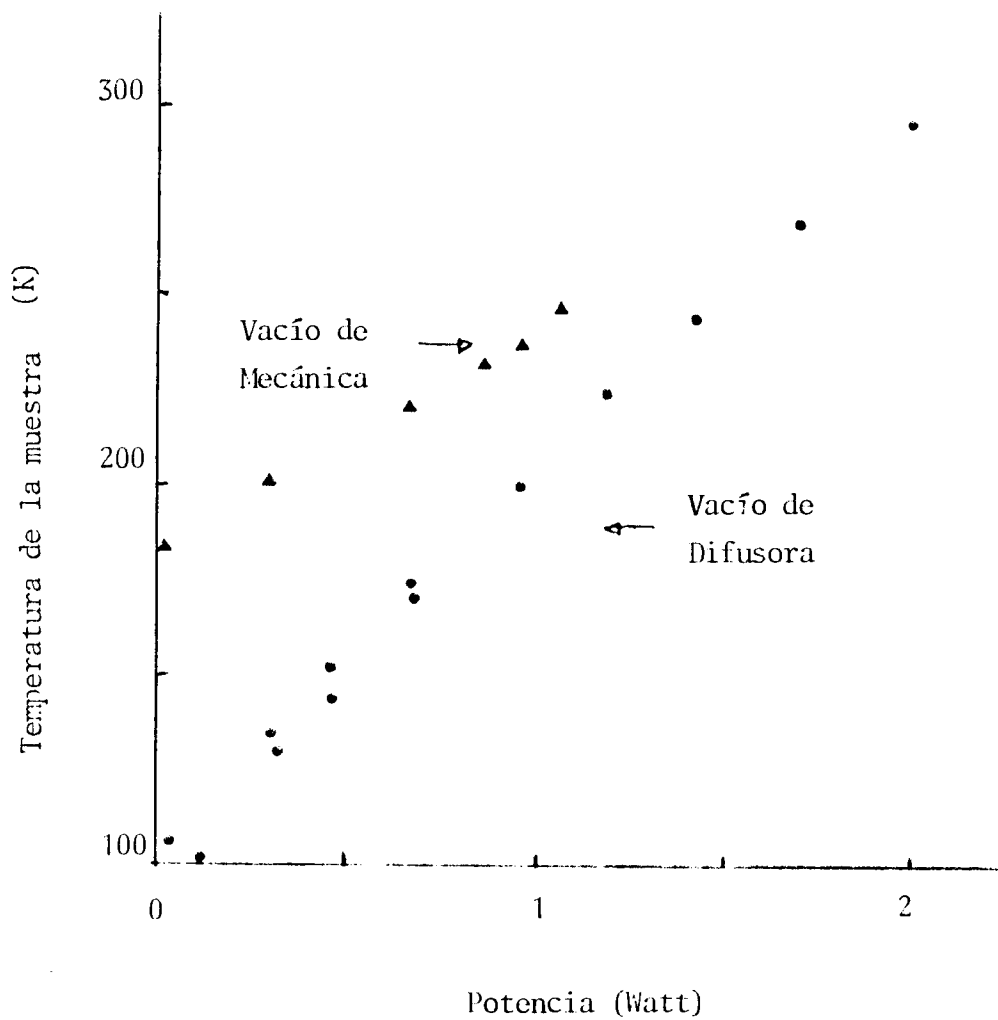


Figura 9

Temperatura de la muestra en función de la potencia entregada al calefactor. La temperatura mínima que se alcanza depende de la aislación térmica de la barra.

### III. Fase Paramagnética.

# 1. Hamiltoniano de spin de $\text{KNiF}_3$ .

El estado fundamental del ión  $\text{Ni}^{2+}$  es ( ${}^3\text{F}_4$ ,  $3d^8$ ). En  $\text{KNiF}_3$  el ión  $\text{Ni}^{2+}$  se encuentra en un sitio de simetría cristalina cúbica (figura 1.1). En este caso se levanta la degeneración orbital del nivel F dando lugar a un estado fundamental singulete ( ${}^1\text{A}_1$ ) y 2 tripletes excitados ( ${}^1\text{E}_g$  y  ${}^1\text{T}_2$ ) el primero de los cuales se encuentra a una distancia  $\Delta = 10 \text{ Dq}$  por encima del estado fundamental. La siguiente figura muestra el esquema de niveles de energía de  $\text{Ni}^{2+}$  en  $\text{KNiF}_3$  presentado por Lines<sup>(23)</sup> en base a los datos de espectroscopía óptica de Knox et al<sup>(24)</sup>.

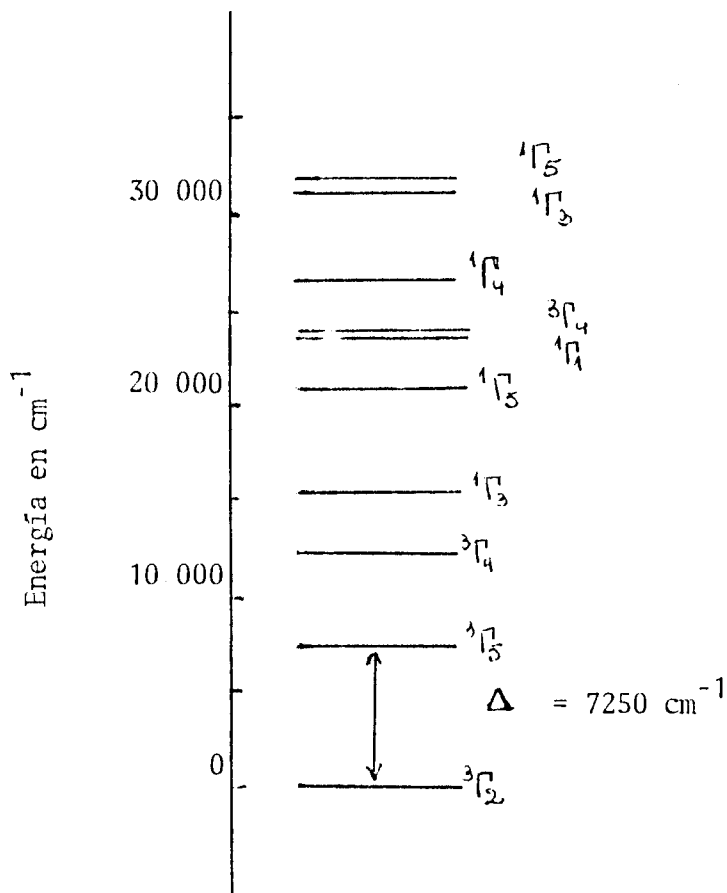


Figura 1

Como no existe estructura hiperfina ya que el único isótopo con  $I \neq 0$  tiene una abundancia natural de  $\sim 1\%$  y como el sitio tiene simetría cúbica, la degeneración de spin se mantiene y se levanta únicamente con la aplicación de un campo magnético. El acople spin-órbita mezcla el 1er. nivel excitado con el fundamental y el espectro de resonancia paramagnética, considerando el spin  $S = 1$ , debe consistir de una única línea con  $g = g_0 - 8\Lambda/\Delta$  donde  $g_0$  es el factor-g del electrón libre y  $\Lambda$  es la constante spin órbita en el sólido, reducida respecto al valor correspondiente al ión libre<sup>(25)</sup>.

En un sistema magnéticamente concentrado el hamiltoniano consta de dos tipos de términos:

- Suma de hamiltonianos de spin individuales  $\mathcal{H}_i$  relacionados con cada ión. En  $\text{KNiF}_3$  todos los sitios ocupados por  $\text{Ni}^{2+}$  son equivalentes y por lo tanto los  $\mathcal{H}_i$  son todos idénticos.
- Suma de hamiltonianos de interacción  $\mathcal{H}_{ij}$  relacionados con cada par de iones. La suma se realiza sobre todos los pares.

O sea :

$$\mathcal{H} = \sum_i \mathcal{H}_i + \sum_{i>j} \mathcal{H}_{ij} \quad (1)$$

con

$$\mathcal{H}_i = g\mu_B S_{iz} H_z + 4\mu_B^2 H_z^2 / \Delta \quad (2)$$

como fué deducido por Lines<sup>(23)</sup>.

Con las constantes apropiadas, el hamiltoniano dado en (2) debe describir el caso de  $\text{Ni}^{2+}$  diluido en perovskitas no magnéticas.

El 2o. término de (1) contiene términos del siguiente tipo:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{ij} = & -2J \sum_{\langle ij \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\alpha\beta=x,y,z} S_{i\alpha} D_{ij}^{\alpha\beta} S_{j\beta} \\ & + \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\alpha\beta=x,y,z} S_{i\alpha} S_{j\beta} Q_{ij}^{\alpha\beta,\gamma\delta} S_{j\gamma} S_{j\delta} \end{aligned} \quad (3)$$

El 1er. término es el intercambio isotrópico y los restantes son términos

anisotrópicos respectivamente lineal y cuadrático en los operadores de spin de cada sitio. Para evaluar  $D_{ij}$  y  $Q_{ij}$  es necesario tomar en cuenta las interacciones elementales electrónicas, tales como la interacción spin-órbita, la interacción dipolar entre spins, la interacción coulombiana, etc. Si se hace un cálculo de perturbaciones hasta 3er. orden el segundo término de (3) puede escribirse, como lo hace Cooper et al<sup>(26)</sup>, de la siguiente manera:

$$H_D = \sum_{i>j} D_{ij} \left[ \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - 3(\vec{S}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{S}_j \cdot \vec{r}_{ij})/r_{ij}^2 \right] \quad (4)$$

donde  $D_{ij}$  incluye dos términos de origen distinto:

- a) el clásico término dipolar  $(g \mu_B)^2 / (r_{ij})^3$  que proviene de considerar conjuntamente la interacción spin-órbita y la interacción spin-spin y
- b) otra contribución de 3er orden con constante  $D_{ij}$  llamada usualmente pseudo-dipolar y que proviene de considerar la interacción spin-órbita y la interacción coulombiana.

Del mismo modo<sup>(26)</sup> el tercer término de (3) se escribe:

$$H_Q = \sum_{i>j} Q_{ij} (\vec{S}_i \cdot \vec{r}_{ij})^2 (\vec{S}_j \cdot \vec{r}_{ij})^2 / r_{ij}^4 \quad (5)$$

donde  $Q_{ij}$  puede contener diversas contribuciones. Kanamori<sup>(27)</sup> evalúa un mecanismo en 5o. orden de perturbaciones utilizando como interacciones microscópicas la interacción spin-órbita y términos cuadrupolares del desarrollo multipolar de la interacción coulombiana.

Para interpretar el espectro de resonancia paramagnética sobre bases microscópicas habría que diagonalizar el hamiltoniano (1). Como ésto es imposible se usan otras técnicas.

El punto de partida de todos los métodos para estudiar sistemas de muchos spins es, dentro de la teoría de la respuesta lineal, la relación entre la función correlación  $G(t)$  y la forma de la línea de resonancia, establecida por el teorema de fluctuación-disipación<sup>(28)</sup>. Para el caso de un campo de radiofrecuencia uniforme sobre la muestra y aplicado según la dirección  $x$ , esta relación se escribe :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle \hat{M}_x(t) \hat{M}_x \rangle e^{i\omega t} = \frac{2tV}{1 - e^{-t\omega/kT}} \chi''_{xx}(\omega) \quad (6)$$

V es el volumen de la muestra.  $\langle \rangle$  indica promedio estadístico, que para un operador  $\hat{A}$  es  $\langle \hat{A} \rangle = \text{Tr} \rho \hat{A}$ , con  $\rho$  matriz densidad.

La función correlación es  $G(t) = \langle \hat{M}_x(t) \hat{M}_x \rangle$ . El operador  $\hat{M}_x = -\partial \mathcal{H} / \partial H_x$ .

La componente  $M_x$  de la magnetización de la muestra es  $M_x = \langle \hat{M}_x \rangle$ . El método de los momentos es una de las técnicas de cálculo que trata de aproximar la forma de línea por un desarrollo en potencias de t de  $G(t)$  alrededor de  $t=0$ .

Considerando en (6) temperaturas tales que  $e^{-t\omega/kT} \approx 1 - t\omega/kT$  y aproximando la forma de línea por  $\chi''_{xx}(\omega)/\omega$  se tiene para el momento enésimo  $\{\omega_n\}$ :

$$\{\omega_n\} = \frac{d^n}{dt^n} G(t) \Big|_{t=0} / G(0) \quad (7)$$

Realizando la operación indicada en el segundo miembro estos momentos pueden escribirse en la forma de trazas de operadores y dado que la traza es un invariante puede calcularse en cualquier base, no es necesario conocer las autofunciones de (1) y en particular pueden utilizarse las autofunciones de  $\hat{H}_x$  aislados. En la práctica las dificultades se multiplican al aumentar el orden de los momentos a calcular y sólo los primeros son relativamente accesibles.

## 2. Factor-g

Para calcular el factor-g hay que calcular el primer momento de la función forma de línea. Las diferencias de g entre  $\text{KNiF}_3$  y los compuestos isomorfos conteniendo  $\text{Ni}^{2+}$  diluido provendrán de los términos de (3) que no conmutan con (2).

Si estos términos son mucho menores que la interacción Zeeman producirán una pequeña corrección y el primer momento estará dado por una expresión del siguiente tipo:

$$\{\omega'\} = \frac{g\mu_B H}{\tau_h} + \{\Delta\omega'\} \quad (8)$$

Kambe et al<sup>(29)</sup> calcularon  $\{\Delta\omega'\}$  en función de T considerando en (3) solamente el término dipolar clásico. Allí se ve que si bien  $\{\Delta\omega'\}=0$  en el límite de altas temperaturas, a T menores aparece un corrimiento de g dependiente de la forma de la muestra. Esta corrección es importante solamente en compuestos con baja temperatura de transición. Lo mismo debería ocurrir en principio cuando se consideran los restantes términos de (3).

### 3. Ancho de línea.

Consideramos contribuciones al ancho de línea en la zona paramagnética provenientes de dos fuentes: interacciones dentro del sistema de spins e interacciones entre spins y la red.

#### a) Interacción spin-spin.

Los iones magnéticos vecinos de uno dado producen en torno a él una distribución de campos locales reflejada en el perfil de la línea de resonancia. Todos los términos de  $\mathcal{H}_{ij}$  (ecuación 3) contribuyen al ancho de línea de un espectro de resonancia magnética: la interacción dipolar ensancha la línea mientras que el intercambio, tratado como algún tipo de modulación rápida del campo dipolar, produce un afinamiento de la misma<sup>(30)</sup>. En los casos en que este proceso de angostamiento de intercambio ("exchange-narrowing") es efectivo, las líneas responden a una forma lorentziana en su parte central y su ancho calculado por el método de momentos está dado por:

$$\frac{1}{2} \Delta H_{1/2} = \frac{t_2}{g\mu_B} \times p \times \{ \omega^2 \} \sqrt{\frac{\{ \omega^2 \}}{\{ \omega^4 \}}} \quad (9)$$

donde  $p$  es una constante que varía entre 1 y 3<sup>(31)</sup> dependiendo de la forma de las colas del espectro de absorción.

Mediciones de ancho de línea de resonancia magnética vs temperatura constituyen temas de investigación corriente para estudiar el comportamiento dinámico del sistema de spins en distintos rangos de temperatura.

Huber<sup>(32,33)</sup> analiza el comportamiento del ancho de línea en el estado paramagnético en sistemas para los que la interacción spin-spin dominante es el intercambio isotrópico y la anisotropía proviene de interacciones del tipo dipolo-dipolo. Su tratamiento es cercano en espíritu a la teoría de Kubo y Tomita<sup>(34)</sup>.

En la teoría de Kubo y Tomita se usa una aproximación de altas temperaturas en el cálculo de promedios estadísticos lo que limita su aplicabilidad a paramagnetos y, en el caso de materiales magnéticos, a  $T \gg T_c$ .

En el desarrollo de Huber, las aproximaciones en el cálculo de los promedios estadísticos se realizan sobre los desarrollos Fourier del operador  $\hat{S}_{-i} (\alpha = x, y, z; i \text{ sitio de la red})$  y de la interacción dipolar<sup>(33)</sup>. El problema fundamental es el cálculo de la función correlación de 4 spins y se resuelve reemplazándola por un producto de correlaciones de 2 spins de acuerdo con la aproximación RPA (Random-Phase Approximation).



El tratamiento de Huber es resumido en la siguiente expresión asintótica para el ancho de línea de resonancia magnética<sup>(35)</sup>:

$$\Delta H \approx \frac{h}{g\mu_B kT} \left( C + f(T-T_c) \right) \quad (10)$$

$f(T-T_c)$  es la contribución crítica al ancho de línea predominante en  $T \sim T_c$ .  $C$ , es la contribución no crítica y es predominante en  $T \gg T_c$ .

#### Contribuciones críticas.

$f(T-T_c)$  puede descomponerse en el producto de 2 factores<sup>(32)</sup>:

$$f(T-T_c) \approx \psi \cdot \sigma \quad (11)$$

El factor  $\sigma$  contiene las contribuciones provenientes de la dinámica del sistema de spin, es isotrópico y dependiente de temperatura. En el factor  $\psi$  se incluyen las contribuciones anisotrópicas que provienen de la transformada Fourier de la interacción dipolo-dipolo.  $\psi$  contiene esencialmente 2 términos, uno de ellos produce un incremento anómalo de  $\Delta H$  cuando  $T \rightarrow T_c$  y el otro produce un angostamiento de la línea. En el caso de compuestos con simetría magnética cúbica, el primer término se anula y es de esperar que no exista un ancho divergente en  $T_c$ . Si el compuesto tiene simetría tetragonal ambos términos son distintos de 0<sup>(32)</sup>.

#### Contribuciones no críticas.

Para  $T \gg T_c$  el ancho de línea debe estar dado por la teoría clásica de angostamiento de intercambio<sup>(30,34)</sup>. Entonces, si las contribuciones al ancho de línea provienen únicamente de interacción spin-spin,  $C$  debe aproximarse a un valor independiente de  $T$  para  $T \gg T_c$ . Esto podría verificarse si se extraen las partes dependientes de  $T$  del denominador de (10) graficando  $(\Delta H \cdot k \cdot T)$  vs  $T$ . Si aún subsiste una dependencia con temperatura en  $C$ , deberá ser atribuída a contribuciones de mecanismos spin-fonón al ancho de línea.

### b) Interacción spin-fonón.

Los mecanismos de relajación spin-fonón para sistemas con gran interacción de intercambio entre spins pueden entenderse considerando el modelo de los 3 depósitos de energía<sup>(36)</sup> que esquemizamos así:

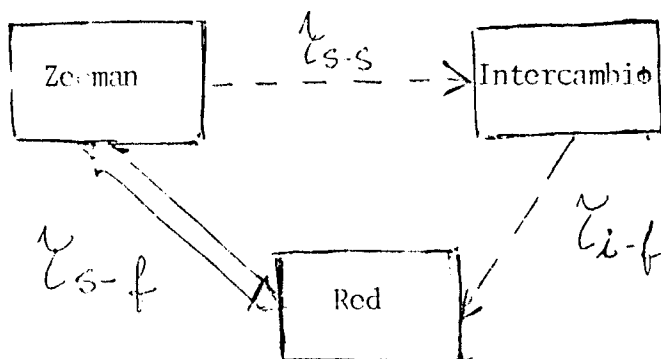


Figura 2

En el experimento de resonancia magnética, la energía de microonda incrementa la energía Zeeman y por un proceso de relajación la energía absorbida es transferida a la red. Existen 2 caminos posibles para llevar a cabo el proceso de relajación como se indica en la figura 2.

La primera posibilidad es que el sistema Zeeman relaje a la red transformando primero la energía absorbida del campo de radiación en energía de intercambio. La interacción dipolo-dipolo conecta el depósito Zeeman con el depósito intercambio en un proceso de relajación spin-spin (discutido en a) ) con un tiempo característico  $\gamma_{s-s}$ . La transferencia de energía entre intercambio y red, con un tiempo característico  $\gamma_{i-f}$ , puede realizarse a través de la modulación por la red de la interacción de intercambio.

A  $T \gg T_N$ ,  $\gamma_{i-f}$  fué calculado por Griffith<sup>(37)</sup> y aplicado al caso del DPH resultando que  $\gamma_{i-f} \ll \gamma_{s-s}$ . Por esta razón en este rango de temperaturas el ancho de línea producido por este mecanismo debe ser independiente de la temperatura de la muestra y debe mostrar el efecto de angostamiento de intercambio.

Richards<sup>(38)</sup> encontró que  $\gamma_{i-f}$  puede ser mayor que  $\gamma_{s-s}$  a bajas temperaturas si el intercambio es comparable a la energía Zeeman. En estos casos el ancho de línea debería depender de la temperatura de la muestra.

Huber<sup>(39)</sup> calcula el tiempo de relajación intercambio-red para materiales magnéticos en el entorno de  $T_c$  ( $T \lesssim T_c$ ). Encuentra que  $\gamma_{i-f}$  es proporcional al calor específico magnético  $C_H$ , coincidiendo este resultado con el que se obtiene de argumentos termodinámicos. En algunos casos  $\gamma_{i-f}$  puede también depender de  $T^2$ , pero esta dependencia no es fundamental en las proximidades de la transición ya que en compuestos antiferromagnéticos  $C_H$  diverge en  $T_N$ .

El segundo camino posible (que marcamos con doble flecha en figura 2) conecta directamente el sistema Zeeman a la red. En este caso

$\gamma_{s-f} \ll (\gamma_{s-s} + \gamma_{i-f})$  y el mecanismo responsable por este proceso es la modulación del campo cristalino por las vibraciones de la red a través de la interacción spin-órbita.

Si bien este tipo de mecanismo de relajación ha sido muy discutido en el caso de impurezas magnéticas en redes diamagnéticas, no ha sido muy estudiado para sistemas concentrados. Un hecho sobresaliente, propio de materiales magnéticos, es la posibilidad de que procesos de relajación por 1 fonón puedan tener lugar a altas temperaturas ( $T > T_c$ ). En sales diluídas los procesos multifonones empiezan a ser predominantes a temperaturas altas respecto de  $\bar{E}/k$ , donde  $\bar{E}$  es una medida de la separación entre los niveles poblados térmicamente del ión paramagnético. Para sistemas concentrados, una evaluación de  $\bar{E}$  por teoría de Campo Molecular llevaría a  $\bar{E} \sim kT_N$  y una ancha banda de fonones estaría disponible para tomar parte en procesos de relajación por 1 fonón en temperaturas por encima de la temperatura crítica<sup>(39)</sup>.

Huber<sup>(35)</sup> obtiene una expresión formal para la contribución al ancho de línea de procesos de relajación Zeeman-red, de la que puede deducirse el comportamiento asintótico a  $T \gg T_c$ . Si la relajación se realiza con intervención de 1 fonón,  $\Delta H_{s-f}$  resulta lineal con  $T$ , puede ocurrir además que al aumentar aún más la temperatura de la muestra aparezcan procesos de 2 fonones llevando a que en este rango  $\Delta H_{s-f} \propto T^2$ .

De toda la discusión que presentamos en esta sección, resulta evidente que no debe esperarse un comportamiento uniforme cuando se compara la dependencia con la temperatura del ancho de línea en distintos materiales magnéticos, sino más bien que esta dependencia debe ser propia de cada compuesto.

Además, considerando un compuesto en particular, es de esperar que el ancho de línea obedezca leyes distintas según el rango de temperaturas que se considere.

En general, la dependencia del ancho de línea con la temperatura es compleja y difícil de analizar cuantitativamente ya que las teorías existentes, como acabamos de ver, solamente nos dan comportamientos asintóticos.

#### 4. Resultados y discusión.

Medimos la resonancia magnética en el estado paramagnético entre  $T_N$  y 520 K. En todas las temperaturas el espectro consiste de una sola línea.

A fin de facilitar el montaje experimental en el rango de altas temperaturas, realizamos las mediciones sobre una muestra policristalina (muestra II descrita en capítulo I). Pero verificamos, midiendo algunos puntos sobre la muestra I (monocristalina, descrita en el capítulo I), que los resultados obtenidos sobre ambas muestras son coincidentes. La única diferencia observada es en el valor absoluto del ancho de línea que es de  $\sim 8\%$  menor para la muestra I. También sobre la muestra I verificamos que el espectro es isotrópico.

Determinamos valores de  $g$  y ancho de línea, de acuerdo a los métodos descritos en 11.2, suponiendo que nuestro espectro experimental responde a una forma de línea lorentziana. Como lo discutimos en el apéndice A la forma lorentziana para el caso en que  $\Delta H_{pp} \sim H_r$  es:

$$\frac{d\chi''}{dH} \propto \frac{(H/H_2 - 1)}{\left[1 + \frac{4}{3} \left(\frac{H - H_2}{\Delta H_{pp}}\right)^2\right]^2} + \frac{(H/H_2 + 1)}{\left[1 + \frac{4}{3} \left(\frac{H + H_2}{\Delta H_{pp}}\right)^2\right]^2} \quad (12)$$

En la figura 3 mostramos el espectro experimental obtenido a 253 K y superpuesto a los puntos experimentales mostramos el ajuste a la ecuación 12.

En la figura 4 mostramos los resultados obtenidos:  $\Delta H_{pp}$  y  $H_r$  en función de  $T$ .

El factor  $g$  es constante con la temperatura e igual a 2.31(4).

Como puede verse en la tabla 1 el valor obtenido está en buen acuerdo con el medido en  $Ni^{2+}$  diluido o sea que los términos dipolar,seudodipolar y cuadrupolar de (3) no producen un corrimiento de  $g$  apreciable.

También en la tabla 1 vemos que nuestra medición a 9.5 G1z coincide dentro del error con la de referencia 10 realizada a 35 G1z y por lo tanto con campos magnéticos  $\sim 3.5$  veces mayores a los utilizados en nuestro

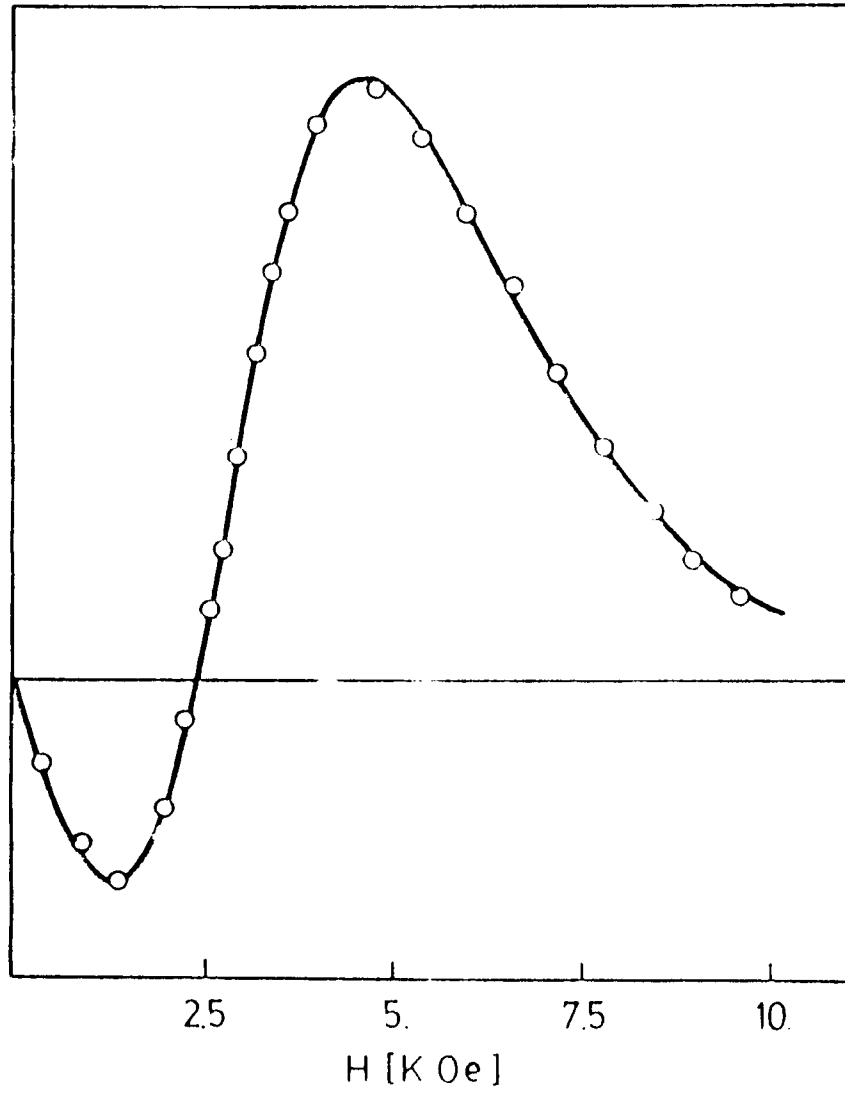


Figura 7

Espectro de resonancia paramagnética de  $\text{KNiF}_3$  obtenido a  $T = 253 \text{ K}$ . Los círculos son puntos experimentales y la línea llena el resultado de su ajuste a la ecuación (12).

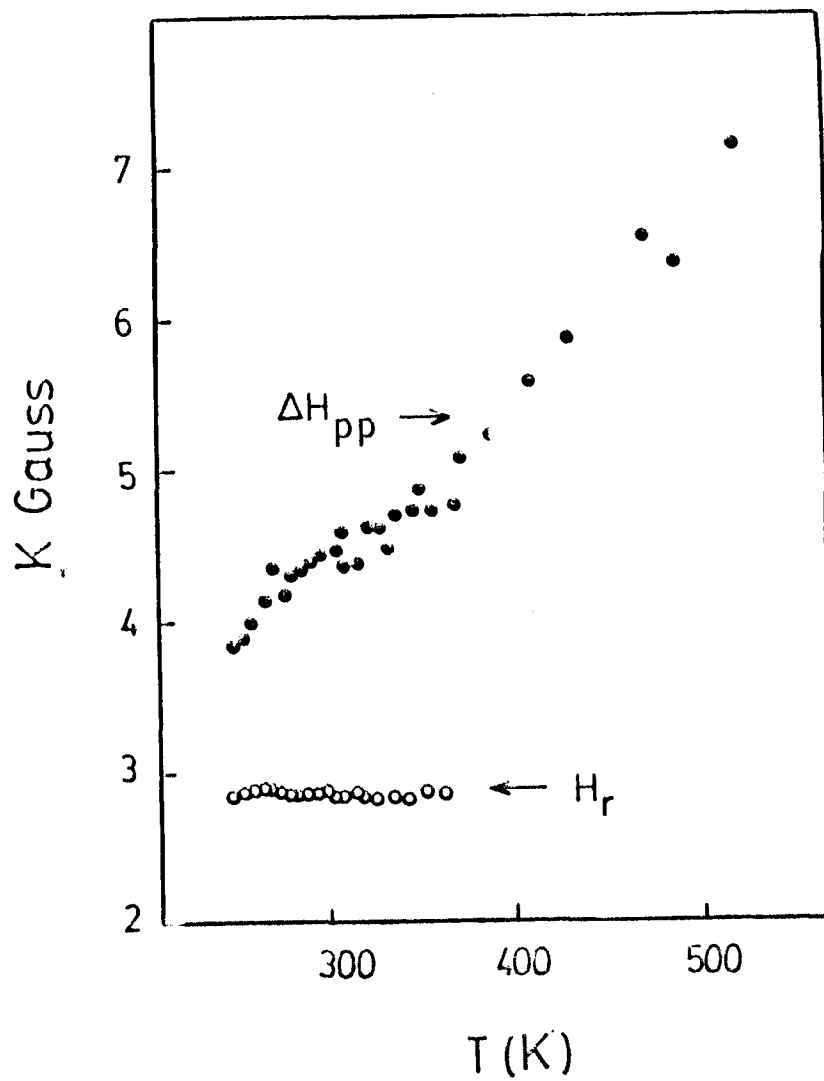


Figura 4

$\Delta H_{pp}$  y  $H_r$  en función de  $T$  para  $\text{KNiF}_3$ . Estos valores fueron obtenidos ajustando los espectros experimentales a la función dada en ecuación (12).

Tabla 1

| KNiF <sub>3</sub>   |                         |                                | Res.Mag. (banda X) de Ni <sup>2+</sup>      |                                             |
|---------------------|-------------------------|--------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|
| Res.Mag.<br>banda X | Res.Mag.<br>banda Q(10) | One-Magnon (9)<br>Light Scatt. | Ni <sup>2+</sup> :KMgF <sub>3</sub><br>(40) | Ni <sup>2+</sup> :KZnF <sub>3</sub><br>(41) |
| 2.31(4)             | 2.29                    | 2.08                           | 2.2798                                      | 2.2842                                      |

experimento. El acuerdo entre ambos resultados justifica el haber omitido en (I) términos cuadráticos en spin y campo magnético ( $S^2 H^2$ ) que si bien son compatibles con la simetría cúbica es de esperar que sean chicos. El valor  $g = 2.08$  de referencia 9 fué medido en el estado antiferromagnético a través de transiciones de tipo dipolar eléctrica entre un par de excitaciones colectivas. Como veremos en IV nuestras mediciones en el estado antiferromagnético son compatibles con  $g = 2.31$ , así que el valor de  $g$  extremadamente chico obtenido en ref(9) no se entiende por el momento.

En lo que respecta al ancho de línea observamos en la figura 4 dos zonas de comportamiento distinto siendo n table un cambio de pendiente en  $T \sim 340$  K. Para analizar este comportamiento en base a la ecuación (10) primeramente graficamos  $(\Delta H, \chi, T)$  vs  $T$ . Con los datos de susceptibilidad de ref(42) obtenemos lo que se muestra en la figura 5. Vemos que no hay una tendencia a un valor constante y más aún a partir de  $T \sim 1.35 T_N$  notamos una dependencia lineal con  $T$ . Existe entonces una clara evidencia de que un mecanismo spin-fonón predomina en el rango de altas temperaturas. Por debajo de  $T = 1.35 T_N$  hay un apartamiento de la ley lineal. Analizaremos por separado estas 2 zonas de temperatura.

a)  $T < 1.35 T_N$

Debemos esperar que en la zona de temperaturas más próximas a  $T_N$  las contribuciones críticas a la interacción spin-spin predominan sobre todos los otros posibles mecanismos de relajación. Como el comportamiento crítico está ligado a la simetría magnética, comparamos nuestros resultados con los del



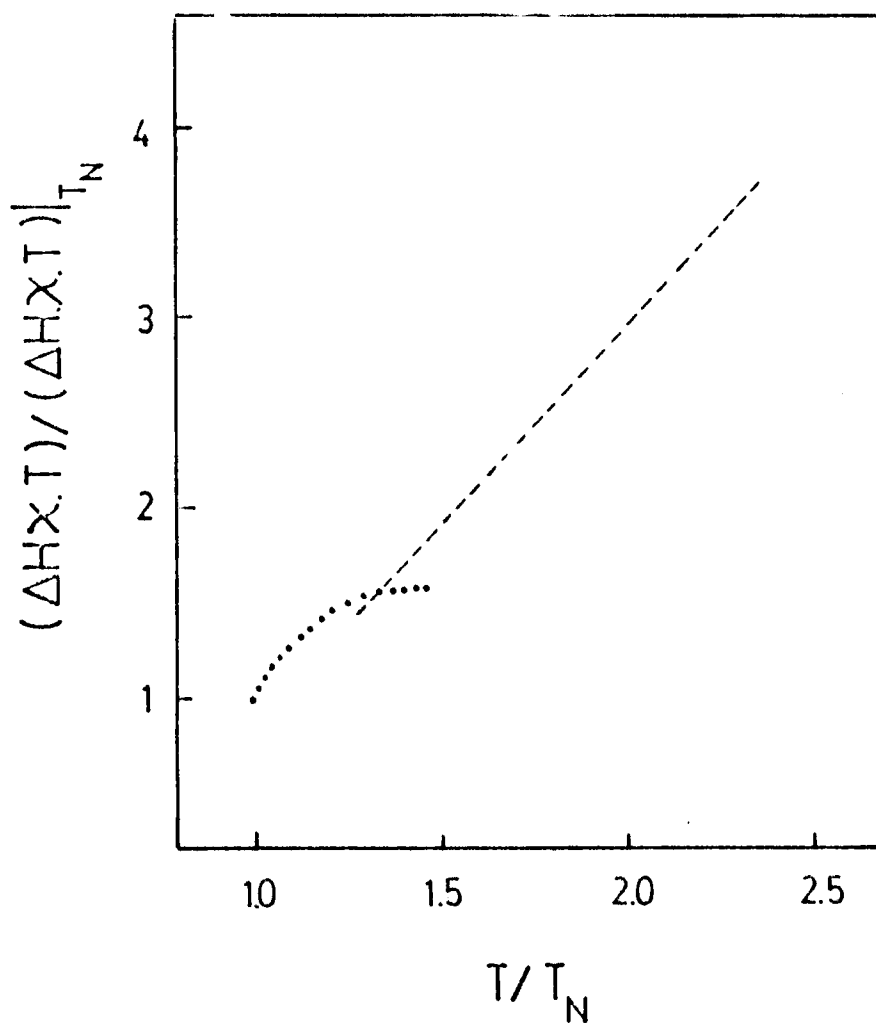


Figura 5

$(\Delta H_{pp} \cdot \chi \cdot T)$  de  $\text{KNiF}_3$  normalizado a su valor en  $T = T_N$  en función de la temperatura reducida  $T / T_N$ . Se usaron los datos de  $\chi(T)$  de ref(42).

isomorfo  $\text{RbMnF}_3$ . El  $\text{RbMnF}_3$  es un ejemplo típico en el que el ancho de línea es totalmente debido a interacción spin-spin. En el límite de altas temperaturas ( $T \gtrsim 3T_N$ ) el ancho es constante con  $T$  y coincidente con el valor que se obtiene de (9) y en el límite  $T \rightarrow T_N$  no se observa una anomalía en el ancho de línea consistente con la simetría magnética cúbica.

En la figura 6 mostramos nuestros resultados y los obtenidos para  $\text{RbMnF}_3$  por Gupta et al.<sup>(43)</sup> normalizados a los respectivos anchos de línea en  $T = T_N$  en función de la temperatura reducida  $T / T_N$ .

Se observa que el comportamiento en los dos compuestos es idéntico para  $T < 1.4 T_N$ . Entonces es posible que el enangostamiento de la línea observado cuando  $T \rightarrow T_N$  esté asociado a contribuciones críticas a la interacción spin-spin. Huber<sup>(44)</sup> hace una estimación de esta contribución obteniendo que para compuestos cúbicos:

$$\Delta H_{S-S}(T \rightarrow T_N) \propto \xi^{-3/2} \quad (13)$$

con  $\xi$  longitud de correlación entre pares de spins.

Datos de difracción de neutrones en  $\text{RbMnF}_3$ <sup>(44)</sup> dan  $\xi \propto (T - T_N)^{-0.70}$  con lo que  $\Delta H_{S-S} \propto (T - T_N)^{1.05}$ .

Nosotros comprobamos sobre los datos de figura 6 que existe un buen acuerdo con esta dependencia en el rango  $T_N \leq T \leq 1.2 T_N$ .

Otra contribución que puede ser competitiva con la que citamos en este rango de temperaturas es la relajación intercambio-red (figura 2). Es difícil separar la contribución de este mecanismo ya que actuaría adelgazando la línea también. Volveremos a este aspecto del problema cuando discutamos los resultados de las mediciones en la fase ordenada.

b)  $T \gtrsim 1.35 T_N$

Los resultados en este rango de temperaturas dan la siguiente dependencia lineal con  $T$

$$\Delta H_{\text{pp}} = d_0 + d_1 T \quad (14)$$

con:

$$d_0 = 10 \text{ Gauss} \quad d_1 = 13 \text{ Gauss/K} \quad (15)$$

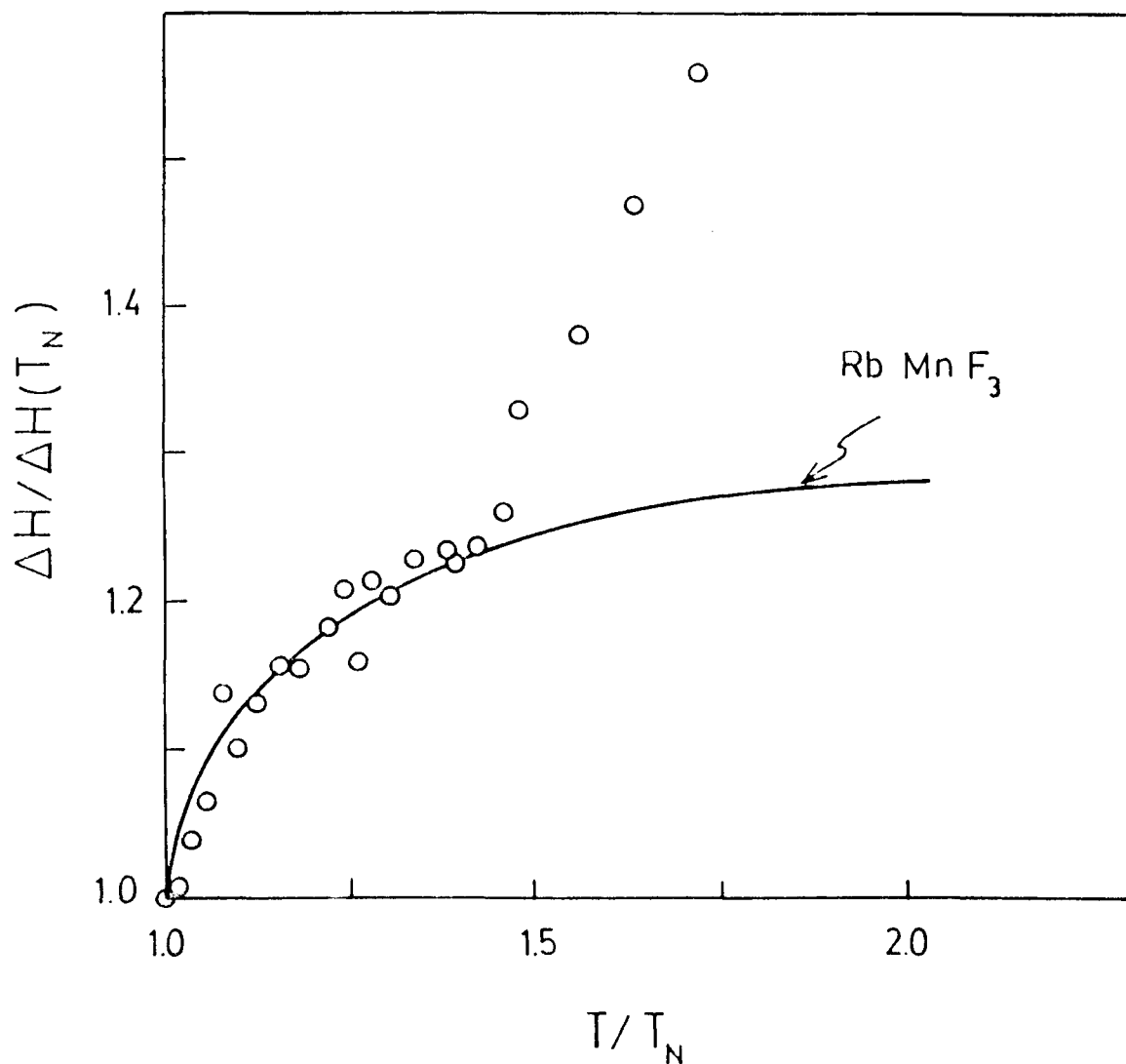


Figura 6  
 $\Delta H_{pp}(T)$  normalizado a  $\Delta H_{pp}(T_N)$  en función de la temperatura reducida  $T/T_N$ . En línea llena datos del  $\text{RbMnF}_3$  extraídos de referencia (43).

O sea que  $\Delta H_{pp}$  tiene dos contribuciones, una independiente de temperatura y otra proporcional a T.

La parte independiente de T debe ser la contribución spin-spin no crítica al ancho de línea que es aproximadamente constante en este rango de temperaturas y es calculable por medio de ecuación 9.

Considerando en (9) el hamiltoniano (1) se obtiene la siguiente expresión para la línea angostada por intercambio<sup>(26)</sup>:

$$\Delta H_{pp} = \frac{h}{g\mu_B} \cdot p \cdot 5.33 \cdot \frac{(D^2 + 0.04 Q^2)}{J} \quad (16)$$

donde D y Q son los valores de  $D_{ij}$  y  $Q_{ij}$  de (4) y (5) respectivamente cuando se consideran solamente primeros vecinos. En (16) se ha tenido en cuenta la red magnética cúbica simple de  $\text{KNiF}_3$  el spin  $S=1$  del  $\text{Ni}^{2+}$ .

Como dijimos en 1. el término D contiene 2 contribuciones y puede escribirse de la siguiente manera:

$$D = g^2 \mu_B^2 / a^3 + D_{sd} \quad (17)$$

La constante pseudodipolar se puede medir en el espectro de resonancia magnética de pares de iones magnéticos. Aunque no ha sido publicado el valor de  $D_{sd}$  para pares de  $\text{Ni}^{2+}$  diluido en perovskitas diamagnéticas, Owen y Harris<sup>(45)</sup> aceptan para este caso:

$$D_{sd} \sim 2 J (\Lambda / \Delta)^2 \quad (18)$$

$\Lambda$  y  $\Delta$  fueron definidos en 1., siendo su cociente dado por:

$$\Lambda / \Delta = (g - g_0) / 8 \quad (19)$$

Entonces para nuestro caso resulta que:

$$D_{sd} \sim 1000 \text{ Gauss} \quad (20)$$

Además

$$g^2 \mu_B^2 / a^3 \sim 400 \text{ Gauss} \quad (21)$$

Despreciando, en principio,  $Q^2$  en (16) (tiene un peso  $4 \cdot 10^{-2}$  frente a 1 para  $D^2$ ) se obtiene un valor teórico para  $d_0$  entre 30 y 90 Gauss (según el valor de  $p$ , ec(9)) mientras que si solamente se considerara la interacción dipolar clásica se obtendría un  $d_0$  teórico de  $\sim 4$  Gauss.

El acuerdo entre  $d_0$  teórico y (15), cuando se considera  $D$  dado en (17) y la evaluación de  $D_{sd}$  de (20), es excelente y confirma la hipótesis de que la principal contribución a  $d_0$  viene del efecto del angostamiento de intercambio sobre el ancho spin-spin que en  $\text{KNiF}_3$  hay que buscar no como el ancho de línea en el límite de  $T \rightarrow \infty$  sino como la extrapolación a  $T = 0$  del ancho de línea medido lejos de la zona crítica.

En cuanto a la contribución  $d_1 \propto T$  de (14), como ya lo discutimos en 3., se debe a la predominancia de procesos de un-fonón en la relajación Zeeman-red (figura 2). Como lo discute Huber<sup>(35)</sup> es de esperar que la relajación directa a la red sea el mecanismo de relajación apropiado a  $T \gg T_c$  en sistemas que no tienen estado fundamental orbital  $S$  y que tienen spin  $S \geq 1$ . Sales de  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  deberían entrar en esta categoría. Aparte de nuestra observación en  $\text{KNiF}_3$ , un ancho proporcional a  $T$  fué observado solamente en el ferromagneto  $\text{CrBr}_3$ <sup>(35)</sup>. En  $\text{NiCl}_2$ <sup>(46)</sup>, antiferromagneto axial, posiblemente esta dependencia está presente pero enmascarada por la fuerte divergencia crítica spin-spin del ancho de línea. Entonces no existe suficiente información experimental ni teórica como para poder hacer algún tipo de estimación de la constante  $d_1$ .

c).

Un último punto al cual debemos referirnos es al efecto del campo magnético en el ancho de línea. Es de esperar que afecte fundamentalmente el comportamiento crítico. Esto se ha visto en compuestos conteniendo  $Mn^{2+}$  donde al aumentar  $H$ , haciendo resonancia magnética a frecuencias mayores, se observa una tendencia a suprimir el angostamiento crítico en el caso de los cúbicos ( $RbMnF_3^{(43)}$ ) y el ensanchamiento divergente en el caso de los axiales ( $MnF_2^{(47)}$ ). Las mediciones de ancho de línea de Petrov et al<sup>(10)</sup> a 35 GHz cubren un rango muy pequeño de  $T$  y muestran mucha dispersión como para definir un dado comportamiento, pero lo que sí está claro es que los anchos son mayores ( $\sim 30\%$ ) que los que nosotros medimos, en un todo de acuerdo con las observaciones mencionadas.

#### IV. Fase antiferromagnética .

### 1. Configuración de equilibrio del sistema de spins.

Todo estudio de resonancia antiferromagnética comienza por la solución de la ecuación (I.1). Las soluciones posibles de esta ecuación dependen de la configuración de equilibrio del sistema de spins que como vimos en el capítulo I es afectado por la presencia de  $H$ .

En el caso de un antiferromagneto cúbico existen distintas direcciones cristalográficas que minimizan la energía libre cuando  $H = 0$ . En  $\text{KNiF}_3$  estas direcciones coinciden con las direcciones  $[100]$  existiendo por lo tanto tres tipos de dominios posibles.

Entonces, ante la presencia de  $H$ , existen dos posibles mecanismos mediante los que el sistema puede alcanzar una nueva configuración de equilibrio. Estos mecanismos son:

- rotación de spins dentro de cada dominio, proceso que ya discutimos un poco en el capítulo I,
- movimiento de las paredes entre dominios que produce el aumento del volumen relativo de un tipo de dominio, favorecido por razones energéticas, a expensas de los otros.

Presentamos a continuación el análisis de estos procesos.

#### a) Rotación de spins dentro de cada dominio.

En el capítulo I vimos que la orientación de equilibrio de las magnetizaciones de subred  $\vec{M}_1$  y  $\vec{M}_2$  respecto de los ejes cristalográficos depende de la orientación y magnitud del campo aplicado. Analizaremos el caso en que  $H$  se aplica en un plano  $\{100\}$ .

El estado inicial del sistema, con  $H = 0$ , se describe por 2 subredes con magnetizaciones antiparalelas e iguales en intensidad ( $\vec{M}_1 = -\vec{M}_2$ ) orientadas según una de las direcciones  $[100]$ . De los tres tipos de dominios posibles, dos de ellos a los que llamamos  $d_z$  y  $d_y$  tienen sus magnetizaciones de subred en el plano en que se aplica  $H$  y el 3o.,  $d_x$ , perpendicular al mismo. Consideremos el caso de los dominios tipo  $d_z$ :

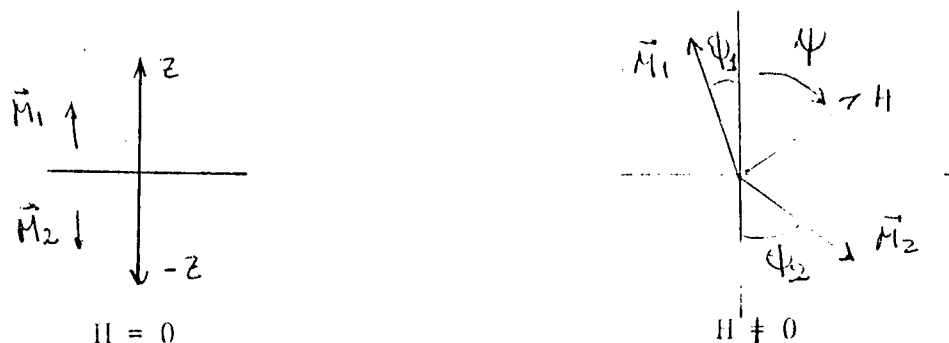


Figura 1



Si se aplica un campo magnético formando un ángulo  $\psi$  con  $\vec{z}$ ,  $\vec{M}_1$  y  $\vec{M}_2$  se apartan de  $\vec{z}$  para alcanzar nuevas posiciones de equilibrio a  $\Phi_1$  y  $\Phi_2$  de  $\pm \vec{z}$ . Al mismo tiempo varía la magnitud de  $\vec{M}_1$  y  $\vec{M}_2$  dependiendo de la magnitud y orientación de  $\vec{H}$ .

Dada la fuerte interacción de intercambio existente en  $\text{KNiF}_3$ ,  $\vec{M}_1$  y  $\vec{M}_2$  resultan siempre muy aproximadamente antiparalelos<sup>(48)</sup>. En estos casos resulta conveniente describir el sistema en términos de la dirección del eje antiferromagnético  $\vec{\ell} = (\vec{M}_1 - \vec{M}_2)/2$  de la cual  $\vec{M}_1$  y  $\vec{M}_2$  se apartan muy poco. La configuración es la que se muestra en la figura 2.

Con:  $\Phi_1 = \theta - t$   
 $\Phi_2 = \theta + t$   
 $t^2 \ll 1$

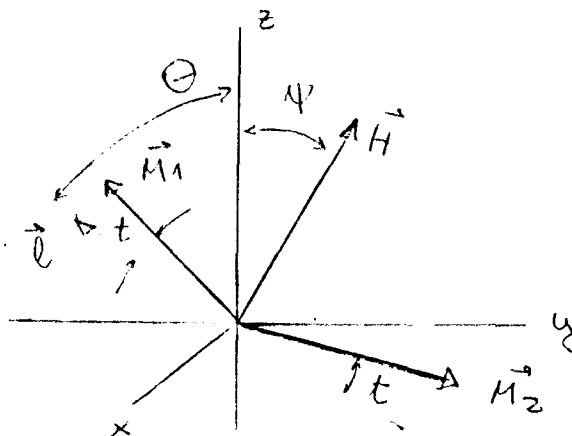


Figura 2

En a.1) estudiaremos la configuración de equilibrio para los dominios tipo  $d_z$  (o  $d_y$ ). En este caso supondremos en primer término que la nueva dirección de equilibrio de  $\vec{\ell}$  yace en el plano en que se aplica  $\vec{H}$  y que también contiene al eje de fácil magnetización, como lo hacen Cole et al.<sup>(49)</sup> para  $\text{RbMnF}_3$  y luego analizaremos (en a.2) otras posibilidades. Por último estudiaremos, en a.3), la configuración de equilibrio para los dominios del tipo  $d_x$ .

a.1) De la figura 2 y de la expresión para la densidad de energía libre dada en ecuación (I.4) se tiene para este caso que:

$$F_a = (K/8) (\sin^2 2(\theta+t) + \sin^2 2(\theta-t))$$

$$F_e = - \lambda M_1 M_2 \cos 2t \quad (1)$$

$$F_{ze} = -H [(M_1 - M_2) \cos(\psi - \theta) \cos t + (M_1 + M_2) \sin(\psi - \theta) \sin t]$$

$F_a$ ,  $F_e$  y  $F_{ze}$  se refieren respectivamente a la anisotropía magnetocristalina, interacción de intercambio e interacción Zeeman. Minimizando  $F$  para obtener la configuración de equilibrio, resulta el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned} \partial F / \partial t &= 0 \\ \partial F / \partial \theta &= 0 \end{aligned} \quad (2)$$

con las condiciones subsidiarias sobre las segundas derivadas <sup>(1)</sup>.  
Derivando (1) se obtiene:

$$\begin{aligned} & (K/2) \cos 4\theta \sin 4t + 2\lambda M_1 M_2 \sin 2t + \\ & + H [(M_1 - M_2) \cos(\psi - \theta) \sin t - (M_1 + M_2) \sin(\psi - \theta) \cos t] = 0 \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} & (K/2) \sin 4\theta \cos 4t + \\ & + H [(M_2 - M_1) \sin(\psi - \theta) \cos t + (M_1 + M_2) \cos(\psi - \theta) \sin t] = 0 \end{aligned} \quad (4)$$

El caso que nos interesa es con :  $\sin t \sim t$  y  $\cos t \sim 1$ . Haciendo esta aproximación en (3) se obtiene:

$$t = \frac{H(M_1 + M_2) \sin(\psi - \theta)}{4\lambda M_1 M_2} \left\{ 1 + \frac{2K \cos 4\theta}{4\lambda M_1 M_2} + \frac{(M_1 - M_2) \cos(\psi - \theta)}{4\lambda M_1 M_2} \right\}^{-1} \quad (5)$$

La dependencia de  $M_1$  y  $M_2$  con la intensidad y orientación de  $H$  se discute en el apéndice B y es:

$$\begin{aligned} M_1 &= M_0 + (\chi_{//} H / 2) \cos(\psi - \theta) \\ M_2 &= M_0 - (\chi_{//} H / 2) \cos(\psi - \theta) \end{aligned} \quad (6)$$

donde  $\chi_{//}$  es la respuesta del sistema a un campo aplicado en la dirección de  $\vec{\ell}$ .

De (6):

$$M_1 + M_2 = M_0 \left[ 1 - \left( \frac{\chi_{//} H}{2M_0} \right)^2 \cos^2(\psi - \theta) \right] \approx M_0^2 \quad (7)$$

Esta última aproximación es equivalente a tomar  $t^2 \ll 1$ .

Poniendo (6) y (7) en (5) se tiene:

$$t \approx \frac{H \cos(\psi - \theta)}{2\lambda M_0} \left\{ 1 + \frac{(k/M_0) \cos 4\theta}{2\lambda M_0} \right\}^{-1} \quad (8)$$

Esta es la expresión para el ángulo  $t$  que  $\vec{M}_1$  y  $\vec{M}_2$  forman con  $\vec{\ell}$  cuando el sistema está en equilibrio con un campo externo  $H$ . (8) fué obtenida considerando que el campo efectivo de intercambio ( $H_c \sim \lambda M_0$ ) es mucho mayor que  $H$ . Si por otra parte consideramos la respuesta del sistema a un campo aplicado  $\perp$  a  $\vec{\ell}$  se tiene otra expresión para  $t$  deducida en el apéndice B:

$$\sin t = \frac{\chi_{\perp} H \sin(\psi - \theta)}{2M_0} \quad (9)$$

Las ecuaciones (8) y (9) son compatibles si

$$\lambda = \frac{1}{\chi_{\perp}} \left( 1 - \frac{(k/M_0) \cos 4\theta}{2(\lambda M_0 / \chi_{\perp})} \right) \quad (10)$$

La ecuación (10) nos da una relación entre la constante de campo molecular  $\lambda$  y  $\chi_{\perp}$ . De acuerdo a la teoría termodinámica del campo molecular<sup>(1)</sup>  $\chi_{\perp}$  es constante con T e igual a  $\chi_{\parallel}$  en  $T = T_N$ . Toda la dependencia de  $\chi$  con T provendrá entonces de la dependencia con T de la constante de anisotropía K y de la magnetización espontánea de subred  $M_0$ .

De ecuación (1.5) es:

$$H_a/H_e = (k/M_0) / (\lambda M_0) \ll 1 \quad (11)$$

Luego:

$$\lambda \simeq \frac{1}{\chi_{\perp}} \quad \text{es constante con T} \quad (12)$$

$$t \simeq H \sin(\psi - \theta) / (2\lambda M_0)$$

$\chi_{\perp}$  puede evaluarse de las mediciones de Hirakawa et al<sup>(42)</sup> como lo mostramos en el apéndice B y es  $\chi_{\perp} \simeq 4.21 \times 10^{-5}$ , entonces está justificada la suposición de que  $H \ll \lambda M_0$ , salvo a  $T \equiv T_N$  en que  $M_0 = 0$ . Poniendo (12) y (6) en (4) se obtiene

$$\lambda K \sin 4\theta + H^2 \sin 2(\psi - \theta) (1 - \chi_{\parallel}/\chi_{\perp}) = 0 \quad (13)$$

La solución de (13) es la orientación de equilibrio de  $\vec{\ell}$ . (13) es una ecuación trascendente para  $\theta$  que en el caso general habrá que resolver numéricamente.

La solución de (13) para el límite de pequeños apartamientos de  $z$  ( $\sin \theta \sim \theta$ ,  $\cos \theta \sim 1$ ) es:

$$2\theta \simeq \frac{-H^2 (1 - \chi_{\parallel}/\chi_{\perp}) \sin 2\psi}{2\lambda K \left( 1 - \frac{H^2}{2\lambda K} (1 - \frac{\chi_{\parallel}}{\chi_{\perp}}) \cos 2\psi \right)} \quad (14)$$

Esta es la expresión utilizada en referencia (50) para analizar experimentos de torque estático en  $\text{KNiF}_3$ .

(13) también puede escribirse como:

$$\sin 2\theta \left[ 2\lambda k \cos 2\theta - H^2 \cos 2\psi \left( 1 - \chi_{\parallel}/\chi_{\perp} \right) \right] + H^2 \left( 1 - \frac{\chi_{\parallel}}{\chi_{\perp}} \right) \sin 2\psi \cos 2\theta = 0 \quad (15)$$

Si  $H$  se aplica a lo largo de una dirección  $[100]$  ( $\psi = 0$  ó  $\psi = \pi/2$ ), el segundo término de (15) es nulo y las soluciones posibles son:

$$\sin 2\theta = 0, \quad \theta = 0, \pm \pi/2, \pm \pi \quad (16)$$

$$\cos 2\theta = \pm \frac{H^2 (1 - \chi_{\parallel}/\chi_{\perp})}{2\lambda k}, \quad \begin{matrix} + \rightarrow (\psi = 0) \\ - \rightarrow (\psi = \pi/2) \end{matrix} \quad (17)$$

Analizando la segunda derivada de  $F$  se tiene que:

. La configuración con  $\psi = 0, \theta = \pi/2$  ( $\psi = \pi/2, \theta = 0$ ) es una configuración de equilibrio independiente de la magnitud de  $H$ .

. La configuración con  $\psi = 0, \theta = 0$  ( $\psi = \pi/2, \theta = \pi/2$ ) es de equilibrio siempre que  $H < H_c$  con  $H_c$  dado por

$$H_c^2 = \frac{2\lambda k}{1 - \chi_{\parallel}/\chi_{\perp}} \quad (18)$$

La configuración con  $\psi = 0(\pi/2)$  y  $\theta$  dado por (17) da siempre un máximo de  $F$  que desaparece cuando  $H > H_c$ .

Lo que hemos explicado aquí puede visualizarse en la figura 3 donde hemos graficado la parte angular de  $F$  para distintos valores de  $H/H_c$ . El mínimo absoluto corresponde siempre a la configuración con  $\vec{\ell} \perp \vec{H}$  y una barrera de altura dependiente de  $H/H_c$  se interpone entre esta configuración y la configuración de mínimo relativo con  $\vec{\ell} // \vec{H}$  existente para  $H < H_c$ .

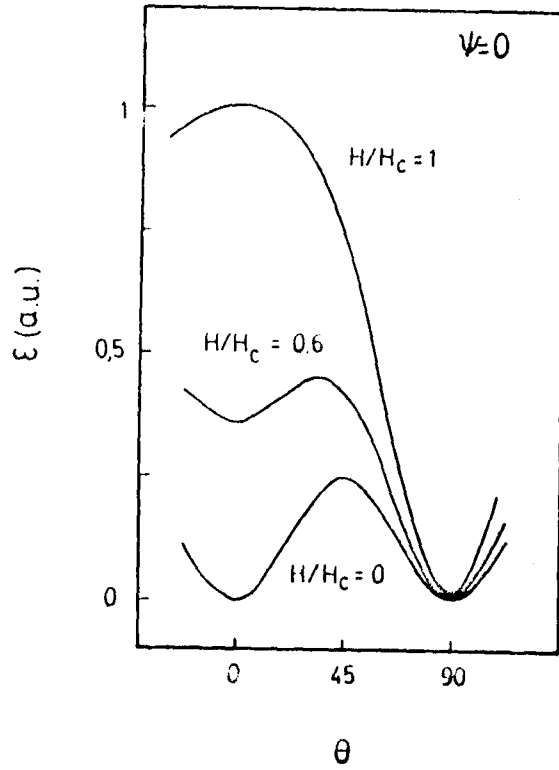


Figura 3

Otro caso interesante para analizar es aquél en el que  $H$  se aplica equidistante a dos direcciones  $[100]$ . O sea  $\psi = \pi/4$ . Aquí las soluciones posibles a (15) son:

$$\cos 2\theta = 0, \quad \theta = \pm \pi/4 \quad (19)$$

$$\sin 2\theta = -H^2/H_c^2 \quad (20)$$

La solución con  $\theta = +\pi/4$  da un máximo de  $F$  independiente de  $H$ . La solución con  $\theta = -\pi/4$  es mínimo si  $H^2 > H_c^2$ . Si  $H^2 < H_c^2$  la configuración estable es la dada por (20) que da  $\theta = -\pi/4$  cuando  $H^2 = H_c^2$ .

En la figura 4 hemos resumido todas estas conclusiones graficando el ángulo de equilibrio  $\Theta_{eq}$  en función del cociente  $H/H_c$  para distintos ángulos  $\psi$ . Para  $\psi$  entre 0 y  $\pi/4$  existe un valor de  $H/H_c$  en el que se produce una transición discontinua que pone  $\vec{\ell} \perp \vec{H}$ , similar al fenómeno de spin-flop descrito en el capítulo I. Para  $\psi > \pi/4$ ,  $\vec{\ell}$  se aproxima gradualmente a la configuración  $\vec{\ell} \perp \vec{H}$  al aumentar  $H/H_c$ .

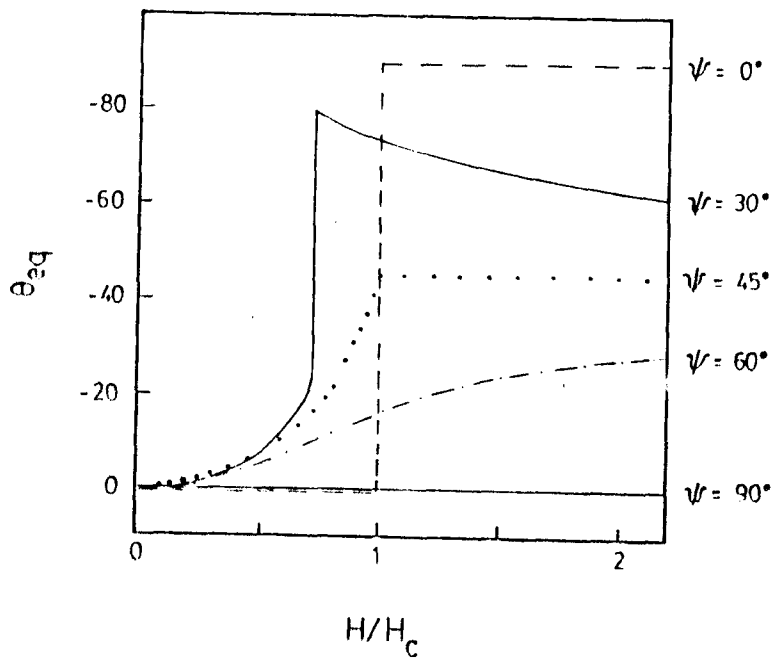


Figura 4

De la figura 4 podemos extraer asimismo el rango de validez de (14) en lo que respecta a la magnitud y orientación de  $H$  respecto a los ejes cristalográficos..

a.2 ) Otra posibilidad es que  $\vec{\ell}$  alcance su posición de equilibrio a lo largo de aquella dirección  $[100] \perp$  al plano en que se aplica  $\vec{H}$  (dirección  $\vec{e}_x$  de figura 2).

Un análisis similar al que ya hicimos muestra que para este caso aún con  $H^2 = H_c^2$  se interpone una barrera entre la posición original de  $\vec{\ell}$  (a  $H=0$ ) y la dirección  $\vec{e}_x$  para cualquier  $\psi \neq 0$  ( $0 < \psi/2$ ). Para  $\psi = 0$ , las direcciones  $\vec{e}_x$  y  $\vec{e}_y$  son, por supuesto, equivalentes.

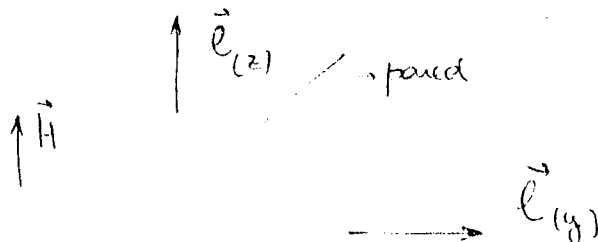
a.3 ) En el caso de dominios de tipo  $d_x$ ,  $\vec{\ell}$  no cambiará su orientación original que es de mínimo absoluto cualquiera sea la magnitud de  $H$ .



### b) Spin-Flop entre dominios.

Dentro de cada dominio de un cristal cúbico existe, como acabamos de ver, la posibilidad de transiciones críticas spin-flop cuando se aplican campos magnéticos de una magnitud adecuada. Neel<sup>(51)</sup> propuso la existencia de un proceso menos costoso energéticamente según el cual en compuestos de simetría cúbica no existirían transiciones críticas porque el spin-flop debería tener lugar gradualmente por desplazamiento de las paredes entre dominios.

Consideremos 2 dominios adyacentes  $d_z$  y  $d_y$  y sea  $H$  aplicado paralelo al eje antiferromagnético



$\vec{l}_z$ . El término Zeeman de la densidad de energía libre será proporcional a  $-\chi_{\parallel} H^2$  y  $-\chi_{\perp} H^2$

para los dominios  $d_z$  y  $d_y$  respectivamente. Como  $\chi_{\perp} > \chi_{\parallel}$  un campo magnético distinto de 0 tendería a aumentar el volumen de  $d_z$  a expensas de  $d_y$  produciéndose un desplazamiento de la pared que separa ambos dominios bajo el efecto de una presión magnética proporcional a  $(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) H^2$ . A fin de que este proceso tenga lugar gradualmente Neel<sup>(51)</sup> postuló que una fuerza restitutiva debería actuar sobre la pared proporcional a su desplazamiento. Posteriores desarrollos<sup>(52)</sup> han incluido viscosidad y el efecto de la anisotropía magnetocristalina. El origen de la fuerza restitutiva no ha sido nunca bien establecida<sup>(53)</sup> pero su presencia implica que, al menos sobre cierto rango, el movimiento de paredes entre dominios antiferromagnéticos es reversible.

En  $\text{KNiF}_3$  el desplazamiento de paredes entre dominios (o spin-flop entre dominios) ha sido observado usando técnicas topográficas con rayos X sincrotrónicos<sup>(7-54)</sup>. Si bien los rayos X no interactúan directamente con la magnetización, detectan las distorsiones magnetostrictivas asociadas con los distintos dominios, en los planos de Bragg difractados<sup>(55)</sup>. Cuando  $H$  se aplica a lo largo de una dirección  $\langle 100 \rangle$  los resultados de este experimento se explican introduciendo en la densidad de energía libre una contribución restitutiva  $F_1 = CH^2/2$  ( $\lambda$  es el desplazamiento de la pared) y un término coercitivo  $F_c = B\lambda$ . Minimizando  $F$  se obtiene un campo umbral  $H_{th}$  y un campo crítico  $H_{cw}$  dados por:

$$H_{th}^2 = \frac{2 \Delta B}{1 - \chi_r / \chi_1} \quad (21)$$

$$H_{cw}^2 = H_{th}^2 + \frac{2 \Delta C L}{1 - \chi_r / \chi_1} \quad (22)$$

donde  $l$  es el ancho del dominio.

El movimiento de paredes se observa cuando la magnitud de  $H$  está comprendida entre  $H_{th}$  y  $H_{cw}$ . Los dominios del tipo  $d_z$  desaparecen si  $H > H_{cw}$ .

Cuando  $H$  se aplica paralelo a una dirección  $\langle 110 \rangle$  se encuentran nuevos valores  $H'_{th}$  y  $H'_{cw}$  tales que:

$$H'_{th} = \sqrt{2} H_{th} \quad H'_{cw} = \sqrt{2} H_{cw} \quad (23)$$

Resultados similares son obtenidos por espectroscopía magneto-óptica<sup>(52)</sup>. Este experimento permite separar los efectos originados en los dominios  $d_z$  de aquéllos originados en los dominios  $d_x$ ,  $d_y$  y el tipo de espectro detectado dependerá del porcentaje de dominios  $d_z$  presente en la muestra. Entonces estudiando el cambio del espectro óptico de  $\text{KNiF}_3$  en función de  $H$  se obtiene la variación con  $H$  del volumen de los dominios  $d_z$ . Para  $H \parallel \langle 100 \rangle$  los resultados son interpretados, en ref(52), considerando que el desplazamiento de la pared entre dominios es:

$$n = L \times \frac{H^2 - H_{th}^2}{H_{cw}^2 - H_{th}^2} \quad (24)$$

## 2. Modos normales y frecuencias propias de oscilación

Los modos normales y frecuencias propias del sistema magnético resultan de la solución del sistema de ecuaciones (I.1), que reescribimos más explícitamente:

$$\frac{1}{\gamma} \frac{d\vec{M}_i}{dt} = \vec{M}_i \times \vec{H} - \lambda (\vec{M}_i \times \vec{M}_j) + \vec{C}_a \quad i=1,2 \quad (25)$$

donde  $\gamma$  es el factor giromagnético y  $\vec{C}_a$  es el torque originado en la anisotropía magnetocristalina y aparece al desviarse  $\vec{M}_i$  del eje de fácil magnetización.

El sistema de ecuaciones (25) es un sistema de ecuaciones homogéneas en las componentes de las magnetizaciones de subred. La existencia de soluciones no triviales requiere que el determinante del sistema sea nulo. En el límite de pequeñas oscilaciones de  $\vec{M}_1$  y  $\vec{M}_2$  en torno a las orientaciones de equilibrio calculadas en IV.1., la anulación del determinante de (25) lleva a una ecuación bicuadrática en la frecuencia cuyas soluciones son las frecuencias propias del sistema. La relación frecuencia-campo que se obtiene no es sencilla, dependiendo de varios parámetros. Nosotros nos limitaremos, como en IV.1., al análisis del caso en que  $\vec{H}$  se aplica en un plano  $\{100\}$  (figura 5).

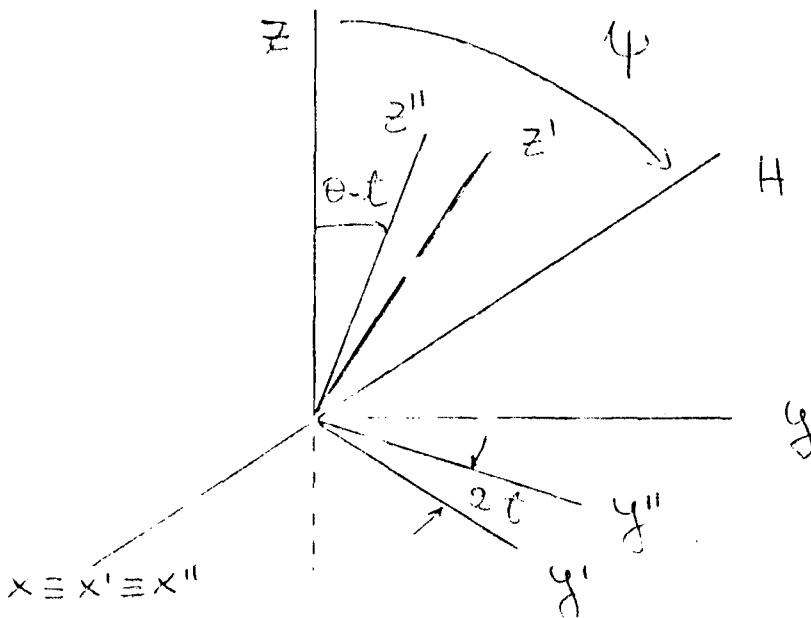


Figura 5

Los ejes (x,y,z) mostrados en figura 5 son las direcciones cúbicas  $\langle 100 \rangle$ . Los ejes  $z'$  y  $z''$  son paralelos a las direcciones de equilibrio de  $\vec{M}_1$  y  $\vec{M}_2$  de modo que en la aproximación de pequeñas oscilaciones:

$$M_{z'} \sim M_1$$

$$M_{z''} \sim -M_2$$

(26)

$$\text{y } M_{y''}, M_{x''} \ll M_{z''} ; \quad M_{x'}, M_{y'} \ll M_{z'}$$

Los campos y magnetizaciones de subred para este caso se escriben:

$$\vec{H} = H \sin \psi \vec{e}_x + H \cos \psi \vec{e}_z$$

$$\vec{M}_1 = M_{x'} \vec{e}_x + (M_{y'} \cos(\theta+t) + M_{z'} \sin(\theta+t)) \vec{e}_y + (-M_{y'} \sin(\theta+t) + M_{z'} \cos(\theta+t)) \vec{e}_z$$

$$\vec{M}_2 = M_{x''} \vec{e}_x + (M_{y''} \cos(\theta-t) + M_{z''} \sin(\theta-t)) \vec{e}_y + (-M_{y''} \sin(\theta-t) + M_{z''} \cos(\theta-t)) \vec{e}_z \quad (27)$$

$$\vec{H}_{e1} = -\lambda \vec{M}_2$$

$$\vec{H}_{e2} = -\lambda \vec{M}_1$$

El cálculo de  $\vec{E}_a$  está presentado en el Apéndice C y para este caso es:

$$\begin{aligned} \vec{E}_{a1} = & \left( \frac{k}{4} \sin^4(\theta+t) + \frac{k}{M_1} \cos^4(\theta+t) M_{y'} \right) \vec{e}_x \\ & - \frac{k}{M_1} \cos^3(\theta+t) M_{x'} \vec{e}_y - \frac{k}{M_1} \sin^3(\theta+t) M_{x'} \vec{e}_z \end{aligned} \quad (28)$$

$$\begin{aligned} \vec{E}_{a2} = & \left( \frac{k}{4} \sin^4(\theta-t) - \frac{k}{M_2} \cos^4(\theta-t) M_{y''} \right) \vec{e}_x \\ & + \frac{k}{M_2} \cos^3(\theta-t) M_{x''} \vec{e}_y + \frac{k}{M_2} \sin^3(\theta-t) M_{x''} \vec{e}_z \end{aligned}$$

Reemplazando (27) y (28) en (25), usando las aproximaciones (26) y tomando  $M_{x'}, M_{y'}, M_{x''}, M_{y''}$  pp  $e^{i\omega t}$ , (25) se puede describir, en forma matricial, de la siguiente manera:

$$\tilde{R} \begin{pmatrix} M_{x'} \\ M_{x''} \\ M_{y'} \\ M_{y''} \end{pmatrix} = 0 \quad (29)$$

$\tilde{R}$  es una matriz conocida como matriz de resonancia y es igual a:

$$\tilde{R} = \begin{bmatrix} i\omega I_0 & 0 & a_{13} & a_{14} \\ 0 & i\omega I_0 & a_{23} & a_{24} \\ a_{31} & a_{32} & a_{32}(i\omega I_0) & 0 \\ a_{41} & a_{42} & 0 & a_{44}(i\omega I_0) \end{bmatrix} \quad (30)$$

Con:

$$\begin{aligned} a_{13} &= -H \cos(\psi - (\theta + t)) - \Delta M_2 \cos 2t - \frac{K}{I_{11}} \cos 4(\theta + t) \\ a_{14} &= -\Delta M_1 \cos 2t & a_{23} &= \Delta M_2 \cos 2t \\ a_{24} &= -H \cos(\psi - (\theta - t)) + \Delta M_1 \cos 2t + \frac{K}{I_{12}} \cos 4(\theta + t) \\ a_{31} &= H (\cos \psi - \sin \psi) + a_{44} \Delta M_2 + \frac{K}{I_{11}} (\cos^3(\theta + t) - \sin^3(\theta + t)) \\ a_{32} &= a_{32} \Delta M_1 & a_{41} &= -a_{44} \Delta M_2 \\ a_{42} &= H (\cos \psi - \sin \psi) - a_{32} \Delta M_1 - \frac{K}{I_{12}} (\cos^3(\theta - t) - \sin^3(\theta - t)) \end{aligned} \quad (31)$$

Para obtener (29) se eliminaron de (25) los términos de torque estático cuya anulación da la configuración de equilibrio del sistema discutido en IV.1.

a) Caso en que  $H$  se aplica paralelo a un eje de fácil magnetización y  $H$  es menor que  $H_c$ .

Si  $H$  se aplica paralelo al eje  $z$  (figura 5) una posible configuración de equilibrio es con  $\theta = \tau = 0$ , estable si  $H < H_c$ . Para este caso la matriz  $\tilde{R}$  resulta:

$$\tilde{R} = \begin{pmatrix} i\omega\gamma & 0 & a_{13} & a_{14} \\ 0 & i\omega\gamma & a_{23} & a_{24} \\ -a_{13} & -a_{14} & i\omega\gamma & 0 \\ -a_{23} & -a_{24} & 0 & i\omega\gamma \end{pmatrix} \quad (32)$$

Con:

$$\begin{aligned} a_{13} &= -(H + \lambda M_2 + K/M_1) & a_{14} &= -\lambda M_1 \\ a_{24} &= (-H + \lambda M_1 + K/M_2) & a_{23} &= \lambda M_2 \end{aligned} \quad (33)$$

Entonces, si en lugar de las variables  $M_{x'}$ ,  $M_{x''}$ ,  $M_{y'}$ ,  $M_{y''}$  se usan las variables  $M_1^\pm = M_{x'} \pm M_{y'}$  y  $M_2^\pm = M_{x''} \pm M_{y''}$  el sistema de 4 ecuaciones se desacopla en 2 sistemas de 2 ecuaciones:

$$\begin{aligned} (i\omega\gamma \mp a_{13}) M_1^\pm \mp a_{14} M_2^\pm &= 0 \\ \mp a_{23} M_1^\pm + (i\omega\gamma \mp a_{24}) M_2^\pm &= 0 \end{aligned} \quad (34)$$

Siendo las frecuencias propias:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^+ &= -H \left(1 - \frac{\chi_H}{2} \left(1 + \frac{k}{M_1 M_2}\right)\right) \pm \left(2\lambda k + \frac{k^2}{M_1 M_2} + H^2 \left(\frac{\chi_H}{2} \left(1 + \frac{k}{M_1 M_2}\right)\right)^2\right)^{1/2} \\ \left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^- &= H \left(1 - \frac{\chi_H}{2} \left(1 + \frac{k}{M_1 M_2}\right)\right) \pm \left(2\lambda k + \frac{k^2}{M_1 M_2} + H^2 \left(\frac{\chi_H}{2} \left(1 + \frac{k}{M_1 M_2}\right)\right)^2\right)^{1/2} \end{aligned} \quad (35)$$

Haciendo  $M_1 \times M_2 \simeq M_0^2$  (ecuación (7)) y llamando  $H_g$  al campo magnético derivado de la energía del gap en las relaciones de dispersión:

$$H_g^2 = 2\lambda k + \frac{k}{M_0^2} \quad (36)$$

resulta:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^+ &= -H \left(1 - \frac{\chi_H \lambda}{2} \left(1 + \frac{k/M_0}{\lambda M_0}\right)\right) \pm \left(H_g^2 + H^2 \left(\frac{\chi_H \lambda}{2} \left(1 + \frac{k/M_0}{\lambda M_0}\right)\right)^2\right)^{1/2} \\ \left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^- &= H \left(1 - \frac{\chi_H \lambda}{2} \left(1 + \frac{k/M_0}{\lambda M_0}\right)\right) \pm \left(H_g^2 + H^2 \left(\frac{\chi_H \lambda}{2} \left(1 + \frac{k/M_0}{\lambda M_0}\right)\right)^2\right)^{1/2} \end{aligned} \quad (37)$$

Si en (37) se usa la aproximación de ecuaciones (11) y (12) para antiferromagnetos de baja anisotropía, se obtiene una expresión para las frecuencias propias a temperaturas finitas coincidente con la presentada por Keffer<sup>(57)</sup>:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^+ &= -H \left(1 - \frac{\chi_H}{2\chi_1}\right) \pm H_g \sqrt{1 + \frac{\chi_H}{2\chi_1} \frac{J^2}{4g^2}} \\ \left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^- &= H \left(1 - \frac{\chi_H}{2\chi_1}\right) \pm H_g \sqrt{1 + \frac{\chi_H}{2\chi_1} \frac{H^2}{4g^2}} \end{aligned} \quad (38)$$

En la figura 6 graficamos frecuencia en función de campo aplicado normalizados a  $H_g$ .  $H_g$  varía con la temperatura siendo nulo a  $T = T_N$  y alcanzando su máximo valor a  $T = 0$  (\*).

Vemos en figura 6 que la respuesta a polarización circular positiva o negativa en antiferromagnetos es diferente a la de paramagnetos. Si  $H = 0$  los modos antiferromagnéticos para ambos sentidos de polarización son degenerados y existe una resonancia a campo 0 cuando  $\omega/\gamma = H_g$ . La presencia de  $H$  remueve esta degeneración y un modo de precesión responde a polarización circular positiva correspondiendo a la rama de más baja frecuencia ( $\omega/\gamma < H_g$ ), mientras que el otro modo responde a polarización circular negativa correspondiendo a la rama de más alta frecuencia ( $\omega/\gamma > H_g$ ). Si se invierte el sentido del campo magnético los roles de la polarización circular positiva y negativa se intercambian de modo que es la precesión en contra de las agujas del reloj la que se vuelve resonante a más baja frecuencia.

Incluyendo en la ecuación de torque un campo de radiofrecuencia  $h = h_0 e^{i\omega t}$ , se obtiene la ecuación:

$$\begin{aligned} (a_{13} \mp \omega/\gamma) M_1^\pm + a_{14} M_2^\pm &= -M_1 h^\pm \\ a_{23} M_1^\pm + (a_{24} \mp \omega/\gamma) M_2^\pm &= M_2 h^\pm \end{aligned} \quad (39)$$

donde  $h^\pm = h_x \pm i h_y$

De (39) puede calcularse la susceptibilidad dinámica

$$\chi_d^\pm = \frac{M_1^\pm + M_2^\pm}{h^\pm} \quad (40)$$

que es la respuesta del sistema a la aplicación del campo de radiofrecuencia  $h^\pm$ .  $\chi_d^\pm$  presenta una singularidad en los valores de  $H$  que satisfacen las ecuaciones (38).

---

(\*) Notar que el campo  $H_g$  es igual al campo crítico de spin-flop  $H_c$  dado en ec(18) solamente a  $T=0$ . A  $T \neq 0$  es  $H_g < H_c$ .



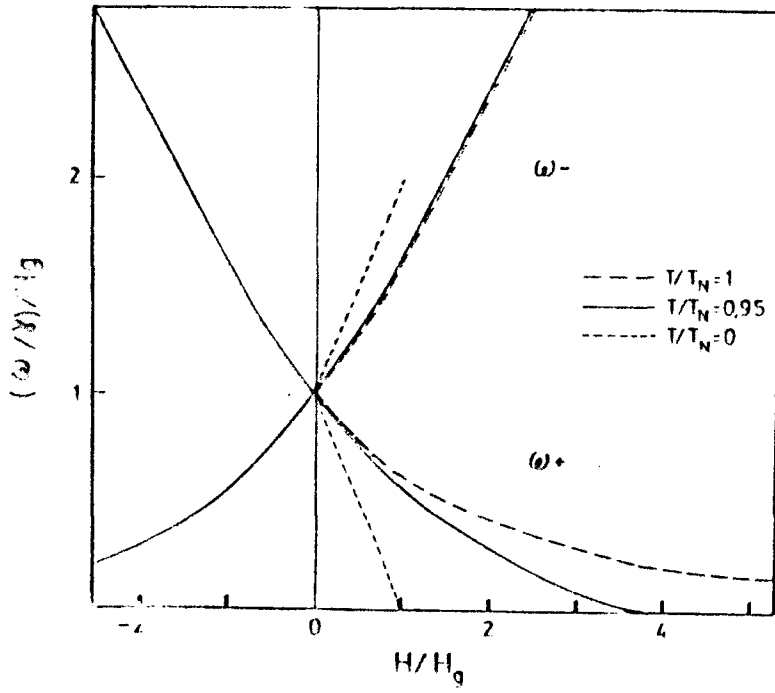


Figura 6

Frecuencia de resonancia en función del campo magnético aplicado para los dos sentidos de precesión de las magnetizaciones de subred. Esta dependencia corresponde a la configuración con  $\vec{H} \parallel \vec{c}$ .

b) Caso en que  $H$  se aplica perpendicular a un eje de fácil magnetización.

Si  $H$  se aplica perpendicular al eje  $z$ ,  $\vec{L}$  permanecerá paralelo al mismo cualquiera sea la magnitud de  $H$  (IV.1. Fig 4).

Poniendo en (30)  $\psi = -\pi/2$ ,  $\Theta = 0$ ,  $t = (-H/2 \lambda M_0)$  y  $M_1 = M_2 = M_0$ ,  $\tilde{R}$  resulta:

$$\tilde{R} = \begin{vmatrix} i\omega\gamma & 0 & -(a + H^2/2\lambda M_0) & -\lambda M_0 \\ 0 & i\omega\gamma & \lambda M_0 & (a + H^2/2\lambda M_0) \\ a + H/2 & \lambda M_0 b^+ & i\omega\gamma b^+ & 0 \\ -\lambda M_0 b^- & -a + H/2 & 0 & i\omega\gamma b^- \end{vmatrix} \quad (41)$$

con:  $a = \lambda M_0 + k/M_0$

$$b^\pm = 1 \pm H/2\lambda M_0 \quad (42)$$

Anulando el determinante de  $\tilde{R}$  se obtiene la ecuación

$$(\omega\gamma)^4 - (2H\omega_0^2 + H^2(1 + \frac{k/M_0}{\lambda M_0}))(\omega\gamma)^2 + H\omega_0^2(H\omega_0^2 + H^2(1 + \frac{k/M_0}{\lambda M_0})) = 0 \quad (43)$$

Las soluciones de (43) son:

$$(\omega\gamma)^2 = H\omega_0^2 + H^2 \left( 1 + \frac{k/M_0}{\lambda M_0} \right) \quad (44)$$

$$(\omega\gamma)^2 = H\omega_0^2 \quad (45)$$

y se grafican en la figura 7. Podemos ver en esta figura que para el caso en que  $H$  es perpendicular a  $z$  solo pueden excitarse modos normales de oscilación si  $\omega\gamma > H_g$ .

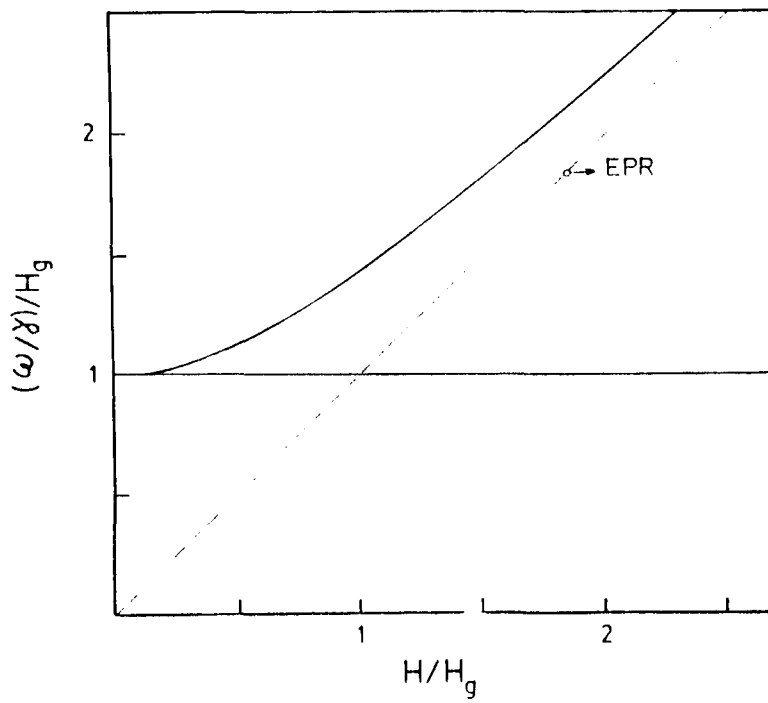


Figura 7

Frecuencia de resonancia en función del campo aplicado para la configuración con  $\vec{H} \perp \vec{C}$ .

c) Casos en que la magnitud de  $H$  supera a  $H_c$ .

Si  $H$  se aplica paralelo a una dirección  $[100]$  pero su magnitud supera a  $H_c$  (campo crítico de spin-flop), como lo discutimos en IV.1., la posición de equilibrio es con  $\theta = \pi/2$ . En este caso  $R$  es:

$$\tilde{R} = \begin{pmatrix} i\omega\gamma & 0 & -(a + H^2/2\Delta M_0) & -\Delta M_0 \\ 0 & i\omega\gamma & \Delta M_0 & (a + H^2/2\Delta M_0) \\ H/2 - a & -\Delta M_0 b^- & -i\omega\gamma b^- & 0 \\ \Delta M_0 b^+ & H/2 + a & 0 & -i\omega\gamma b^+ \end{pmatrix} \quad (46)$$

don  $a$ ,  $b^\pm$  son los dados en (42).

El determinante de las matrices dadas en (46) y (41) son coincidentes y entonces las frecuencias propias para este caso, están dadas también por (44) y (45).. Desde este punto de vista aplicar  $H$  paralelo a  $z$  y con magnitud mayor a  $H_c$  es indistinguible del caso de resonancia perpendicular y ésto es así porque en este proceso de spin-flop  $\vec{\ell}$  pasa a ser paralelo nuevamente a un eje de fácil magnetización. Muy distinto al spin-flop en compuestos uniaxiales en los que  $\vec{\ell}$  pasa de un eje de fácil magnetización a un plano "difícil".

En simetría cúbica un caso similar al spin-flop uniaxial puede obtenerse aplicando  $H$  a lo largo de una dirección  $\langle 110 \rangle$ . Para este caso si  $H > H_c$ , (figura 4)  $\vec{\ell}$  es perpendicular a  $H$ .

Poniendo en (31)  $\psi = \pi/4$ ,  $\theta = -\pi/4$ ,  $t = H/2 \Delta M_0$ ,  $M_1 = M_2 = M_0$  la matriz de resonancia resultante es:

$$\tilde{R}_c = \begin{pmatrix} i\omega\gamma & 0 & a' & -\Delta M_0 \\ 0 & i\omega\gamma & \Delta M_0 & -a' \\ b' & \sqrt{2} \Delta M_0 & \sqrt{2} i\omega\gamma & 0 \\ -\sqrt{2} \Delta M_0 & -b' & 0 & \sqrt{2} i\omega\gamma \end{pmatrix} \quad (47)$$

con:

$$a' = -H^2/2\Delta M_0 - \Delta M_0 + K/M_0$$

$$b' = \sqrt{2} \Delta M_0 + \sqrt{2} K/2M_0$$

Para este modo de oscilación y considerando que  $H_a \ll H_c$ , las frecuencias propias son:

$$\omega/8 = \left( 2 H_c^2 + (H^2 - H_0^2/2)/2 \right)^{1/2} \quad (48)$$

$$\omega/8 = \left( H^2 - H_0^2/2 \right)^{1/2} / \sqrt{2} \quad (49)$$

La solución (49) es la que corresponde al rango de frecuencias y campos de nuestro experimento. El sistema oscilará con esta frecuencia cuando  $H$  se aplique según una dirección  $\langle 110 \rangle$  y cuando su magnitud supere a  $H$ .

### 3. Forma de línea en resonancia antiferromagnética.

La singularidad en  $\chi''$  cuando las magnitudes de frecuencia y campo satisfacen la condición de resonancia desaparece si se agrega a la ecuación de movimiento de  $\vec{M}_1$  y  $\vec{M}_2$  términos que representen a los mecanismos de relajación existentes en un medio magnético real.

Con el agregado de estos términos se completa la ecuación dinámica que describe la respuesta de un material magnético a la aplicación de campos magnéticos oscilantes. Nosotros estamos interesados en la respuesta lineal o sea que consideramos la aplicación de bajos niveles de potencia de micro-onda. Dado el carácter tridimensional de la respuesta magnética se pueden tener diferentes leyes lineales por lo que es necesario formular algún modelo. Callen<sup>(58)</sup> formuló una ecuación general que expresa el cambio de  $\vec{M}$  en el tiempo en la base formada por 3 vectores mutuamente ortogonales:  $\vec{M}$ ,  $(\vec{M} \times \vec{H}_T)$ ,  $(\vec{M} \times (\vec{M} \times \vec{H}_T))$ , con  $H_T$  suma de campos internos y externamente aplicados. O sea :

$$\dot{\vec{M}} = \beta \vec{M} + \gamma (\vec{M} \times \vec{H}_T) + \alpha (\vec{M} \times (\vec{M} \times \vec{H}_T)) \quad (50)$$

donde  $\beta$ ,  $\gamma$  y  $\alpha$  son funciones escalares desconocidas de  $M$ ,  $H$  y de características intrínsecas de la muestra. Uno de los problemas a resolver consiste justamente en evaluar esta dependencia funcional de  $\beta$ ,  $\gamma$  y  $\alpha$ . La ecuación dinámica de Landau y Lifschitz corrientemente usada en materiales ferro y antiferromagnéticos<sup>(59/63)</sup> puede ser derivada de (50) suponiendo que la respuesta magnética consiste de una rotación pura (o sea  $\beta$  es idénticamente nula) y suponiendo que  $\gamma$  y  $\alpha$  son constantes en el tiempo.

$$\dot{\vec{M}} = \gamma (\vec{M} \times \vec{H}_T) - \frac{\alpha \gamma}{|\vec{M}|} (\vec{M} \times (\vec{M} \times \vec{H}_T)) \quad (51)$$

que también puede ser escrita de esta otra forma alternativa

$$\dot{\vec{M}} = \gamma (\vec{M} \times \vec{H}_T) - \frac{1}{\gamma} \left( \frac{(\vec{H}_T \vec{M}) \vec{H}_T}{M^2} - \vec{H}_T \right) \quad (52)$$

donde  $\tau$  es un tiempo de relajación.

Calcularemos la forma de línea para resonancia antiferromagnética agregando a (25) términos de relajación tipo Landau-Lifschitz e incluyendo un campo de radiofrecuencia aplicado en una dirección arbitraria.

El sistema de ecuaciones a resolver en el caso de la figura 5 es:

$$\begin{aligned}
 (i\omega - \alpha a_{11}) M_{x'} - \alpha a_{12} M_{x''} + a_{13} M_{y'} + a_{14} M_{y''} &= C_1 \\
 -\alpha a_{21} M_{x'} + (i\omega - \alpha a_{22}) M_{x''} + a_{23} M_{y'} + a_{24} M_{y''} &= C_2 \\
 a_{31} M_{x'} + a_{32} M_{x''} + a_{33} (i\omega - \alpha a_{13}) M_{y'} - \alpha a_{14} M_{y''} &= C_3 \\
 a_{41} M_{x'} + a_{42} M_{x''} + \alpha a_{23} M_{y'} + a_{44} (i\omega + \alpha a_{24}) M_{y''} &= C_4
 \end{aligned} \tag{53}$$

Los  $a_{ij}$  están definidos en gran parte en (31) debiéndose definir los siguientes términos adicionales:

$$\begin{aligned}
 a_{11} &= -4 \cos(4 - (\theta + t)) - \Delta M_2 \cos(2t) - \frac{K}{4M_1} (3 + \cos 4(\theta + t)) \\
 a_{22} &= 4 \cos(4 - (\theta - t)) - \Delta M_1 \cos(2t) - \frac{K}{4M_1} (3 + \cos 4(\theta - t)) \\
 a_{12} &= -\Delta M_1 & a_{21} &= -\Delta M_2
 \end{aligned} \tag{54}$$

Los términos independientes son:

$$\begin{aligned}
 C_1 &= M_1 (h_z \sin(\theta + t) - h_y \cos(\theta + t) + \alpha h_x) \\
 C_2 &= -M_2 (h_z \sin(\theta - t) - h_y \cos(\theta - t) - \alpha h_x) \\
 C_3 &= M_1 a_{33} (h_x - \alpha (h_z \sin(\theta + t) - h_y \cos(\theta + t))) \\
 C_4 &= -M_2 a_{44} (h_x + \alpha (h_z \sin(\theta - t) - h_y \cos(\theta - t)))
 \end{aligned} \tag{55}$$

La constante fenomenológica de Landau-Lifschitz  $\alpha$  es adimensional y proporcional al tiempo de relajación :

$$\alpha = 1/(\gamma M \tau) \quad (5)$$

Para el caso  $\vec{H} \parallel \vec{E}$ , las ecuaciones (39) con términos de relajación resultan:

$$\left( i \left( \frac{\omega}{\gamma} + a_{13} \right) - \alpha a_{13} \right) M_1^{\pm} + a_{14} (-\alpha \mp i) M_2^{\pm} = M_1 h^{\pm} (\alpha \pm i) \quad (57)$$

$$(\alpha \mp i) a_{23} M_1^{\pm} + \left( i \left( \frac{\omega}{\gamma} + a_{24} \right) + \alpha a_{24} \right) M_2^{\pm} = M_2 h^{\pm} (\alpha \mp i)$$

Con:

$$\begin{aligned} a_{11} &= a_{13} = - (H + \Delta M_2 + k/M_1) \\ a_{22} &= -a_{24} = H - \Delta M_1 - k/M_2 \\ a_{12} &= a_{14} & a_{21} &= -a_{23} \\ Q_1 &= -M_1 (h_y - \alpha h_x) & Q_3 &= M_1 (h_x + \alpha h_y) \\ Q_2 &= M_2 (h_y + \alpha h_x) & Q_4 &= -M_2 (h_x - \alpha h_y) \end{aligned} \quad (58)$$

Resolviendo (57) podemos obtener  $k_{\alpha}^{\pm}$  de ecuación (40). El espectro de absorción es proporcional a su componente imaginaria  $k''^{\pm}(\omega)$  que podemos escribir como:

$$k''^{\pm}(\omega) = \frac{(\omega^{\pm} - \omega)^{\pm} - h^{\pm} z^{\pm}}{(\omega^{\pm})^2 + (z^{\pm})^2} \quad (59)$$



donde:

$$\begin{aligned}
 u^{\pm} &= (1+\alpha^2) \left( M_1 (a_{14} - a_{23}) + M_2 (a_{14} - a_{13}) \right) \pm \frac{\omega}{\delta} (M_2 - M_1) \\
 v^+ &= v^- = \alpha (M_1 + M_2) (\omega / \delta) \\
 w^{\pm} &= \mathcal{D}^{\pm} + \alpha^2 (a_{14} a_{23} - a_{13} a_{24}) \\
 z^+ &= z^- = (\alpha \omega / \delta) (a_{24} - a_{13}) \\
 \mathcal{D}^{\pm} &= - \left( \frac{\omega}{\delta} \mp a_{13} \right) \left( \frac{\omega}{\delta} \mp a_{24} \right) + a_{14} a_{23}
 \end{aligned} \tag{60}$$

$\mathcal{D}^{\pm}$  es el determinante del sistema de ecuaciones (34) cuyas raíces son las frecuencias propias del sistema.

Aún en este caso de resonancia para el caso  $\vec{\Pi} \parallel \vec{e}$ , la forma de línea es muy compleja. Simplificaremos el problema considerando las siguientes aproximaciones:

a)  $\Pi_0 \gg \Pi_a$  y  $\Pi_0 \gg \Pi$  que ya justificamos en IV.1.

b) Consideramos que  $\alpha$  es suficientemente chica como para que

$$1 + \alpha^2 \simeq 1 \tag{61}$$

en principio esta aproximación no está justificada y será discutida a posteriori.

Entonces, reemplazando (58) en (60) se tiene:

$$\begin{aligned}
 u^{\pm} &\simeq 2K - H^2 \chi_{\parallel} \left( 1 - \frac{\chi_{\parallel}}{\chi_{\perp}} \right) \mp \chi_{\parallel} \frac{\omega}{\delta} H \\
 v^+ &= v^- \simeq 2M_0 \alpha (\omega / \delta) \\
 w^{\pm} &\simeq \mathcal{D}^{\pm} = -(\omega / \delta)^2 \mp 2(\omega / \delta) H \left( 1 - \frac{\chi_{\parallel}}{\chi_{\perp}} \right) + \\
 &\quad + H \omega_0^2 - H^2 \left( 1 - \chi_{\parallel} / \chi_{\perp} \right) \\
 z^+ &= z^- \simeq 2A \delta \omega \alpha (\omega / \delta)
 \end{aligned} \tag{62}$$

Poniendo (62) en (59) finalmente obtenemos:

$$\chi''_{\pm} = 2(\omega/\gamma) \alpha M_0 \frac{[H(1 - \chi_r/\chi_{\pm}) \pm (\omega/\gamma)]^2}{\left[ \left( (H \pm \frac{\omega}{\gamma})^2 - p_z^2 \right)^2 + p_z^4 \right]} \quad (63)$$

con:

$$\begin{aligned} \frac{\omega}{\gamma} &= (\omega/\gamma) (1 - \chi_r/2\chi_{\pm}) / (1 - \chi_r/\chi_{\pm}) \\ p_z^2 &= [H_0^2 (1 - \chi_r/\chi_{\pm}) + (\omega/\gamma)^2 (\chi_r/2\chi_{\pm})^2] / (1 - \chi_r/\chi_{\pm})^2 \\ p_z^2 &= 2 \alpha M_0 \alpha (\omega/\gamma) \end{aligned} \quad (64)$$

La forma de línea obtenida es en general asimétrica y el campo  $H_r$  en que se produce la máxima absorción no coincide con el campo  $H_p$  que satisface la ecuación  $\chi'' = 0$ . La asimetría de la línea depende de  $T$  a través del cociente  $\chi_r/\chi_{\pm}$  y en general cuando más baja la temperatura más importante es el corrimiento de  $H_r$  respecto de  $H_p$ . Por otra parte, para  $\chi''(t)$  es  $H_r < H_p$  y para  $\chi''(t)$  es  $H_r > H_p$ . Tomando el límite  $T \rightarrow 0$ , (63) puede escribirse:

$$\chi''_{\pm} (T=0) = \frac{2(\omega/\gamma) \alpha M_0 (H \pm \omega/\gamma)^2}{\left[ (H \pm \omega/\gamma)^2 - H_0^2 \right]^2 + [2 \alpha M_0 \alpha (\omega/\gamma)]^2} \quad (65)$$

La forma de línea dada en (65) coincide con la forma de línea propuesta por Heller et al.<sup>(60)</sup> y discutida en el libro de Lax y Butten<sup>(59)</sup>.

Si la línea es suficientemente fina como para despreciar la dependencia en campo del numerador puede verse que el campo en el cual  $\chi''$  cae a 1/2 de su valor en resonancia está dado por la ecuación:

$$(H(\pm)\omega|\delta)^2 = H_0^2 \left( 1 \pm \frac{2J M_0 \alpha(\omega|\delta)}{H_0 \gamma} \right) \quad (66)$$

De donde, si  $2J M_0 \alpha(\omega|\delta) \ll H_g^2$ , resulta:

$$\frac{1}{2} \Delta H_{1/2}^{(+)} = \frac{1}{2} \Delta H_{1/2}^{(-)} \simeq \frac{J M_0 \alpha(\omega|\delta)}{H_0} = \frac{\alpha(\omega)}{\gamma} \sqrt{\frac{2J M_0}{2K/M_0}} \quad (67)$$

El ancho de línea de ecuación (67) es llamado por Heller et al<sup>(60)</sup> ancho de línea efectivo y está relacionado con procesos de relajación en el sistema acoplado de las dos subredes antiferromagnéticas. El ancho de línea efectivo se expresa a través de (67) en términos de la constante fenomenológica  $\alpha$  (o en términos del ancho de línea intrínseco dado en (56)) que se relaciona con procesos de relajación que tienen lugar dentro de cada subred aislada.

Para el caso de temperatura finita, el ancho de línea efectivo se obtiene despreciando la dependencia con  $H$  del numerador de (63) y resulta:

$$\frac{1}{2} \Delta H_{1/2} = \frac{J M_0 \alpha(\omega|\delta) (1 - \chi_u/\chi_l)}{\left\{ H_0^2 \left( 1 - \frac{\chi_u}{\chi_l} \right) + \left( \frac{H_0}{\gamma} \right)^2 \left( \frac{\chi_u}{2\chi_l} \right)^2 \right\}^{1/2}} \quad (68)$$

En los experimentos de resonancia magnética se usan campos de radiofrecuencia linealmente polarizados o sea que a la vez se excitan los dos modos de oscilación:  $\omega^+$  y  $\omega^-$ . Cuando las líneas detectadas son suficientemente anchas como en el caso de  $\text{KNiF}_3$  una porción de la línea centrada en campos negativos aparece sumada a la línea centrada en campos positivos (ver discusión en 11.2.).

En definitiva, para el caso en que el ancho de línea es comparable al campo de resonancia, la forma de línea de resonancia antiferromagnética obtenida a partir de la ecuación dinámica de Landau y Lifschitz es:

$$\chi''_{xx} = 2(\omega/\delta) \alpha M_0 x$$

$$\left\{ \frac{[4(1-\chi_4/2\chi_4) + (\omega/\delta)]^2}{[(4 + \frac{\omega_T}{\delta})^2 - p_2^2]^2 + p_3^4} + \frac{[4(1-\chi_4/2\chi_4) - (\omega/\delta)]^2}{[(4 - \frac{\omega_T}{\delta})^2 - p_2^2]^2 + p_3^4} \right\} \quad (69)$$

la ecuación (69) es válida para el caso en que  $\vec{\Pi} \parallel \vec{e}$ . Si  $\vec{\Pi}$  no es paralelo a  $\vec{e}$  el cálculo resulta bastante más complicado, no es posible obtener una forma analítica sencilla para  $\chi''_{xx}$  y deberá buscarse una solución numérica.

#### 4. Resultados y discusión.

##### a) Descripción y resultados cualitativos.

Medimos el espectro de resonancia magnética de  $\text{KNiF}_3$  en una muestra monocristalina desde temperatura ambiente hasta la desaparición del espectro ( $T \sim 230\text{K}$ ). La muestra fué orientada con rayos X y colocada en una cavidad resonante con la disposición siguiente para el campo de  $\vec{H}$  y el campo rf  $\vec{h}$  :

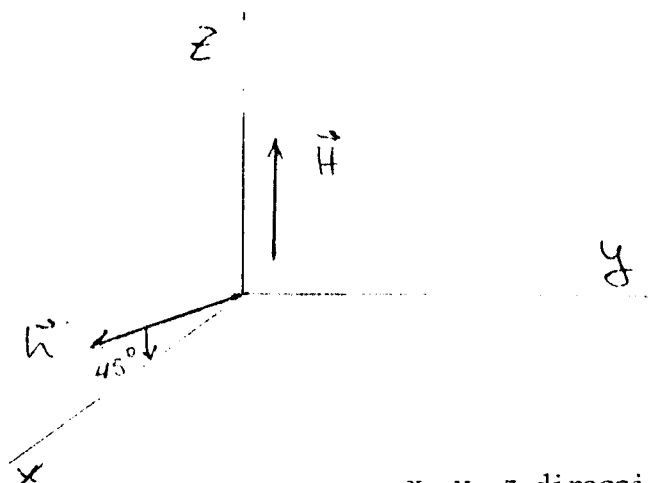


Figura 8

x, y, z direcciones  $\langle 100 \rangle$

En todas las temperaturas el espectro consiste de una única línea muy ancha y fué obtenido manteniendo fija la frecuencia de microondas y variando el campo magnético externo. Para correlacionar la intensidad relativa de distintos espectros éstos fueron normalizados usando una muestra de referencia como se muestra en la figura(II.1).

A  $T > 247\text{ K}$  el  $g$  es constante e igual a 2.31 (ver sección II.4.). Al bajar la temperatura por debajo de  $247\text{ K}$ ,  $H_r$  ya no es constante y pueden distinguirse 2 zonas de comportamiento distinto (ver figura 9) :

- 1) entre  $\sim 247\text{K}$  y  $\sim 242\text{K}$  la línea se corre hacia campos bajos
- 2) por debajo de  $242\text{ K}$  la línea se corre hacia campos altos. Al mismo tiempo pierde intensidad y ya no se observa por debajo de  $230\text{ K}$ .

Dada la estructura multidominio de  $\text{KNiF}_3$  es de esperar que el espectro resulte de la composición de 2 espectros: uno ( $H_{\parallel}$ ) correspondiente a los dominios  $d_z$  y el otro ( $H_{\perp}$ ) correspondiente a los dominios  $d_x, d_y$  (figura 8).

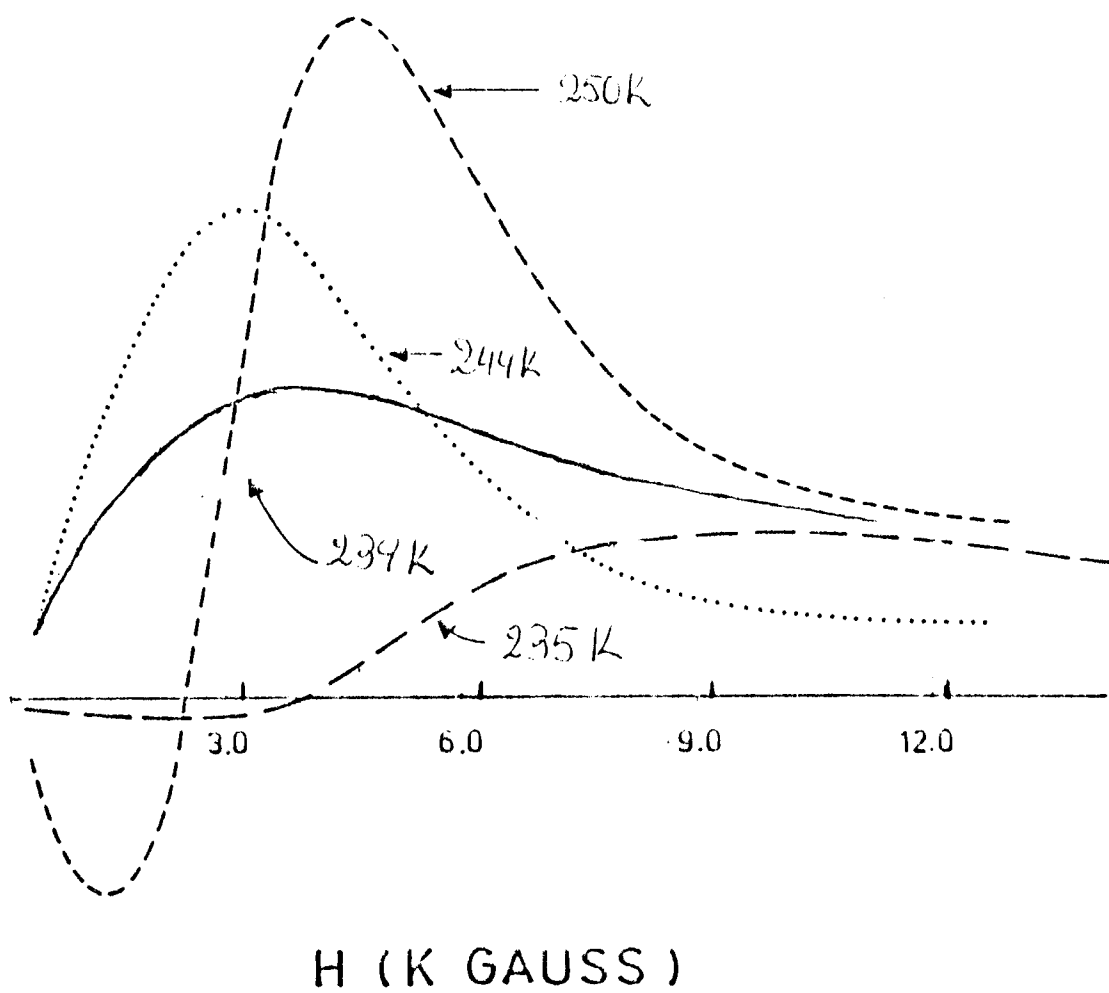


Figura 9  
Espectros de  $\text{KNiF}_3$  monocristalino obtenidos con  $H \parallel [100]$ .

Es posible analizar el corrimiento del espectro de resonancia con la temperatura a partir de las figuras 6 y 7 teniendo en cuenta que en nuestro experimento la frecuencia es fija y el campo variable y que  $H_g$  varía con la temperatura como lo indicáramos en la sección (IV.2').

Vemos así que para  $E_{\perp}$  (figura 7)  $H_r \equiv \omega/\gamma$  en  $T = T_N$ . A  $T < T_N$ ,  $H_g$  crece desde 0 y  $H_r$  se corre entonces hacia campos bajos hasta que a una temperatura  $T_0$ , en la que se cumple con la condición  $H_g = \omega/\gamma$  es  $H_r = 0$ . Por debajo de  $T_0$ ,  $H_g$  supera el valor  $\omega/\gamma$  y ya no puede excitarse este modo de oscilación.

Análogamente puede analizarse el comportamiento de  $E_{\parallel}$  con  $T$  (figura 6). Este comportamiento es similar al de  $E_{\perp}$  entre  $T_N$  y  $T_0$  coincidiendo ambos espectros en  $T = T_N$  y  $T = T_0$ . A  $T < T_0$  es posible excitar la rama de bajas frecuencias de este modo de oscilación y es de esperar que  $H_r$  se corra hacia campos altos.

De manera que este modelo quasi-clásico con teoría de campo molecular describe al menos cualitativamente los hechos experimentales. De nuestras observaciones determinamos que  $T_0 \approx 242$  K aunque puede esperarse alguna pequeña corrección a este valor dada las diferencias entre  $H_r$  y el campo  $H_p$  que anula el determinante de modos normales como lo discutimos en la sección (IV.3.)

Entonces el espectro que se observa por debajo de  $T_0$  se debe exclusivamente a los dominios tipo  $d_z(E_{\parallel})$ . El hecho de que a  $T > T_0$  se observe una sola línea implicaría que  $E_{\parallel}$  y  $E_{\perp}$  son espectros de ancho comparable y que la distancia entre los mismos, en las temperaturas intermedias entre  $T_0$  y  $T_N$ , es pequeña si se compara al gran ancho de línea.

En cuanto a la pérdida gradual de intensidad del espectro  $E_{\parallel}$  a  $T < T_0$ , este fenómeno podría estar ligado a la estabilidad de los dominios con  $\vec{C}_{\parallel} \vec{H}$  como fué discutido en la sección (IV.1.) ya que en esta zona de temperaturas la resonancia se produce a campos crecientes con la disminución de  $T$ .

b) Obtención cuantitativa de parámetros.

Para obtener resultados numéricos concretos es necesario ajustar los espectros a una forma de línea teórica. La forma de línea que discutimos en la sección (IV.3.) y que lleva a la ecuación (69) es válida para  $\tilde{\mu}/\tilde{\epsilon}$  y es por lo tanto la forma apropiada para  $T < T_0$ . Nosotros hemos aproximado el espectro obtenido a  $T > T_0$  también por la forma de ecuación (69) despreciando, en principio, las posibles distorsiones que podría introducir  $E_{\perp}$ .

Por un procedimiento de mínimos cuadrados ajustamos, entonces, nuestros espectros a

$$f(H) = p_1 \cdot \frac{\partial \chi''_{xx}}{\partial H} \quad (70)$$

Con  $\chi''_{xx}$  dada por la ecuación (69) y donde  $p_1$  es un factor de escala. Obtuvimos de esta manera los parámetros  $p_2$  y  $p_3$  definidos en la ecuación (64) y que están relacionados respectivamente con el centrado y ancho de línea. El único dato necesario adicional a nuestro experimento es la dependencia con  $T$  de  $\chi_{\parallel}/\chi_{\perp}$  que se obtuvo de referencia (12) en la forma indicada en el apéndice B.

La figura 10 muestra el ajuste de 3 espectros experimentales tomados a  $T = 232.5$  K,  $T = 242.0$  K y  $T = 244.5$  K a la ecuación (70).

Una vez determinados  $p_2$  y  $p_3$ , de ecuación (64) determinamos la constante de anisotropía  $K$  y el ancho de línea intrínseco  $\propto M_0$  obteniéndose lo que se muestra en las figuras 11 y 12.

Considerando la dependencia con  $T$  de  $M_0$  evaluada en el apéndice B y la figura 12 podemos ver que el aproximar  $1 + \chi^2$  por 1 (ecuación (61)) es perfectamente lícito para  $T < 0.975 T_N$ . Para temperaturas mayores la aproximación es cuestionable sobre todo en el rango  $T > 0.99 T_N$  por lo que un análisis correcto en la inmediata vecindad de  $T_N$  requeriría un cálculo exacto de  $\chi''_{xx}$ .

Con los valores obtenidos de  $K$  y  $\propto M_0$  es posible calcular  $\chi''^{(+)}$  y  $\chi''^{(-)}$  independientemente. Observamos que la contribución más importante proviene de  $\chi''^{(-)}$  en el rango  $242\text{K} < T < 247\text{K}$  y de  $\chi''^{(+)}$  en el rango  $230\text{K} < T < 242\text{K}$ .



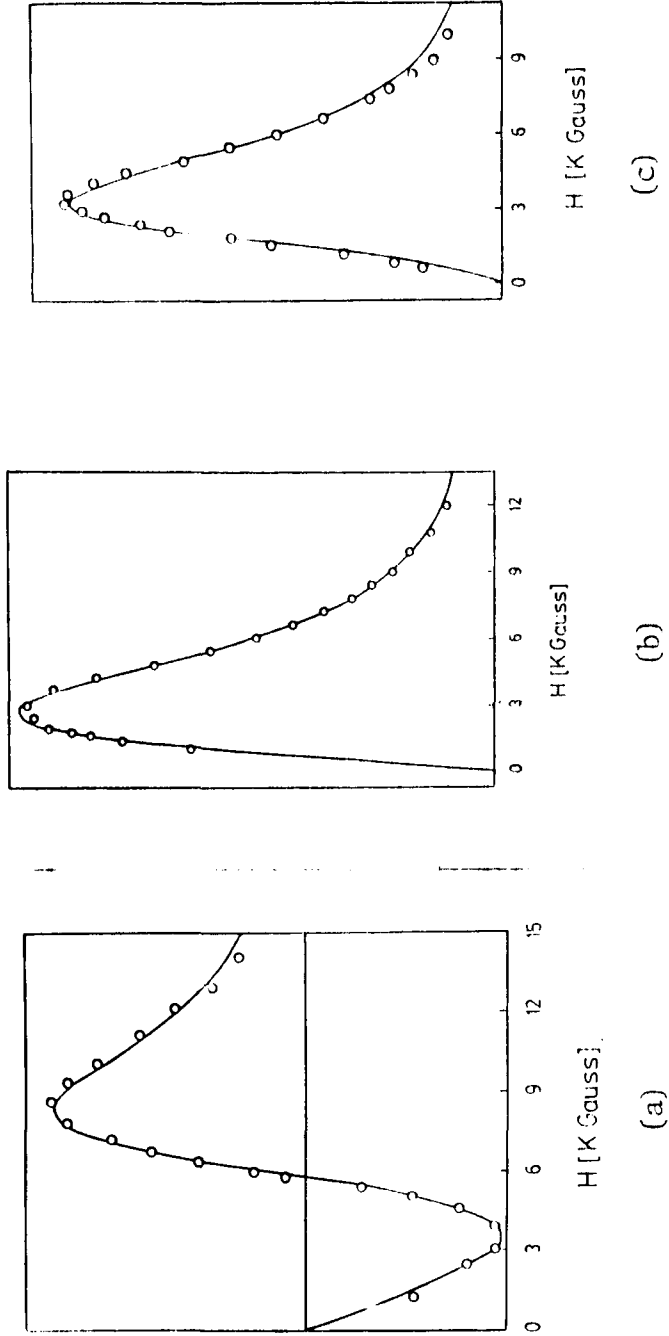


Figura 10

Espectros de  $\text{KNiF}_3$  correspondientes a: (a)  $T = 232.5\text{K}$ ; (b)  $T = 242.\text{K}$ ; (c)  $T = 244.5\text{K}$ .  
Círculos : puntos experimentales. Línea llena, ajuste a  $f(H)$  de ecuación (70).

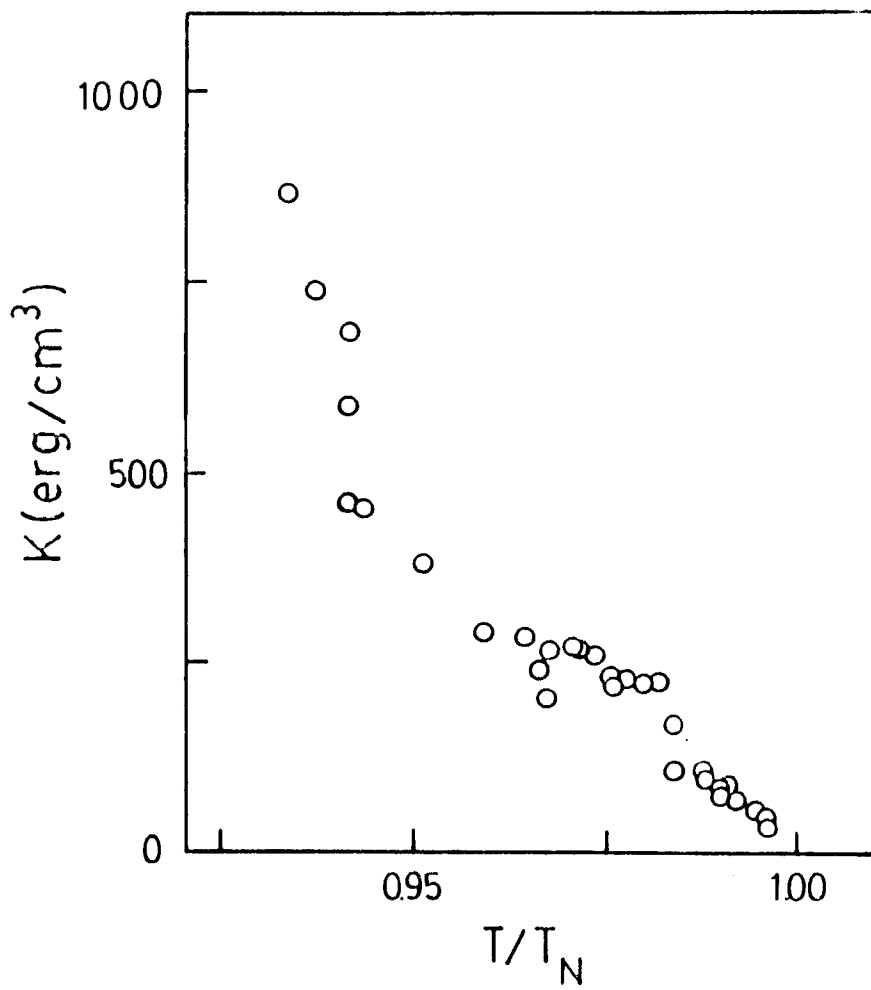


Figura 11

Constante de anisotropía  $K$  en función de la temperatura reducida  $T/T_N$ .  $K$  fué obtenida por ajuste de los espectros experimentales a la ecuación (70).

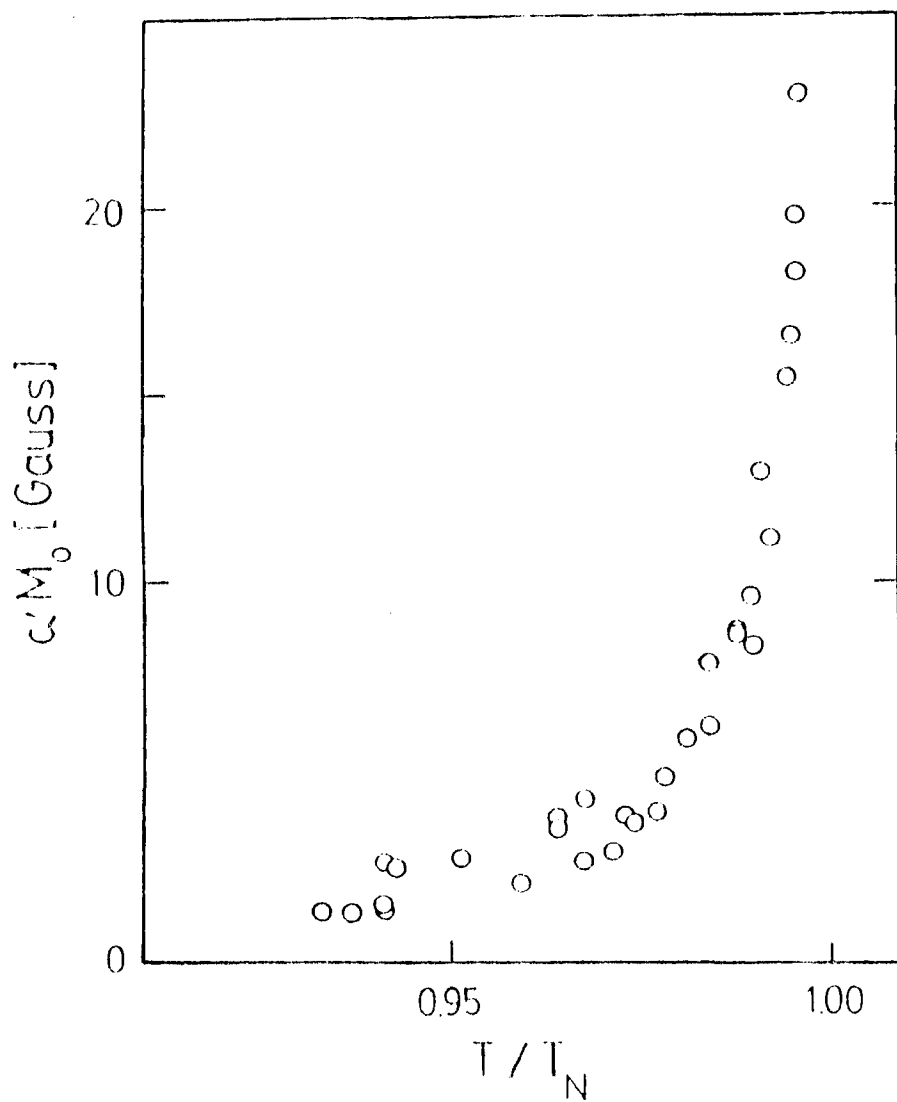


Figura 12

Ancho de línea intrínseco  $\alpha' M_0$  en función de la temperatura reducida  $T/T_N$ .  $\alpha' M_0$  fué obtenido por ajuste de los espectros experimentales a la ecuación (70).

Este resultado, de acuerdo a lo discutido en (IV.3.), establece en 242 K el valor de  $T_0$  confirmando la estimación cualitativa de a)

Sobre la forma calculada de  $\chi''(\omega)$  determinamos  $H_r$  y  $\Delta H_{1/2}$  como se muestra en la figura 13.

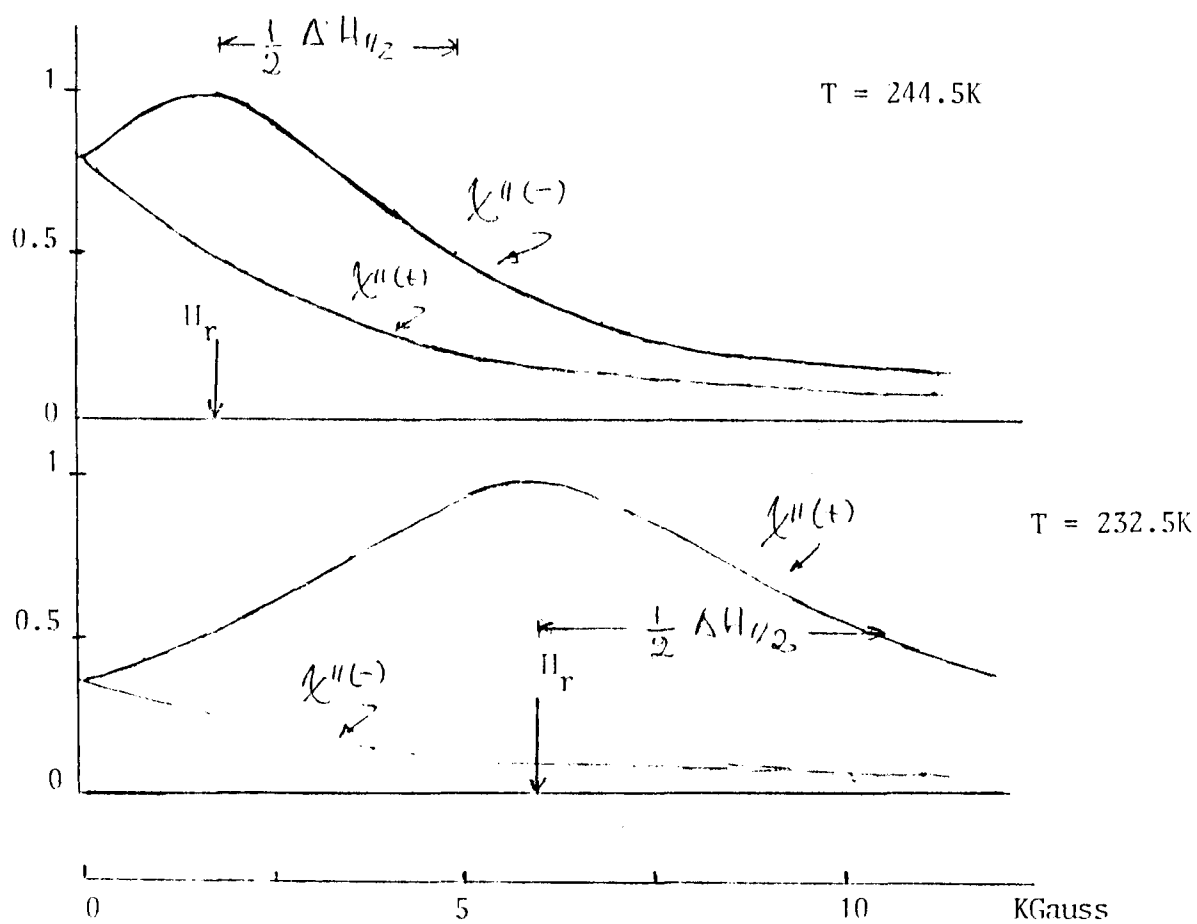


Figura 13

$\chi''(\pm)$  calculadas a partir de los valores de  $K$  de figura 11 y de  $\alpha M_0$  de figura 12.

c) Determinación de  $T_N$ .

En la figura 14 mostramos los resultados para  $H_r$  en función de  $T$  junto a los valores publicados por Petrov et al<sup>(10)</sup> medidos a 35 GHz.

En la fase antiferromagnética el ordenamiento magnético de los spins produce campos internos que modifican los valores del campo aplicado necesario para producir resonancia. Entonces, el experimento de resonancia magnética permite una evaluación de la temperatura de transición a una fase ordenada como aquella temperatura en la que  $H_r$  se aparta del valor constante característico a  $T > T_N$ .

Determinamos así  $T_N = (247 \pm 2)$  K. Esta determinación está en buen acuerdo con la determinación por otras técnicas experimentales como se ve en la siguiente tabla:

Tabla 1

Temperatura de transición para  $\text{KNiF}_3$ .

| Experimento: | Dicroísmo<br>Lineal (64) | Calor (2)<br>Específico | Mosbauer<br>(65) | Resonancia (10)<br>Magnética 35 GHz |
|--------------|--------------------------|-------------------------|------------------|-------------------------------------|
| $T_N$        | 245.9 K                  | 246.3 K                 | (245 $\pm$ 1) K  | (247 $\pm$ 2) K                     |

Es importante destacar que el comportamiento crítico de un sistema magnético es, en general, alterado por la presencia de un campo magnético externamente aplicado. En antiferromagnetos los efectos que tienen lugar dependen de muchos parámetros: dimensionalidad del sistema magnético, grado y tipo de anisotropía, importancia de la interacción con los segundos vecinos, etc<sup>(4)</sup>. El estudio de este comportamiento constituye un tema actual de investigación. La coincidencia, dentro del error, de la temperatura de transición que nosotros determinamos ( con un campo aplicado  $\sim 3$  KGauss) con la determinación por resonancia magnética a 35 GHz ( y un campo aplicado  $\sim 10$  KGauss) y con la determinación por calor específico a campo nulo indica que en este rango de campos la presencia de un campo externamente aplicado no perturba el establecimiento de un orden magnético de largo alcance en  $\text{KNiF}_3$ .

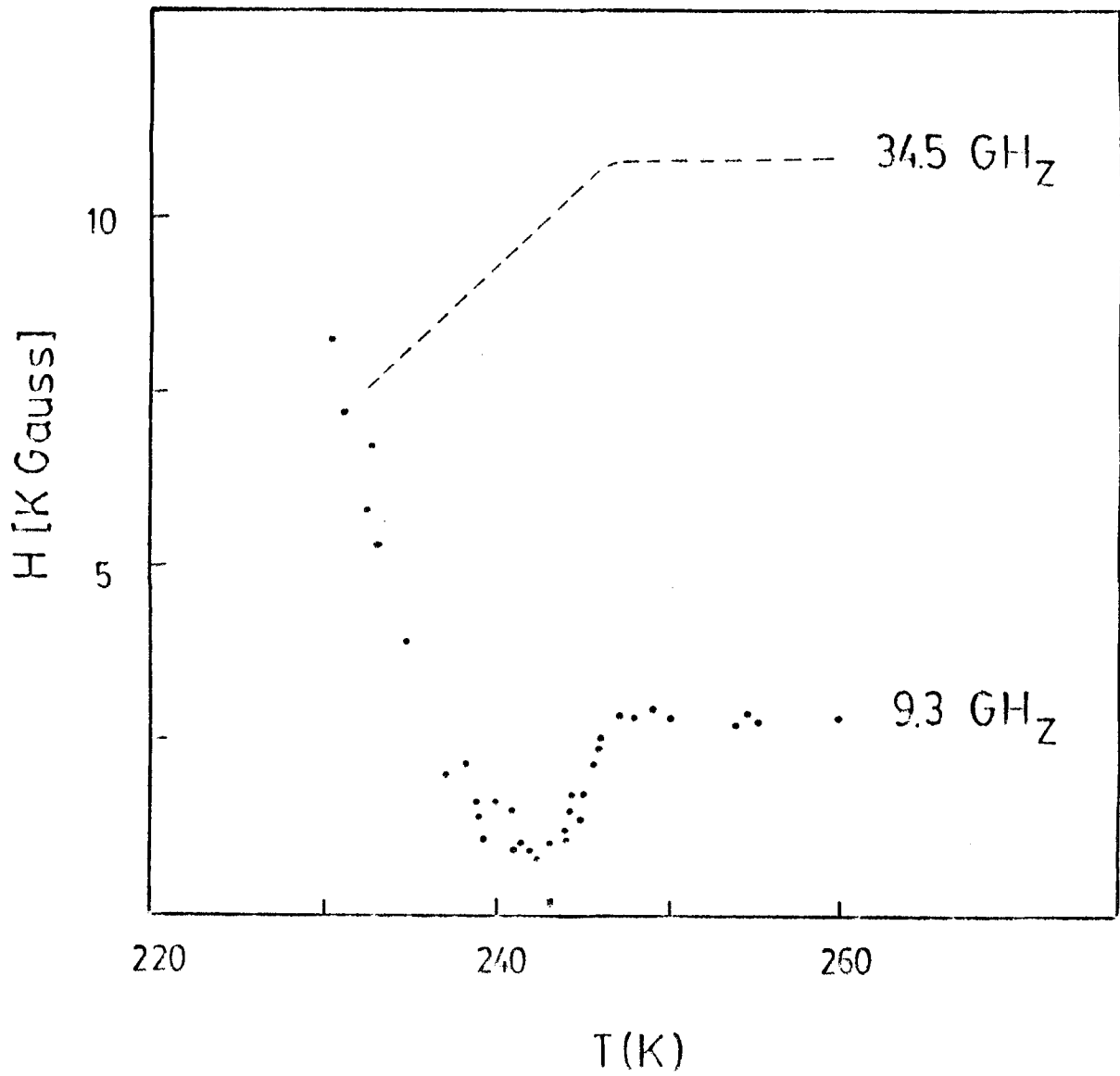


Figura 14

Campo de resonancia  $H_r$  en función de  $T$ . En línea quebrado se presenta la medición a 34.5 GHz de referencia (10).

d) Ancho de línea efectivo.

En la figura 15 mostramos  $\Delta H_{1/2}$  en función de  $T$ . Los valores de  $\Delta H_{1/2}$  fueron determinados sobre las formas calculadas de  $\chi''(t)$  como lo indicamos en b).

Como se ve en figura 15 los valores obtenidos muestran una gran dispersión debido probablemente a que es una determinación indirecta en la que se acumulan los errores proveniente de  $K$  y de  $\chi M_0$ . En general, al bajar la temperatura desde  $T_N$  observamos que el ancho de línea crece inicialmente para luego estabilizarse o incluso decrecer.

Teóricamente es de esperar que el comportamiento de  $\Delta H_{1/2}$  con  $T$  en la fase antiferromagnética muestre un grado de complejidad similar al encontrado en la fase paramagnética<sup>(66)</sup> discutida en el capítulo III. Pero nuestros resultados cubren un rango demasiado pequeño de temperaturas (desde  $T_N$  hasta  $0.93 T_N$ ) como para intentar un análisis detallado.

Respecto de la zona de temperaturas más cercana a  $T_N$  es de esperar que el mecanismo de relajación intercambio-red con un tiempo de relajación  $\tau_{if} \propto C_H$ <sup>(39)</sup> sea importante. Nosotros discutimos este mecanismo en la sección (III.3.b).  $\tau_{if}$  llevaría a que el ancho de línea muestre un mínimo en  $T_N$  y ésto es precisamente lo que se observa en  $\text{KNiF}_3$ . La existencia de un mínimo en  $\Delta H_{1/2}$  a  $T \approx T_N$  parece ser privativo de antiferromagnetos cúbicos (ver figura 16) probablemente debido a que en el caso de compuestos no-cúbicos el mínimo no se observa debido a la divergencia crítica de

$\Delta H_{ss}$  cuando  $T \rightarrow T_N$ .

En otro orden de cosas, la ecuación (68) de sección (IV.3.) permite calcular un valor aproximado de  $\Delta H_{1/2}$  donde la aproximación consiste en desprestigiar la dependencia en campo del numerador de  $\chi''(t)$ . Calculando  $\Delta H_{1/2}$  con esta expresión aproximada obtuvimos valores coincidentes con los de figura 15. Entonces, en lo que respecta a  $\Delta H_{1/2}$ , aún en este caso de línea ancha esta aproximación es válida.

De esta manera podemos concluir que la ecuación (68) resulta ser una expresión general, que puede ser usada a todas las temperaturas, para relacionar el ancho de línea medido de un espectro de resonancia antiferromagnética con el ancho intrínseco  $\chi M_0$ .



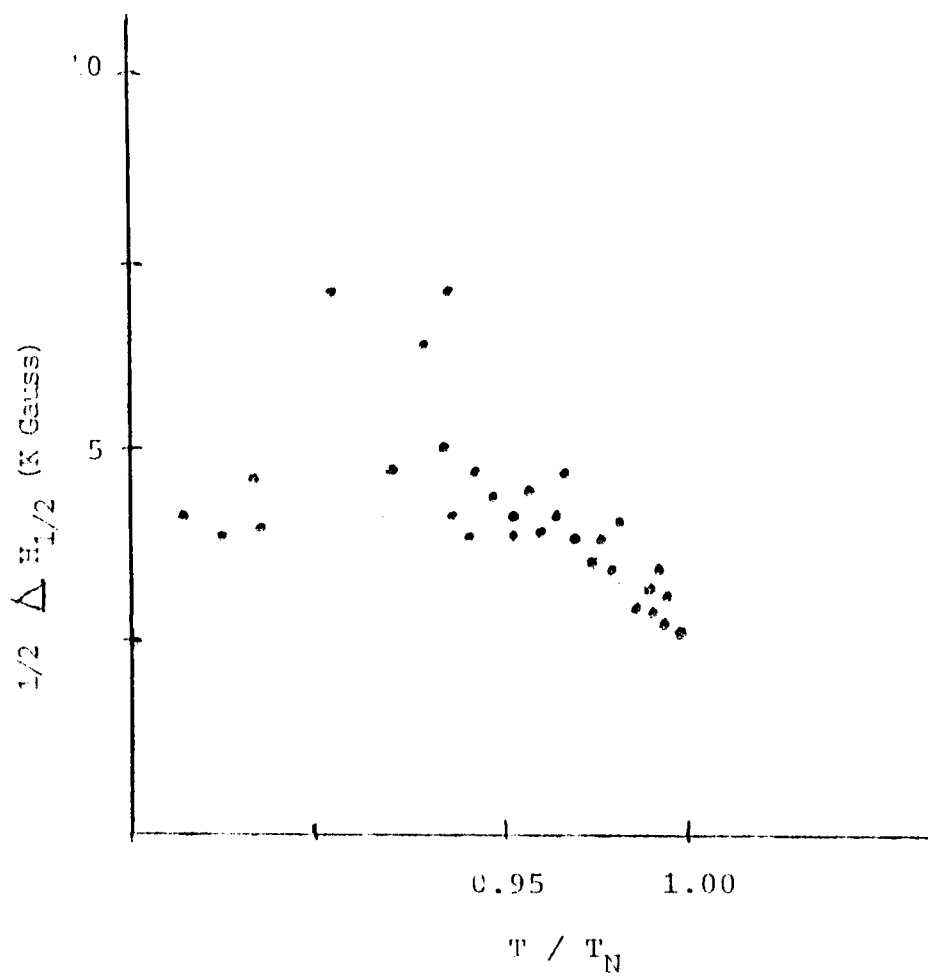


Figura 15

$\frac{1}{2} \Delta H_{1/2}$  en función de la temperatura reducida.

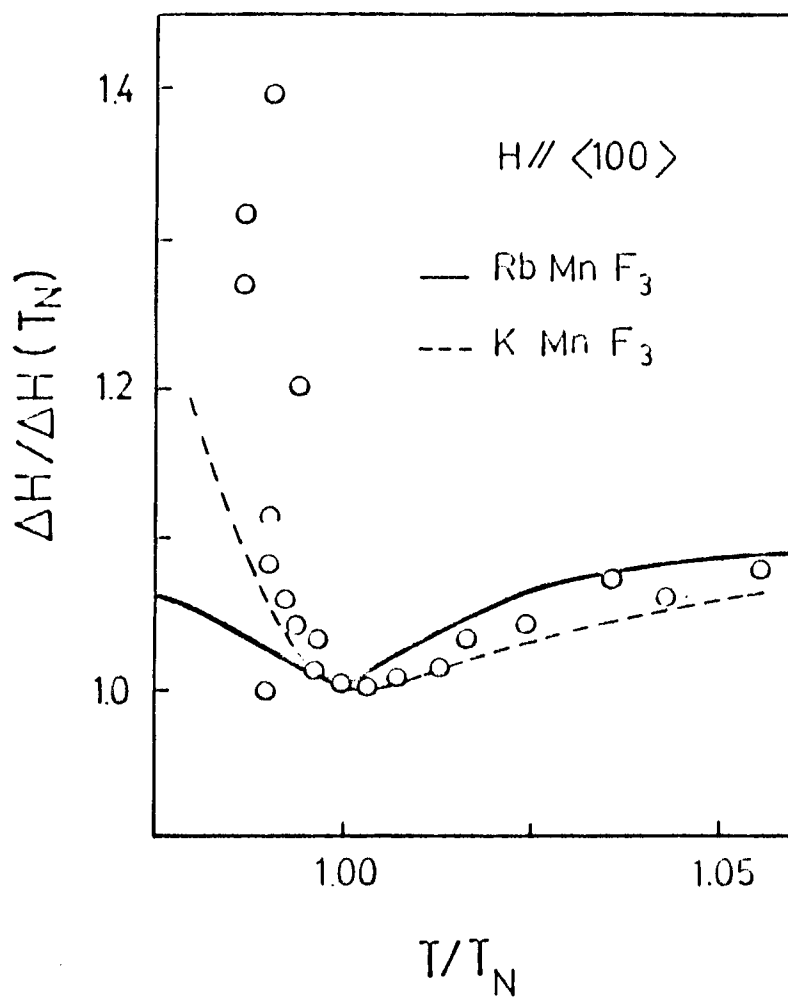


Figura 16

Ancho de línea normalizado a su valor en  $T=T_N$  en función de la temperatura reducida. Se muestran también mediciones sobre  $\text{RbMnF}_3$  de referencia (43) y sobre  $\text{KMnF}_3$  de referencia (67).

e) Variación de la intensidad del espectro a  $T < T_0$ .

A  $T < T_0$  a medida que la resonancia se produce a campos crecientes, el espectro  $E_{//}$  pierde intensidad y ya no se observa a  $T < 230\text{K}$ . En compuestos uniaxiales, en la fase antiferromagnética, se encuentra una intensidad prácticamente constante en rangos equivalentes de temperatura<sup>(68-69)</sup>.

Nosotros relacionaremos la desaparición de  $E_{//}$  con el hecho de que la configuración de spin con  $\vec{Q} // \vec{H}$  resulta inestable a partir de una dada magnitud de  $H$ . Para lo cual consideraremos la muestra sometida a la acción de un campo promedio que en cada temperatura tomaremos igual a  $H_r$ .

Como vimos en la sección (IV.1.) la reorientación de  $\vec{Q}$  puede alcanzarse por alguno de los dos siguientes mecanismos: rotación de spins dentro de  $d_z$  o por spin-flop de  $d_z$  a  $d_x$  o  $d_y$ . Discutiremos separadamente cada uno de estos procesos.

1) Rotación de spins dentro del dominio. Para que este proceso tenga lugar debe ser  $H \geq H_c$ , donde  $H_c$  está definido en ecuación (18). A bajas temperaturas  $H_c$  es grande  $\sim 35 \text{ KGauss}$ <sup>(9)</sup> pero en el rango de nuestro experimento debería ser bastante menor y puede ser calculado a partir de nuestra determinación de  $K$ . Así obtuvimos los valores mostrados en la figura 17. Vemos que para  $T < T_0$  es  $H_c \simeq 17 \text{ KGauss}$  y resulta en todo el rango  $H_c > H_r$ . Por otra parte, por las características discutidas en (IV.1.) es de esperar que este proceso produzca una desaparición brusca del espectro  $E_{//}$  y no una pérdida gradual de intensidad.

2) Spin-flop entre dominios. La reconversión del dominio  $d_z$  en los dominios  $d_x$  y  $d_y$  se realiza mediante el movimiento de las paredes entre dominios adyacentes de modo de variar sus volúmenes relativos. El movimiento comienza cuando  $H = H_{th}$  (ecuación (21)) y cesa con la eliminación de uno de los dominios cuando  $H = H_{cw}$  (ecuación (22)). Las magnitudes de  $H_{th}$  y  $H_{cw}$  dependen de constantes intrínsecas del material: la constante restitutiva  $C$ , la coerciva  $B$  y el ancho de los dominios  $L$  que hemos definido en la sección (IV.1.b). Sefa et al<sup>(7-54)</sup> encontraron que para  $\text{KNiF}_3$   $B$  y  $C \times L$  son aproximadamente constantes con la temperatura entre 4 K y 100 K. Nosotros tomamos estos valores para calcular  $H_{th}$  y  $H_{cw}$  a partir de las ecuaciones (21) y (22) en nuestro rango experimental y obtuvimos la dependencia que se muestra en la figura 17.

Observamos que las curvas de  $H_{th}$  y  $H_r$  se cruzan a  $T = .955 T_N$  y para temperaturas menores resulta  $H_{th} < H_r$ .  $H_{cw}$ , por otra parte, es siempre mayor que  $H_r$  pero la diferencia  $(H_{cw} - H_r)$  es cada vez menor a medida que  $T$  disminuye.

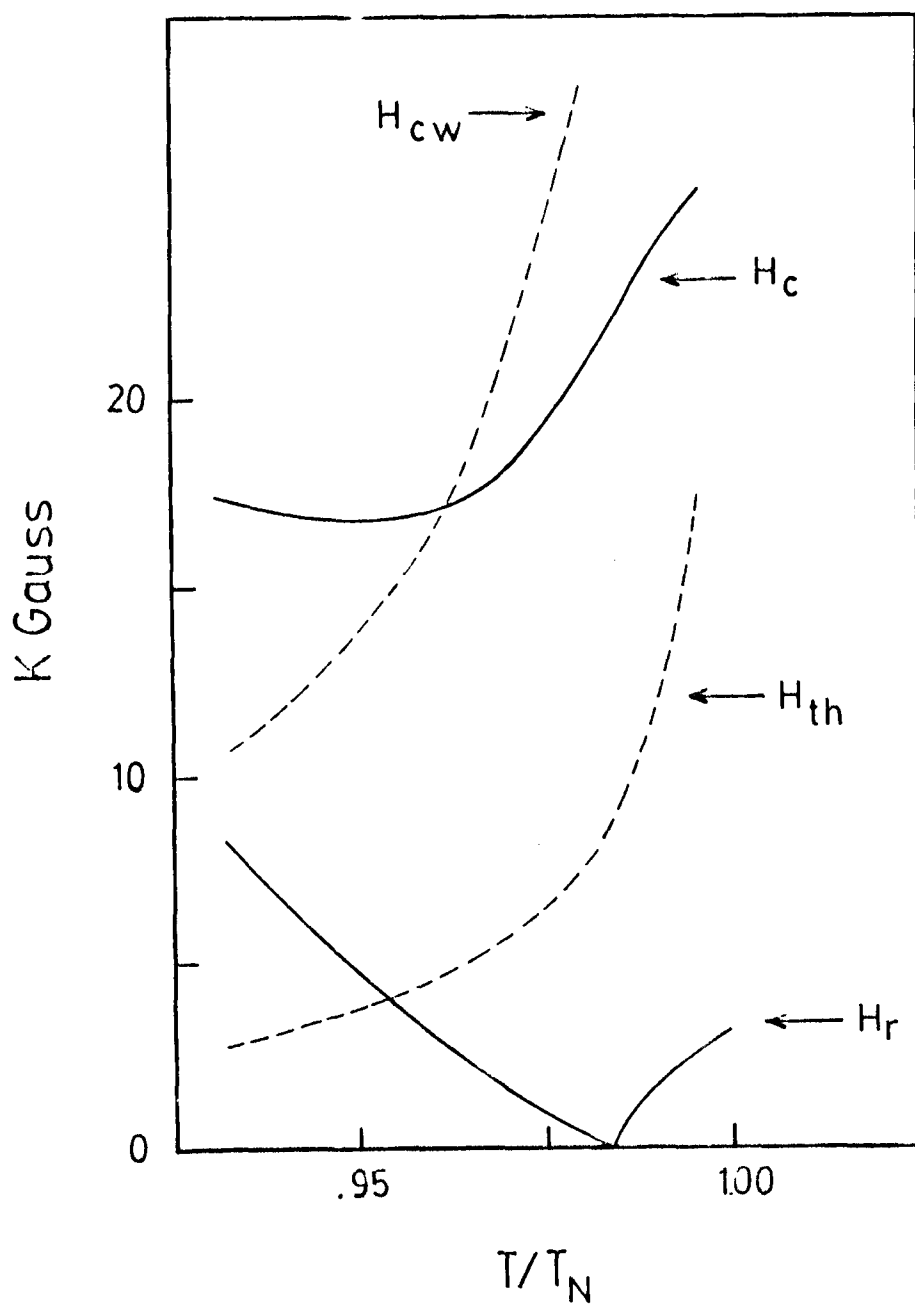


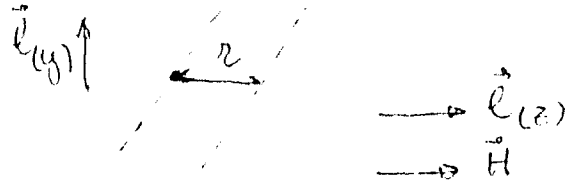
Figura 17

Magnitud de  $H_r$  comparada con la magnitud de los campos  $H_c$ ,  $H_{th}$  y  $H_{cw}$  definidos en (IV.1.).

Entonces, la desaparición gradual del espectro  $E_{//}$  puede muy bien ser explicada en este rango de temperaturas y de campos por este proceso de spin-flop entre dominios siguiendo el esquema de referencia(7).

Cuantitativamente la intensidad del espectro  $E_{//}$  debemos relacionarla con el volumen  $v_z$  ocupado por los dominios tipo  $d_z$ . Veamos cómo varía  $v_z$  con  $H$ . Consideremos una pared entre  $d_z$  y  $d_y$  ( $d_x$ ).

Bajo la acción de un campo  $H // \vec{e}_z$  esta pared recorre una distancia  $r$ .



Entonces resulta que  $v_z$  es proporcional a  $(L-r)$ . Reemplazando  $r$  por su expresión de ecuación (24) se tiene:

$$v_z \propto L \cdot \left\{ 1 + \frac{H_{th}^2}{(H_{cw}^2 - H_{th}^2)} - \frac{H^2}{(H_{cw}^2 - H_{th}^2)} \right\} \quad (71)$$

con  $H \geq H_{th}$

Por lo que  $v_z$  es constante y proporcional a  $L$  para  $H \leq H_{th}$  y disminuye en forma proporcional a  $H^2$  para  $H > H_{th}$  hasta que  $v_z = 0$  cuando  $H = H_{cw}$ . En la figura 18b hemos graficado la variación esperada de  $v_z$  con  $H$  a distintas temperaturas ( $T \leq .955 T_N$ ) considerando los valores de  $H_{th}$  y  $H_{cw}$  de figura 17. En la misma figura hemos marcado los volúmenes  $v_z$  que se deducen al considerar a la muestra bajo la acción de un campo  $H = H_r$ .

En la figura 18a graficamos estos valores deducidos de  $v_z$  en función de la temperatura y los comparamos con la intensidad medida de  $E_{//}$ . Como medida de esta intensidad se tomó el valor de  $p_1$  (ecuación (70)) convenientemente normalizado a fin de descontar los efectos provenientes de la variación con  $T$  de los restantes parámetros  $K$ ,  $\Delta H_{1/2}$ ,  $\mathcal{L}_{M_0}$  y  $\chi_i/\chi_j$ .

El acuerdo entre los datos experimentales y la variación de  $v_z$  con  $T$  por efecto de un proceso de spin-flop entre dominios es muy bueno en vista de los argumentos cualitativos y las aproximaciones involucradas. En general este resultado implica una nueva evidencia, por un método experimental diferente, en favor del modelo desarrollado en referencias (7-52-54) y un acuerdo cuantitativo con la evaluación de las constantes intrínsecas  $B$  y  $G L^{(7)}$  para  $\text{KNiF}_3$ .

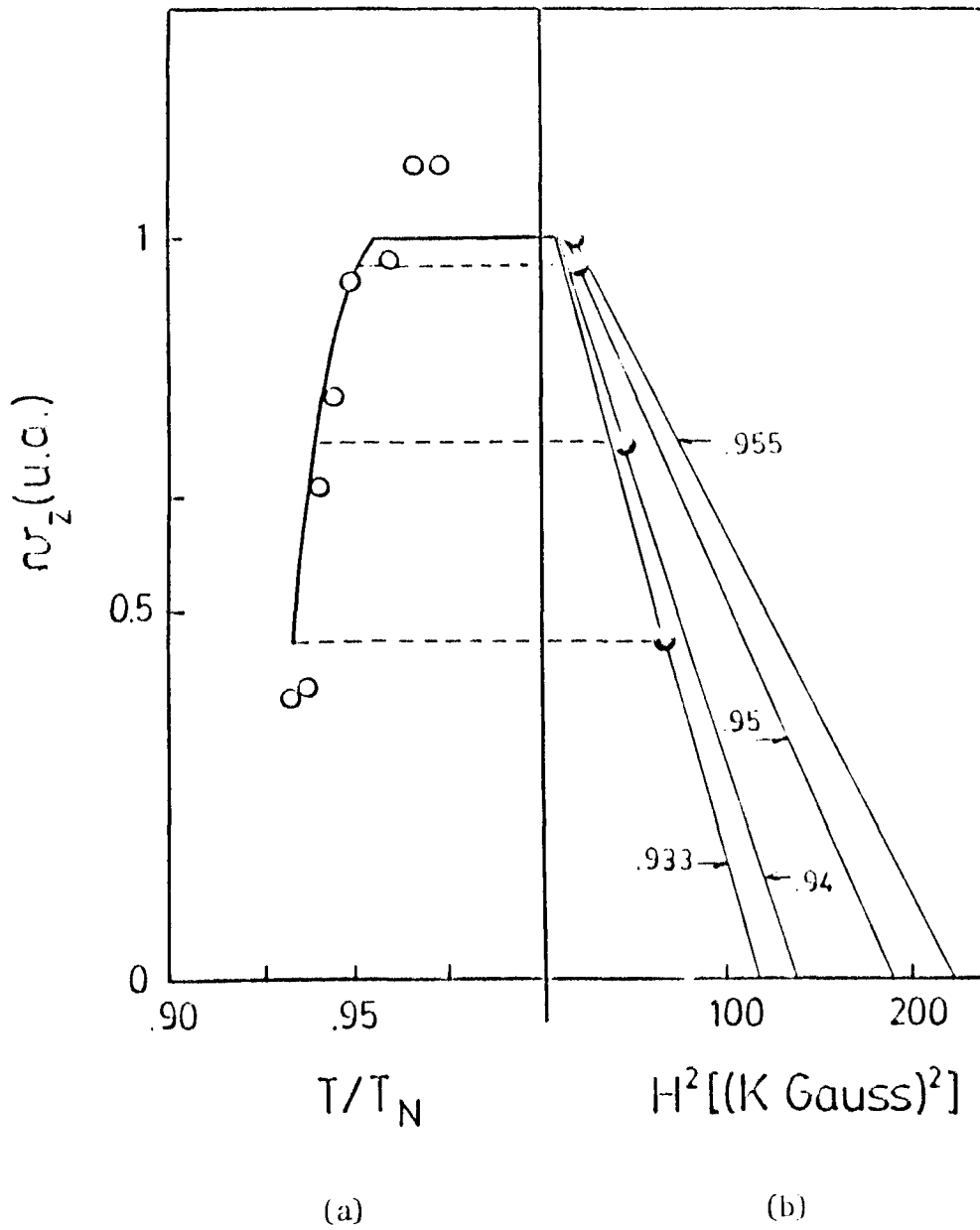


Figura 10

- (a)  $v_z$  en función de la temperatura reducida  $T/T_N$ . En línea llena predicción de ecuación (71).
- (b)  $v_z$  en función de  $H$  de ecuación (71). Los puntos corresponden a los valores de  $H_r$  de figura 17.

## v. Conclusiones Generales.

Medimos el espectro de resonancia magnética de  $\text{KNiF}_3$ , en su fase paramagnética y en su fase antiferromagnética, en función de la temperatura y analizamos las variaciones más importantes de sus parámetros. Estas son:

1º) La variación del ancho de línea en la fase paramagnética.

2º) La variación del campo de resonancia en la fase antiferromagnética.

3º) También en la fase antiferromagnética, la variación de la intensidad del espectro correspondiente a los dominios con eje magnético paralelo al campo aplicado.

Para finalizar este informe puntualizaremos los aspectos más relevantes de cada uno de estos estudios.



### 1°) Ancho de línea.

#### a) Mecanismos spin-fonón.

En la fase paramagnética medimos un ancho de línea lineal con la temperatura en la zona de más altas temperaturas. Esta dependencia pone de manifiesto la existencia, en ese rango de temperaturas, de mecanismos de relajación spin-fonón con la participación de un único fonón. Este tipo de proceso había sido visto anteriormente sólo en el ferromagneto  $\text{CrBr}_3$ .

Nosotros determinamos experimentalmente el coeficiente de esa dependencia lineal pero en la literatura hay muy poca información teórica y experimental para extraer de esta medición mayores conclusiones. La medición de los coeficientes spin-red correspondientes al ión solitario puede proporcionar información relevante en este sentido. Estos coeficientes pueden obtenerse del espectro EPR de  $\text{Ni}^{2+}$  diluido en una perovskita no magnética sometida a presiones uniaxiales.

#### b) Ancho de línea y anisotropía.

En el esquema teórico desarrollado por Huber<sup>(32,44)</sup> los términos anisotrópicos del hamiltoniano de spin imponen drásticas diferencias al comportamiento crítico del ancho de línea paramagnético. Nosotros hemos observado que  $\text{KNiF}_3$  se ajusta a esta descripción ya que pudimos analizar la variación con  $T$  del ancho de línea en el límite  $T \rightarrow T_N$  tomando en cuenta la simetría magnética cúbica del compuesto y la simetría cristalina cúbica del entorno de los iones  $\text{Ni}^{2+}$ .

En el límite de altas temperaturas comparada con la transición el ancho de línea spin-spin es gobernada, en todos los materiales magnéticos, por el proceso de angostamiento de intercambio. El enorme ancho de línea que se observa en  $\text{KNiF}_3$  se debe a la importante contribución de mecanismos de relajación spin-fonón. Experimentalmente, sin embargo, es posible obtener el ancho angostado por intercambio extrapolando a  $T=0$  las medidas de ancho de línea obtenidas a temperaturas altas. Por este procedimiento pudimos evaluar la constante pseudodipolar  $D_{sd}$ .

La interacción pseudodipolar aparece del efecto combinado del intercambio isotrópico con el acople spin-órbita. Como  $\text{KNiF}_3$  tiene una alta temperatura de transición y un importante  $\Delta g$  ( $\approx 0.31$ ) resulta que la interacción pseudodipolar es un término importante del hamiltoniano de spin. El orden de magnitud que se obtiene para  $D_{sd}$  es correcto comparado con estimaciones teóricas de esta constante.

Entonces, a partir de mediciones de ancho de línea en la fase paramagnética es posible evaluar constantes anisotrópicas del hamiltoniano de spin. Esta información, en algunos materiales magnéticos, puede usarse en la determinación de la anisotropía fenomenológica del estado antiferromagnético.

$\text{RbMnF}_3$  y  $\text{KNiF}_3$  pertenecen a esta clase de compuestos. Ellos retienen su simetría cúbica bien por debajo de la temperatura de transición. Por lo que el hamiltoniano de spin es el mismo en ambas fases. De la parte anisotrópica de este hamiltoniano, dado para  $\text{KNiF}_3$  en las ecuaciones (III.1/3), debe deducirse el término anisotrópico en la densidad de energía libre  $F$  (ecuación (I.4)) caracterizado por la constante  $K$ . Dada la simetría cúbica la anisotropía es de esperar que sea pequeña tanto en  $\text{RbMnF}_3$  como en  $\text{KNiF}_3$ . En  $\text{RbMnF}_3$  el origen de la anisotropía ha sido perfectamente establecido (referencias 49, 70 y 71) y el correspondiente campo efectivo es  $H_a \sim 5$  Gauss. En  $\text{KNiF}_3$  el campo efectivo de anisotropía es mayor,  $\sim 140$  Gauss a  $T \approx 0$ , y su origen permanece incierto<sup>(9)</sup>. Siguiendo el esquema de Cooper et al<sup>(26)</sup>, Pearson<sup>(72)</sup> calculó la contribución del término  $\mathcal{K}_D$  (ecuación (III.4)) a la constante de anisotropía cúbica para un antiferromagneto cúbico. Llevado al caso del  $\text{KNiF}_3$  esta contribución da:

$$K_D (T \approx 0) \approx 0.1 (D^2 / a^3 \text{ J}) \quad (1)$$

donde  $a$  es el parámetro de red y  $D$  la constante dipolar correspondiente a los primeros vecinos (ver sección (III.4b)).

Considerando nuestra evaluación de  $D$  a partir del ancho de línea en la zona paramagnética se obtiene

$$H_{aD} \approx 1.5 \text{ Gauss} \quad (2)$$

Este valor es 2 órdenes de magnitud inferior a la medición de referencia<sup>(9)</sup> por lo que concluimos que el término  $\mathcal{K}_D$  del hamiltoniano de spin no es suficiente para dar cuenta de la anisotropía observada.

El otro término anisotrópico que debemos considerar es la interacción cuadrupolar  $\mathcal{H}_Q$ . En nuestro estudio del ancho de línea nosotros no tuvimos en cuenta esta contribución ya que la constante  $Q$  aparece con un peso  $\sim 10^{-2}$  en la expresión del angostamiento de intercambio (ecuación (III.16)). Pero su contribución a  $K$  puede ser importante ya que contribuye en primer orden de perturbaciones mientras que la contribución  $\mathcal{H}_D$ , lineal en el spin de cada sitio, entra en 2o. orden de perturbaciones. Pueden existir distintos mecanismos contribuyendo a  $Q$ . El caso de  $\text{KNiF}_3$  no ha sido estudiado. Si extrapolamos a este caso una evaluación de Kanamori<sup>(21)</sup> para pares de  $\text{Ni}^{2+}$  en  $\text{NiO}$  obtenemos  $H_{aQ} \sim 15 \text{ Gauss} > H_{aD}$ . Entonces, como contribución al estudio de la anisotropía del  $\text{KNiF}_3$ , sería interesante explorar teóricamente los distintos mecanismos que pueden contribuir al hamiltoniano cuadrupolar. Este estudio teórico debería acompañarse por una evaluación experimental del parámetro de acoplamiento anisotrópico entre iones obtenible del espectro de resonancia magnética de pares de  $\text{Ni}^{2+}$  diluidos en una perovskita no magnética.

En la zona antiferromagnética es de esperar una dependencia del ancho de línea con la temperatura tan compleja como la observada en la fase paramagnética y por lo tanto igualmente rica en información. Nuestros datos experimentales en este rango de temperaturas son claramente insuficientes. Sería necesario extender el rango de temperaturas por debajo de 230 K. La limitación de nuestro experimento a temperaturas mayores a 230 K se debe a que observamos el espectro  $E_{//}$  correspondiente a los dominios con eje magnético paralelo a  $H$  y ellos se extinguen con un campo aplicado  $H \approx 8 \text{ KGauss}$ . Como lo muestra la figura (IV.14), en banda X, el campo de resonancia para  $E_{//}$  alcanza esta magnitud a  $T \sim 230 \text{ K}$ .

El espectro  $E_{\perp}$  correspondiente a los dominios con eje magnético perpendicular a  $H$  es observable cualquiera sea la magnitud de  $H$  pero este modo, en banda X, solamente puede excitarse a  $T > 242 \text{ K}$  (figura (IV.14)). Aumentando la frecuencia de microondas sería posible observar  $E_{\perp}$  a temperaturas cada vez menores. Entonces, para aumentar el rango de temperaturas de observación del espectro de resonancia antiferromagnética del  $\text{KNiF}_3$  habría que realizar los experimentos a frecuencias mayores que 9.5 GHz.

## 2°) $H_r$ en función de T. Factor g y constante de anisotropía.

Un modelo quasi-clásico de las interacciones magnéticas con el agregado de la aproximación de campo molecular (ver discusión en la sección (I.1.)) había sido ya usado para describir los experimentos de resonancia magnética en  $\text{RbMnF}_3$  (49,70,71) realizados a  $T \ll T_N$ . En el caso del isomorfo  $\text{KNiF}_3$  mostramos (sección IV.4.) que el mismo modelo describe la variación observada de  $H_r$  con T en la zona de temperaturas próxima a la transición. De la dependencia medida de  $H_r$  con T obtuvimos K vs T. La medición de esta dependencia es muy importante en vistas a verificar cualquier modelo que se proponga para el origen microscópico de K. En este sentido sería interesante extender el rango de temperaturas de la medición como se sugiere en 1°) ya que se complementaría con datos de resonancia magnética los resultados de referencia 9 obtenidos a través de experimentos de scattering de luz con excitación de un único magnón.

Debido al gran ancho de línea de nuestros espectros, los parámetros de interés se obtienen ajustando los puntos experimentales a una forma teórica calculada a partir de la ecuación de movimiento de Landau-Lifschitz (ecuación IV.3.51). Dado que dentro del marco teórico usado no es de esperar variaciones de g al pasar de la fase paramagnética a la fase antiferromagnética, en los ajustes usamos un factor g constante con T e igual a 2.31 que es el valor medido a  $T > T_N$ . Por otra parte hemos verificado, como lo muestra la figura (IV.14/16), que los valores obtenidos para  $H_r$  y  $\Delta H_{1/2}$  en la zona antiferromagnética empalman correctamente en  $T = T_N$  con los obtenidos en la zona paramagnética donde se usó la ecuación modificada de Bloch para la magnetización del sistema.

### 3º) Intensidad de la línea de resonancia.

#### El spin-flop en compuestos cúbicos.

La presencia de un campo magnético aplicado puede modificar la configuración de spin de equilibrio en materiales antiferromagnéticos. En el caso de compuestos cúbicos existen 2 mecanismos competitivos que pueden llevar el sistema a la nueva configuración : spin-flop dentro del dominio para el que se requiere un campo  $H = H_C$  (ecuación (IV.18)) y spin-flop entre dominios que es un proceso gradual y se produce cuando  $H$  está comprendido entre  $H_{th}$  y  $H_{cw}$  (ecuaciones (IV.21/22)).

En el cúbico  $RbMnF_3$  las variaciones observadas de asimetría, intensidad e histéresis del espectro de resonancia magnética obtenido a  $T \ll T_N^{(73)}$  fueron asociadas con la redistribución de dominios resultando  $H_{cw} \simeq 400$  Gauss mientras que el spin-flop dentro del dominio requeriría  $H = H_C = 2500$  Gauss. También en  $KNiF_3$  las mediciones por rayos X<sup>(7,54)</sup> a 4 y 100 K muestran que el movimiento de paredes entre dominios es energéticamente más favorable ( $H_{cw} \simeq 4000$  Gauss) que el spin-flop dentro del dominio ( $H_C \simeq 40$  KGauss). En este experimento fué posible determinar valores para las constantes intrínsecas del material  $B$  y  $C \cdot L$  (ver sección (IV.1.b)) a partir de la determinación de  $H_{th}$  y  $H_{cw}$  que resultaron aproximadamente constantes con  $T$  en el rango de observación.

Nuestro experimento de resonancia magnética en  $KNiF_3$  fué realizado a temperaturas próximas a la de transición lo que lo hace diferente a los 2 experimentos que hemos mencionado. Efectivamente, la variación del factor  $1/\sqrt{1-\chi_2/\chi_1}$  es muy importante en nuestro rango de medición. Este factor aparece en las definiciones de  $H_C$ ,  $H_{th}$  y  $H_{cw}$  y por lo tanto inducirá grandes variaciones en los mismos. Computando  $\chi_2/\chi_1$  como se indica en el apéndice B podemos ver que entre 100 y 4 K  $1/\sqrt{1-\chi_2/\chi_1}$  varía de 1.1 a 1, mientras que vale  $\simeq 3$  en  $T = 230$  K y tiende a infinito en  $T_N$ . De este modo y usando nuestra determinación de  $K$  y los valores de  $B$  y  $C \cdot L$  derivados de referencia(7) calculamos los campos  $H_C$ ,  $H_{th}$  y  $H_{cw}$  entre  $230$  K y  $T_N$  que se muestran en la figura (IV.17). Allí vemos que el proceso de spin-flop entre dominios no resultaría en este rango netamente favorable energéticamente respecto de la rotación de spins dentro del dominio. Nuestro experimento indica que sí lo es en el rango  $T < 242$  K y los resultados cuantitativos están de acuerdo con los valores calculados de  $H_{th}$  y  $H_{cw}$ .

Este rango de temperaturas aparece entonces como sumamente interesante para la verificación experimental de las diversas hipótesis discutidas en la sección(IV.1) sobre la configuración de spin de equilibrio. La resonancia mag-

nética parece además una técnica adecuada para estos fines. Experimentos a frecuencia distintos a 9.5 GHz y el análisis de la variación angular del espectro a distintas temperaturas complementarían el estudio que presentamos aquí.

En un marco más general los resultados de estos experimentos podrían ayudar a clarificar el diagrama de fases de  $\text{KNiF}_3$ . A este respecto, la dependencia con campo de la temperatura de transición fué obtenida<sup>(48,74)</sup> únicamente en presencia de campos suficientemente altos como para que el eje magnético resulte perpendicular al campo aplicado mientras que el caso del eje magnético paralelo al campo aplicado todavía no ha sido estudiado experimentalmente en compuestos cúbicos<sup>(75,76)</sup>.

## Apéndices

## Apéndice A

Tratamiento de datos para el caso de líneas anchas de resonancia magnética  
En una línea ancha las magnitudes de interés físico  $\Delta H_{pp}$  y  $H_r$  no están relacionados de una forma sencilla a sus puntos característicos. Es indispensable contar entonces con un sistema tomador de datos que permita luego ajustarlos a una forma conocida de línea a fin de obtener las magnitudes que interesan.

Es útil, sin embargo, poder medir en forma directa estos parámetros aún con menor precisión a fin de controlar los experimentos mientras se están realizando. Estos números pueden servir además como valores iniciales para cualquier ajuste posterior por mínimos cuadrados. Con este fin desarrollamos un método aplicable al caso de una forma lorentziana, aunque con el mismo esquema se podrían calcular otras formas de línea.

### 1. Descripción del espectro.

La función de forma en el caso en que  $\Delta H_{pp} \sim H_r$  fué estudiada teóricamente por varios autores<sup>(20,21)</sup> y confirmada experimentalmente por Garstens et al<sup>(22)</sup> por mediciones de DPPH a frecuencias  $\sim 1\text{MHz}$ .

Cuando se detecta la primera derivada del espectro de absorción a frecuencia constante mientras que  $H$  varía lentamente, la línea registrada  $Y$ , dejando de lado factores irrelevantes, está dada por:

$$Y \propto \frac{(h-1)}{\left[1 + \frac{4}{3} \left(\frac{h-1}{k}\right)^2\right]^2} + \frac{(h+1)}{\left[1 + \frac{4}{3} \left(\frac{h+1}{k}\right)^2\right]^2} \quad (1)$$

con

$$\begin{aligned} h &= H / H_2 \\ k &= \Delta H_{pp} / H_2 \end{aligned} \quad (2)$$



Los cálculos se simplifican usando campo y ancho de línea reducidos dados por (2) y normalizando  $Y$  a su valor máximo  $Y_H$ .

Si  $k \ll 1$  el segundo término de (1) es despreciable para todo  $h \geq 0$  y se tiene una línea de resonancia normal. En este caso  $H_r$  es el campo en el cual la derivada cruza la línea base y dado que el espectro es simétrico respecto de este punto éste es también un punto de inflexión de la línea.

En la figura 1 se definen los campos que luego se usarán en el cálculo.  $A$ ,  $B$  y  $C$  son puntos de inflexión de  $Y$ .

En el caso de un espectro de línea ancha ambos términos de la ecuación 1 deben ser considerados. En este caso  $H_0 \neq H_r$  y  $\Delta H_{pp} \neq (H_M - H_m)$ . Por otra parte la forma del espectro cambia con el valor de  $k$  como se muestra en la figura 2. Estos cambios de forma vamos a relacionarlos a los valores de  $H_0$ ,  $H_M$ ,  $H_m$ ,  $H_A$ ,  $H_B$ ,  $H_C$  que miden los campos en puntos característicos de la línea. La dependencia de estos campos con  $k$  se muestra en figura 3.

Los ceros para  $H_A$ ,  $H_m$  y  $H_B$  en  $k = 0.84, 2$  y  $3.55$  determinan 4 regiones bien definidas para  $k$  teniendo cada una una forma de línea particular como se muestra en figura 2.

## 2. Determinación de $\Delta H_{pp}$ y $H_r$ .

### a) $\Delta H_{pp}$ .

En el caso de líneas finas se usa habitualmente un método de graficación de la línea normalizada<sup>(19)</sup> para hacer un rápido análisis de la forma, usando la ecuación:

$$H = H_0 + a \Delta H_{pp} \quad (3)$$

que, en términos de campos reducidos se escribe:

$$h = 1 + a b \quad (4)$$

$a$ , varía con  $H$  y es una función de la amplitud  $Y$  de la línea. O sea que podemos decir que  $a = a(Y/Y_M)$ . Además  $a$  varía para diferentes formas de línea (lorentziana, gaussiana, etc). En la tabla 1 se consignan valores de  $a$  para distintos  $Y/Y_M$  para el caso de una lorentziana normal ( $k \ll 1$ ).

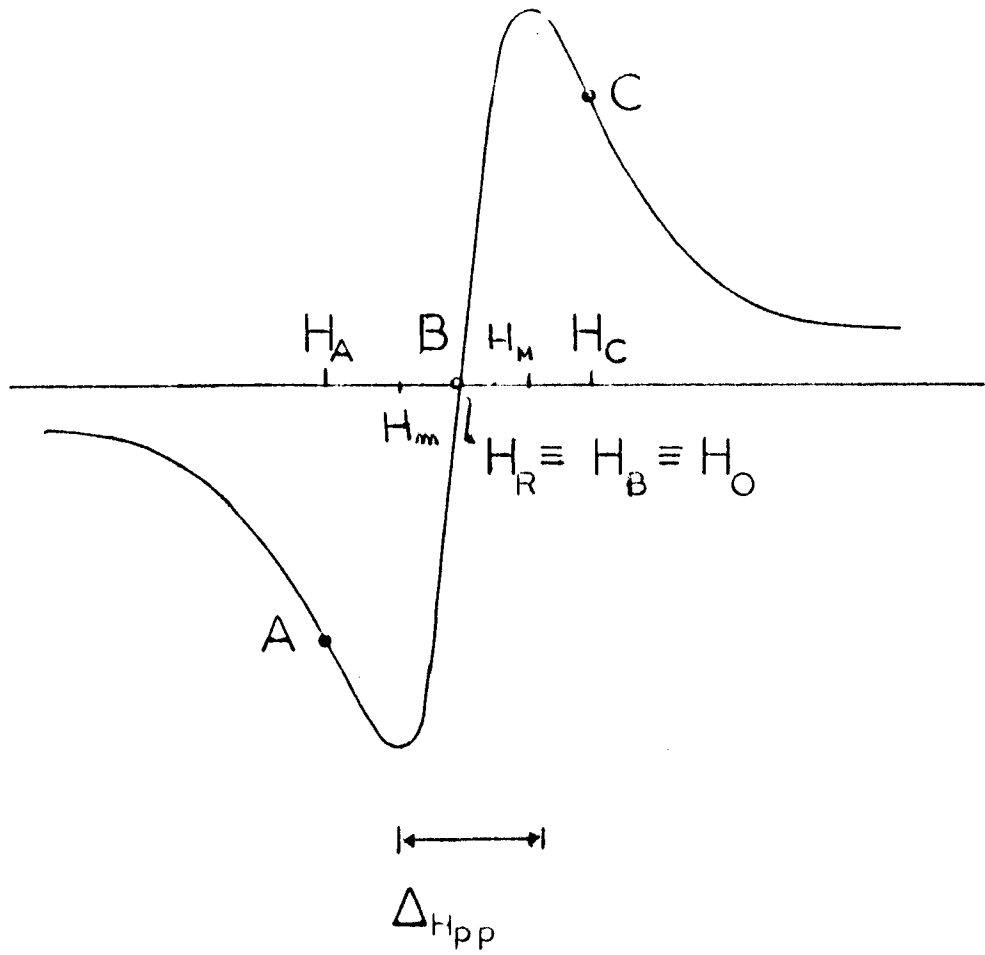


Figura 1

Espectro normal de resonancia magnética. A, B y C son puntos de inflexión.

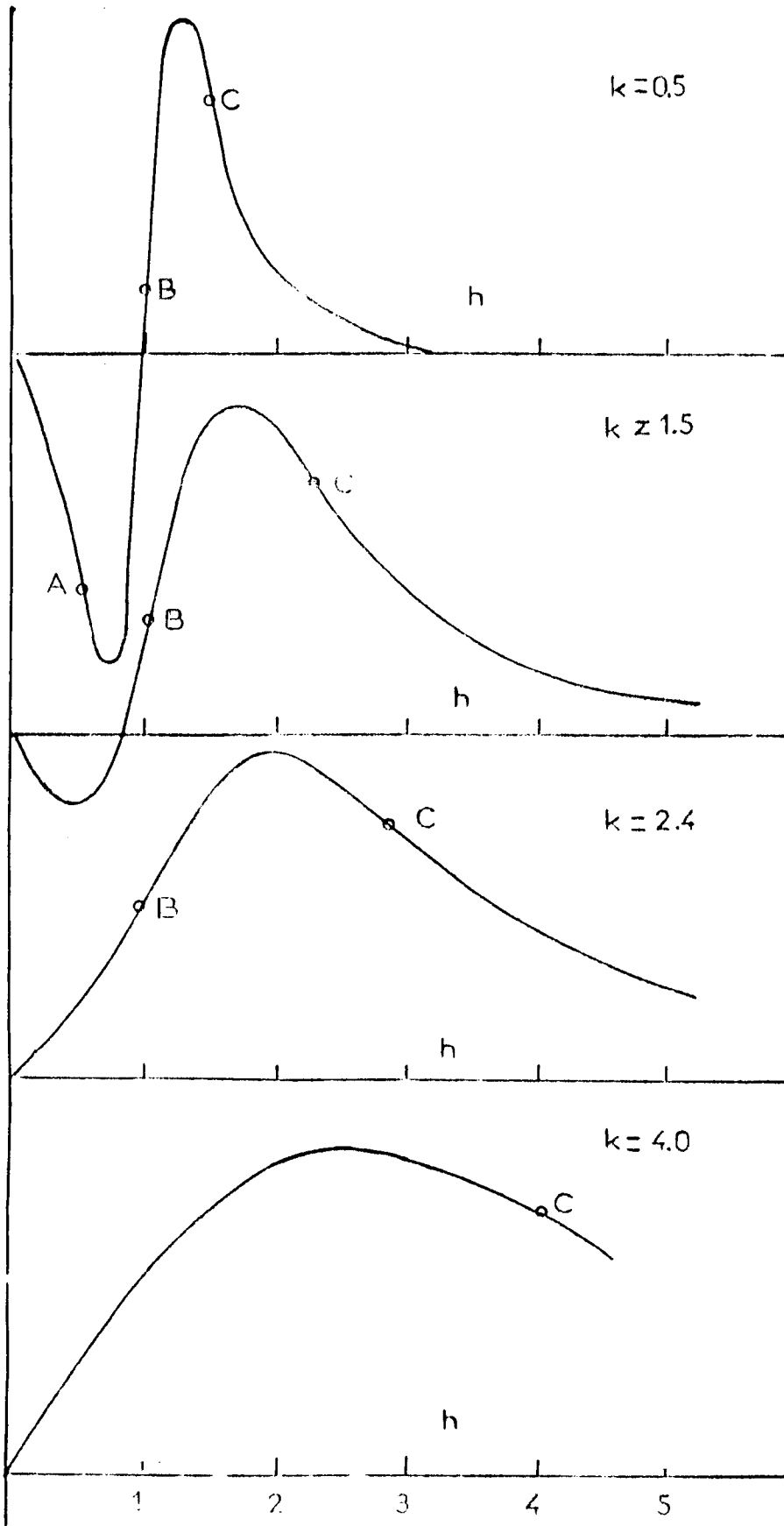


Figura 2

Forma de un espectro de línea ancha para distintos valores del ancho reducido.

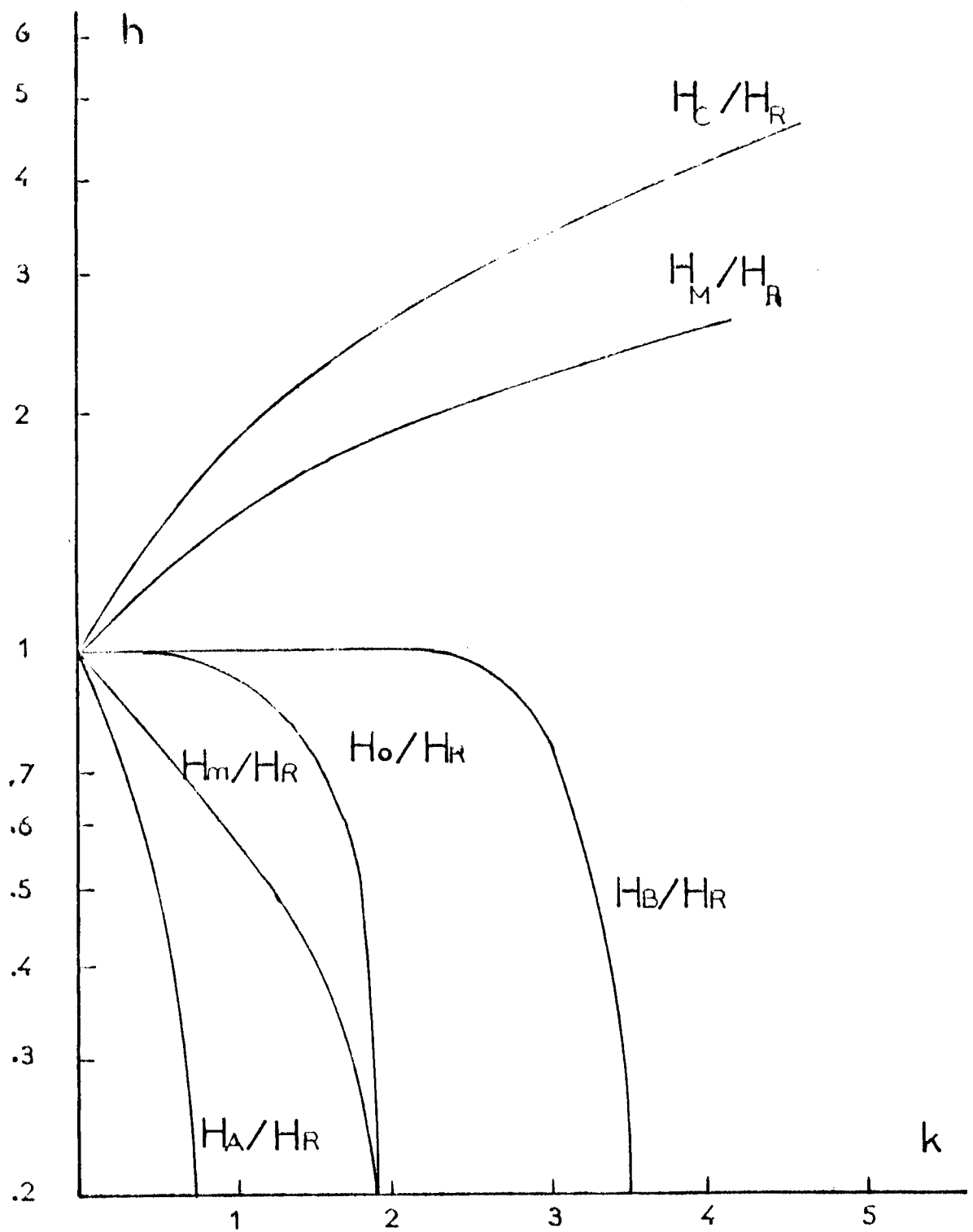


Figura 3

Campos reducidos correspondientes a puntos característicos de un espectro de resonancia magnética en función del ancho reducido.

Tabla 1

Coefficientes a y b de ecuación 5.

| $Z/Y_M$ | $b(Y/Y_M)$ |       |       |       | $a(Y/Y_M)$ |      |      |      |
|---------|------------|-------|-------|-------|------------|------|------|------|
|         | $k < 1$    | I     | II    | III   | $k < 1$    | I    | II   | III  |
| .85     | 1          | 1.015 | 1.114 | 1.203 | .775       | .742 | .664 | .616 |
| .80     | 1          | 1.014 | 1.112 | 1.203 | .832       | .809 | .725 | .676 |
| .75     | 1          | 1.013 | 1.110 | 1.204 | .888       | .868 | .784 | .734 |
| .70     | 1          | 1.012 | 1.109 | 1.206 | .945       | .927 | .844 | .793 |

I Range .5 < k < 1.1

II Range 1.1 < k < 1.8

III Range 1.8 < k

A partir de un análisis numérico, establecimos para el caso de líneas anchas una relación lineal entre  $h$  y  $k$  equivalente a (4), resultando:

$$h = b(Y/Y_M) + a(Y/Y_M) L \quad (5)$$

Si se considera la parte de la línea situada a la derecha de  $Y_M$  se encuentra que para un dado valor de  $Y/Y_M$  con solamente 3 pares de valores de  $(a,b)$  se cubren todos los posibles valores de  $k$  con una discrepancia menor a 0.3 %. Esto se muestra en la tabla 1.

Un análisis de la tabla 1 sugiere las siguientes aproximaciones:

.  $b$  es constante para una dada línea

. la pendiente  $\Delta a / \Delta(Y/Y_M) = 1.163$  para todo  $k$

Entonces, tomando 2 puntos  $h_1$  y  $h_2$  de un espectro y usando estas aproximaciones se tiene:

$$h_1 - h_2 = 1.163 L (Y_1 - Y_2) / Y_M \quad (6)$$

que en términos de los campos reales es:

$$H_1 - H_2 = 1.163 \times \Delta H_{pp} \times (Y_1 - Y_2) / Y_M \quad (7)$$

Aquí tenemos una ecuación que relaciona simplemente el ancho de la línea con dos puntos cualquiera de ella, con la única condición que dichos puntos se encuentren a la derecha del máximo ( $H_i > H_p$ ).

Despejando  $\Delta H_{pp}$  se tiene:

$$\Delta H_{pp} = -Y_M / (1.163 \times \Delta Y / \Delta H) \quad (8)$$

con  $\Delta Y / \Delta H = (Y_1 - Y_2) / (H_1 - H_2)$

Para obtener  $\Delta H_{pp}$  es necesario medir la amplitud del máximo  $Y_M$  y la pendiente en un punto tal que  $H > H_M$ . Un punto interesante para realizar esta medición y que está perfectamente encuadrado dentro de la aproximación lineal expresada en (5) es el punto de inflexión C. Este punto se puede ubicar sobre un espectro de primera derivada ya que el análisis numérico muestra que  $Y_C/Y_M \simeq 0.76$  para todo  $k$ .

b)  $H_r$ .

El campo  $H_B$  correspondiente al punto de inflexión B puede ser medido muy bien sobre un espectro de segunda derivada. En la figura 3 se muestra  $H_B/H_r$  como función de  $k$  y se ve que si  $k < 2.5$  ambos campos casi coinciden siendo la discrepancia menor que 2 %. Si  $k > 2.5$  o no puede obtenerse el espectro de segunda derivada se puede obtener  $H_r$  a través de la ecuación 2. Para ello hay que determinar  $k$  y usar una determinación previa de  $\Delta H_{pp}$ .

El valor de  $k$  puede ser evaluado midiendo algunos puntos característicos. El gráfico semilogarítmico de figura 3 facilita esta determinación eliminando la incógnita  $H_r$ . Valores reales de los campos correspondientes a puntos característicos se transfieren de la ordenada logarítmica a un trozo de papel móvil que debe superponerse lo mejor posible sobre las curvas correspondientes. La abscisa correspondiente es el valor de  $k$ .

### 3. Aplicación del método

Para ejemplificar el uso de este método vamos a aplicarlo a las mediciones de DPPII a bajas frecuencias realizada por Garstens et al<sup>(22)</sup>. En la figura 4 reproducimos sus resultados. Elegimos este caso ya que cubre un amplio rango de valores de  $k$  y tiene la ventaja de que tanto el ancho como el  $g$  del DPPII son bien conocidos por mediciones a altas frecuencias.

En la tabla 2 los resultados de nuestro método se comparan con los resultados de ajustes por mínimos cuadrados de la función 1, mostrando un muy buen acuerdo dentro de la precisión que se buscó.

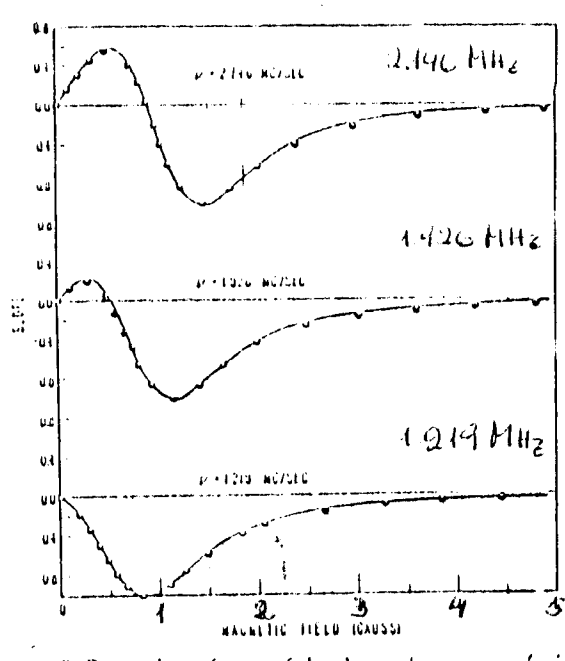


Figura 4

Espectros de DPPH tomados a  $\nu \sim 1\text{MHz}$  por Garstens et al<sup>(22)</sup>.



Tabla 2

Aplicación del método a los espectros de figura 4 y comparación con resultados obtenidos por mínimos cuadrados.

|               | Spectrum at<br>2.746 MHz |                 | Spectrum at<br>1.926 MHz |                 | Spectrum at<br>1.219 MHz |                 |
|---------------|--------------------------|-----------------|--------------------------|-----------------|--------------------------|-----------------|
|               | $\Delta H_{pp}$          | $H_R$           | $\Delta H_{pp}$          | $H_R$           | $\Delta H_{pp}$          | $H_R$           |
| Least squares |                          |                 |                          |                 |                          |                 |
| Method        | $1.04 \pm 0.01$          | $.994 \pm .005$ | $.98 \pm .01$            | $.687 \pm .004$ | $1.00 \pm .02$           | $.432 \pm .005$ |
| This Method   | 1.02                     | 1.00            | 1.03                     | .70             | 1.01                     | .42             |

## Apéndice B.

### Evaluación de la susceptibilidad estática y de la magnetización de subred en $\text{KNiF}_3$ .

#### 1. Evaluación de $\chi_{//}$ y $\chi_{\perp}$ .

La susceptibilidad magnética  $\chi$  de  $\text{KNiF}_3$  fué medida por Hirakawa et al<sup>(42)</sup> en una muestra policristalina en un extenso rango de temperaturas. Del ajuste de estos datos a un modelo teórico propuesto por Lines<sup>(23)</sup> se obtiene una componente independiente de T para  $\chi$  :  $\chi_{vv} = 9.57 \times 10^{-6}$ . Como  $\text{KNiF}_3$  es un compuesto cúbico la relación entre la susceptibilidad medida en una muestra policristalina ( $\chi_p$ ) y  $\chi_{//}$ ,  $\chi_{\perp}$  es:

$$\chi_p = \frac{1}{3}\chi_{\perp} + \frac{2}{3}\chi_{//} + \chi_{vv} \quad (1)$$

De acuerdo a la teoría termodinámica de campo molecular<sup>(1)</sup>  $\chi_{\perp}$  es constante con T y  $\chi_{//}$  depende fuertemente de T y coincide con  $\chi_{\perp}$  en  $T_N$ . Entonces de (1):

$$\chi_p(T_N) = \chi_{\perp} + \chi_{vv} \quad (2)$$

De los datos de ref(42) obtenemos  $\chi_{\perp} = 4.21 \times 10^{-5}$ . Poniendo este valor en (1) tenemos que para  $T < T_N$  es:

$$\frac{\chi_{//}}{\chi_{\perp}} = \frac{3}{2} \frac{\chi_p - \chi_{vv}}{\chi_{\perp}} - \frac{1}{2} \quad (3)$$

## 2. Evaluación de la magnetización espontánea de subred.

A campo  $H = 0$  las dos subredes ferromagnéticas con las que se describe a  $\text{KNiF}_3$  tendrán magnetizaciones de igual magnitud  $M_0$  conocida como magnetización espontánea. Esta magnetización de subred no ha sido medida en  $\text{KNiF}_3$ . Dentro de la teoría termodinámica de campo molecular es posible evaluar  $M_0$  a partir de  $\chi_{//}^{(1)}$  de la siguiente manera:

La magnetización de subred está dada por la función de Brillouin  $B_S$

$$M_{0i} = N g \mu_B S B_S(x_i) ; i=1,2 \quad (4)$$

Con:

$$x_i = (\vec{H}_{ie} + \vec{H}) S g \mu_B / k_B T$$

$$\vec{H}_{ie} = - \lambda \vec{M}_j - \Gamma \vec{M}_i$$

donde consideramos interacciones hasta 2os vecinos.

Para el caso en que se aplica  $\vec{H}$  paralelo al eje antiferromagnético, desarrollando  $B_S(x_i)$  en potencias de  $H$  y reteniendo solamente la parte lineal, puede obtenerse  $\chi_{//}$ .

$$\begin{aligned} \chi_{//} &= \frac{M^+ - M^-}{H} = \\ &= \frac{(N g^2 \mu_B^2 S^2 / k_B T) B'_S(x_0)}{1 + (\lambda + \Gamma) N g^2 \mu_B^2 S^2 B'_S(x) / 2 k_B T} \end{aligned} \quad (5)$$

donde:  $B'_S(x)$  es la derivada de  $B_S(x)$ ,  $N = 7.75 \cdot 10^{21}$  es el número de spins por  $\text{cm}^3$  de cada subred y  $(\lambda + \Gamma)$  se puede calcular a partir de un valor específico de  $\chi_{//}$ . Nosotros tomamos  $\chi_{//}(T_N)$ .

$M_0(T)$  así calculada se muestra en la figura 1.

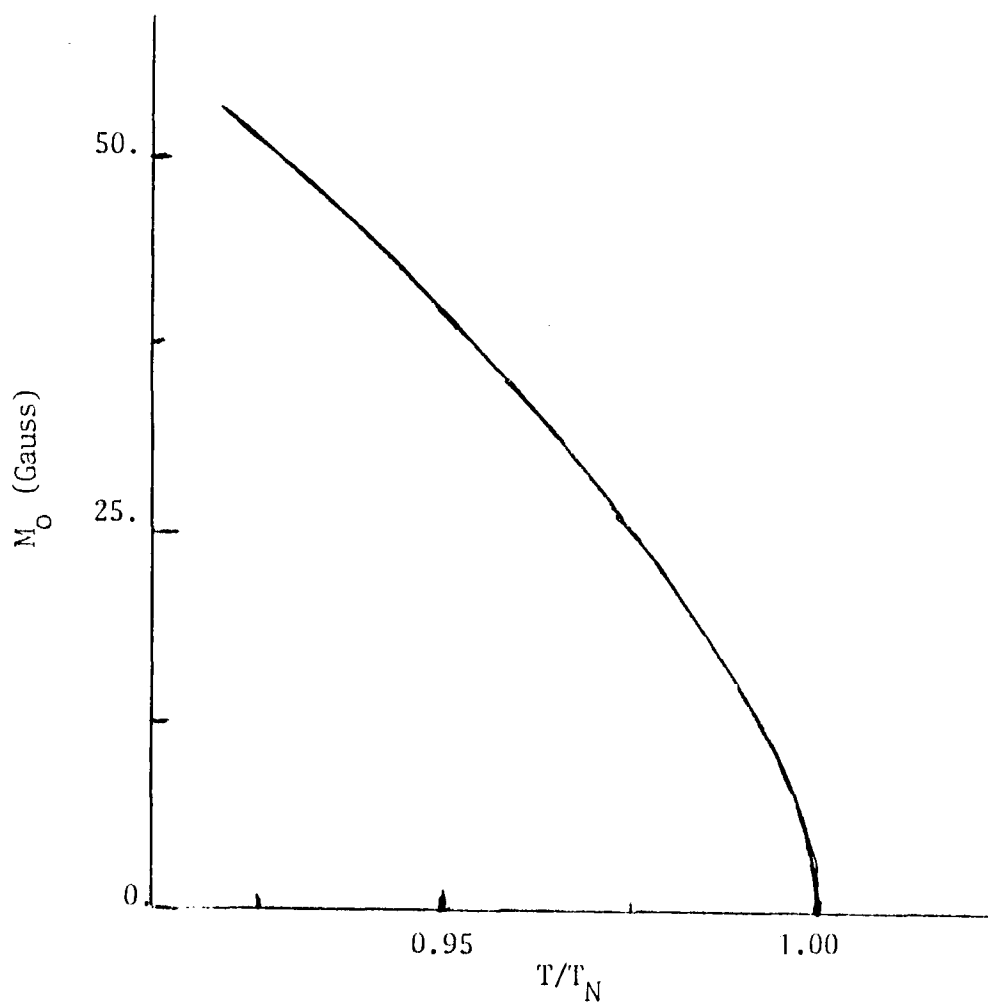


Figura 1

$M_0$  en función de  $T$  evaluada a partir de los datos de  $\chi_{//}$  obtenidos de referencia (42). Se grafica el rango de temperaturas de nuestro experimento.

### 3. Magnetización de subred en presencia de campo magnético.

Analizaremos el caso en que  $\vec{H}$  se aplica según una dirección cualquiera del espacio pero su magnitud es mucho menor que los campos críticos del sistema; por lo tanto consideraremos solamente dependencias lineales en  $H$  (56).

$\chi_{\parallel}$  es la respuesta del sistema a  $H$  aplicado paralelo a  $\vec{\ell}$ ,  $\chi_{\perp}$  la respuesta a  $H$  aplicado perpendicular a  $\vec{\ell}$ . Al aplicarse  $H$  según una dirección cualquiera del espacio (figura 2)  $M_1, M_2$  cambiarán su magnitud de modo que:

$$M_{1\parallel} = M_0 + \frac{\chi_{\parallel} H}{2} \cos \beta \quad M_{1\perp} = \frac{\chi_{\perp} H}{2} \sin \beta \quad (7)$$

$$M_{2\parallel} = -M_0 + \frac{\chi_{\parallel} H}{2} \cos \beta \quad M_{2\perp} = \frac{\chi_{\perp} H}{2} \sin \beta$$

por lo que la magnetización total del sistema en las direcciones paralela y perpendicular a  $\vec{\ell}$  es:

$$M_{\parallel} = \chi_{\parallel} H \cos \beta \quad (8)$$

$$M_{\perp} = \chi_{\perp} H \sin \beta$$

para el ángulo  $\theta$  se tiene que:

$$\tan \theta_1 = \frac{\chi_{\perp} H \sin \beta}{2 M_0 \left( 1 + \frac{\chi_{\parallel} H}{2 M_0} \cos \beta \right)} \quad (9)$$

$$\tan \theta_2 = - \frac{\chi_{\perp} H \sin \beta}{2 M_0 \left( 1 - \frac{\chi_{\parallel} H}{2 M_0} \cos \beta \right)}$$

la diferencia entre  $t_1$  y  $t_2$  es muy pequeña por lo que en general tomaremos  $t_1 = t_2 = t$ ,  $\sin t = t$  y  $\cos t = 1$ . En esta aproximación las expresiones alternativas a (7) son:

$$|M_1| = M_0 + \frac{\chi_{\perp} H}{2} \cos \beta \quad (10)$$

$$|M_2| = M_0 - \frac{\chi_{\perp} H}{2} \cos \beta$$

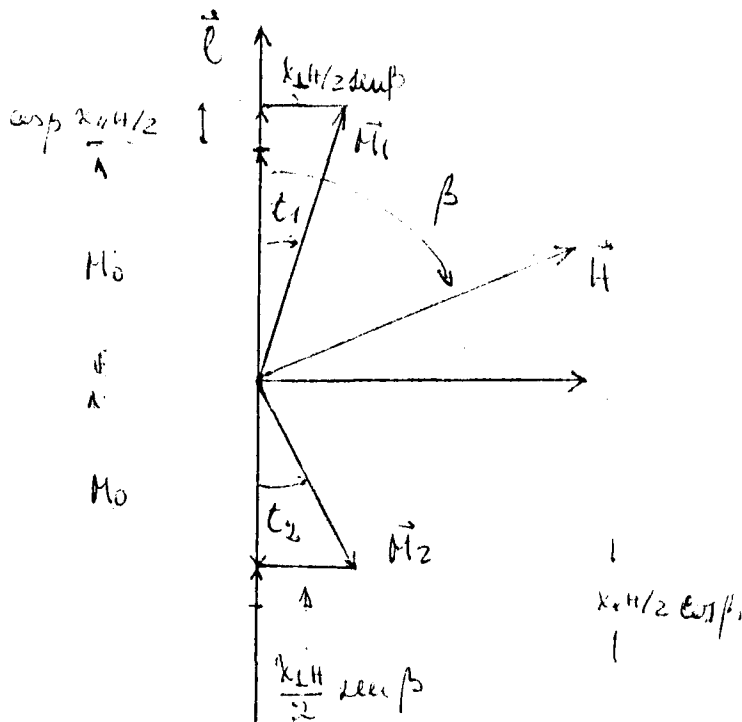


Figura 2

## Apéndice C .

### Cálculo del torque de anisotropía.

La energía de anisotropía es mínima si  $\vec{M}_1$  y  $\vec{M}_2$  son ambas paralelas al eje de fácil magnetización. Si  $\vec{M}_1$  y  $\vec{M}_2$  se desvían de esta dirección aparecerá un torque originado en la energía de anisotropía:

$$\zeta_a = - \frac{\partial F_a}{\partial \varphi} \quad (1)$$

$\zeta_a$  se puede desarrollar en serie de Taylor alrededor de la nueva dirección de equilibrio a un ángulo  $\varphi_0$  del eje de fácil magnetización:

$$\zeta_a \approx - \left. \frac{\partial F_a}{\partial \varphi} \right|_{\varphi_0} - \left. \frac{\partial^2 F_a}{\partial \varphi^2} \right|_{\varphi_0} \delta \varphi - \dots \quad (2)$$

El primer término de (2) es el torque de orden 0 que se cancela con el torque ejercido por el campo externo.

En el experimento de resonancia magnética se consideran pequeñas oscilaciones de  $\vec{M}_1$  y  $\vec{M}_2$  respecto de su posición de equilibrio. Entonces  $\delta \varphi$  es pequeño y  $\zeta_a$  puede ser expresado por los dos primeros términos de (2) y por lo tanto el efecto de la energía de anisotropía en las frecuencias propias del sistema se expresa a través de su derivada segunda.

La energía de anisotropía de un compuesto cúbico es:

$$F_a = \frac{k}{2} \sum_{i=1}^2 \left( \alpha_{xi}^2 \alpha_{yi}^2 + \alpha_{xi}^2 \alpha_{zi}^2 + \alpha_{yi}^2 \alpha_{zi}^2 \right) \quad (3)$$

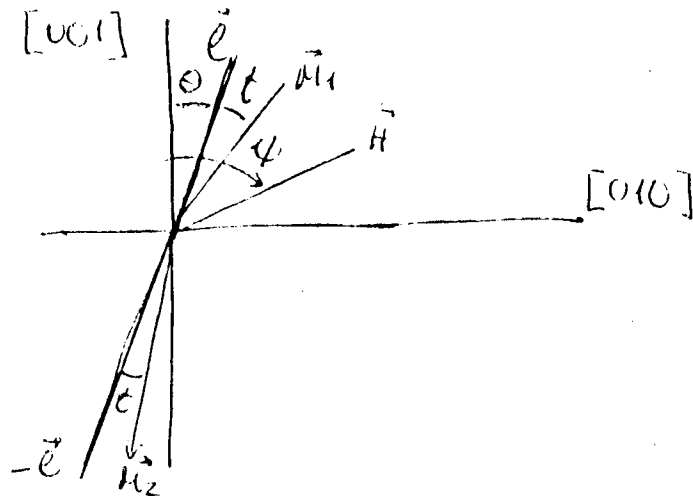
donde  $\alpha_{xi}, \alpha_{yi}, \alpha_{zi}$  son los cosenos directores de  $M_i$  respecto de las direcciones cúbicas  $\langle 100 \rangle$ .

Como los ejes de fácil magnetización de  $\text{KNiF}_3$  coinciden con las direcciones  $\langle 100 \rangle$  resulta  $k > 0$ .

Dado que  $\alpha_x^2 + \alpha_y^2 + \alpha_z^2 = 1$  puede escribirse  $F_a$  en función de dos ángulos solamente y la expresión de  $\vec{e}_a$  para cada una de las subredes resulta:

$$\vec{e}_a = \left( \frac{\partial F_a}{\partial \alpha_y} \alpha_z - \frac{\partial F_a}{\partial \alpha_z} \alpha_y \right) \vec{e}_x + \frac{\partial F_a}{\partial \alpha_z} \alpha_x \vec{e}_y + \frac{\partial F_a}{\partial \alpha_y} \alpha_x \vec{e}_z \quad (4)$$

Consideraremos el caso en que H se aplica en un plano  $\{100\}$ .



Considerando las dos ternas auxiliares  $(x', y', z')$  con  $\vec{z}' \parallel \vec{M}_1$  y  $(x'', y'', z'')$  con  $\vec{z}'' \parallel \vec{M}_2$  y la aproximación de pequeñas oscilaciones los cosenos directores pueden escribirse así:

$$\begin{aligned} \alpha_{x1} &= (M_{x1}/M_1) \\ \alpha_{y1} &= (M_{y1}/M_1) \cos(\theta + \epsilon) + \sin(\theta + \epsilon) \\ \alpha_{z1} &= -(M_{y1}/M_1) \sin(\theta + \epsilon) + \cos(\theta + \epsilon) \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \alpha_{x2} &= (M_{x2}/M_2) \\ \alpha_{y2} &= (M_{y2}/M_2) \cos(\theta - \epsilon) - \sin(\theta - \epsilon) \\ \alpha_{z2} &= -(M_{y2}/M_2) \sin(\theta - \epsilon) - \cos(\theta - \epsilon) \end{aligned}$$

Lo que lleva a las siguientes expresiones para las derivadas que aparecen en(4)



a) Para la subred 1

$$\begin{aligned}\frac{\partial F_a}{\partial x_y} &= K \sin^2(\theta+t) \left[ -\sin(\theta+t) - 3 \frac{M_{xy}'}{M_1} \cos(\theta+t) \right] \\ \frac{\partial F_a}{\partial x_z} &= K \cos^2(\theta+t) \left[ -\cos(\theta+t) + 3 \frac{M_{yz}'}{M_1} \sin(\theta+t) \right]\end{aligned}\quad (6)$$

b) Para la subred 2

$$\begin{aligned}\frac{\partial F_a}{\partial x_y} &= K \sin^2(\theta-t) \left[ \sin(\theta-t) - 3 \frac{M_{xy}''}{M_2} \cos(\theta-t) \right] \\ \frac{\partial F_a}{\partial x_z} &= K \cos^2(\theta-t) \left[ \cos(\theta-t) + 3 \frac{M_{yz}''}{M_2} \sin(\theta-t) \right]\end{aligned}\quad (7)$$

Poniendo (7) y (6) en (4) resulta:

Para la subred 1

$$\begin{aligned}\vec{F}_a(1) &= \left( K/4 \sin^4(\theta+t) + K/M_1 \cos^4(\theta+t) M_{yz}' \right) \vec{e}_x \\ &- \frac{K}{M_1} \cos^3(\theta+t) M_{xz}' \vec{e}_y \\ &- \frac{K}{M_1} \sin^3(\theta+t) M_{xy}' \vec{e}_z\end{aligned}\quad (8)$$

Para la subred 2

$$\begin{aligned}\vec{F}_a(2) &= \left( K/4 \sin^4(\theta-t) - K/M_2 \cos^4(\theta-t) M_{yz}'' \right) \vec{e}_x \\ &+ \frac{K}{M_2} \cos^3(\theta-t) M_{xz}'' \vec{e}_y \\ &+ \frac{K}{M_2} \sin^3(\theta-t) M_{xy}'' \vec{e}_z\end{aligned}\quad (9)$$

## Referencias

1. S.V.Vonsovskii (1974) "Magnetism" Volumen II. John Wiley & Sons (Jerusalem-London).
2. J.Nouet, A.Zarembowitch, R.V.Pisarev, J.Ferré, M.Lecomte (1972) Appl Phys Lett 21, 161.
3. V.Scatturin, L.Corliss, N.Elliott, J.Hastings (1961) Acta Cryst 14, 19.
4. L.J.De Jongh, A.R.Miedema (1974) Adv Phys 23, 1.
5. Y.Yamaguchi, N.Sakamoto (1969) J Phys Soc Japan 27, 1444.
6. M.Safa, D.Midgley, B.K.Tanner (1975) Phys Stat Sol (a) 28, K89.
7. M.Safa, B.K.Tanner (1978) Phil Mag 37, 739.
8. D.G.Money, D.M.Paige, W.D.Corner, B.K.Tanner (1980) J Mag Mag Mat 15-18, 603.
9. F.Ganot, C.Dugautier, P.Moch, J.Nouet (1982) J Phys C: Solid State Phys 15, 801.
10. M.P.Petrov, S.A.Kizhaev (1970) Soviet Phys Solid State 11, 1968.
11. S.Curatella, M.T.Causa, A.Misetich (1976) J Mag Mag Mat 1, 317.
12. H.Guggenheim (1960) J Phys Chem 64, 938.
13. M.T.Causa, S.Curatella, A.Misetich (1974) Comunicaciones Asociación Física Argentina 1, 93.
14. Ch.P.Poole, jr (1967) "Electron Spin Resonance. A Comprehensive treatise on experimental techniques" Interscience Publishes (John Wiley & Sons).

15. H.Salva (1980) Tesis, Instituto Balseiro.
16. O.G.Johnson, L.L.Williams. Subrutina DZXPOW, IBM.
17. F.Kropff Moreno. Subrutina MINCU3. División Neutrones y Reactores Centro Atómico Bariloche.
18. M.T.Causa, H.Salva, M.Tovar (1976) Comunicaciones Asociación Física Argentina 1, 307.
19. R.S.Alger (1968) "Electron Paramagnetic Resonance: techniques and applications" John Wiley & Sons (New York).
20. M.A.Garstens (1954) Phys Rev 93, 1228.
21. R.K.Wangsness (1955) Phys Rev 98, 927.
22. M.A.Garstens, L.S.Singer, A.H.Ryan (1954) Phys Rev 96, 53.
23. M.E.Lines (1967) Phys Rev 164, 736.
24. K.Knox, R.G.Shulman, S.Sugano (1963) Phys Rev 130, 512.
25. J.Owen, J.H.M.Thornley (1966) Rep Prog Phys 29, 675.
26. B.R.Cooper, F.Keffner (1962) Phys Rev 125, 896.
27. J.Kanamori (1963) en "Magnetism" editado por G.T.Rado y H.Suhl, Volumen I, Capítulo 4.
28. R.M.White "Quantum Theory of Magnetism" (1970) Mc Graw Hill Book Company.
29. F.Kambe, T.Usui (1952) Prog Theor Phys 8, 302.
30. G.E.Pake, T.L.Estle (1973) "The physical principles of Electron Paramagnetic Resonance" W.A.Benjamin Inc.

31. J.E.Gulley, D.Horne, D.J.Scalapino, B.G.Silbernagel (1970) Phys Rev B 1, 1020.
32. D.L.Huber (1972) Phys Rev B 6, 3180.
33. D.L.Huber (1971) J Phys Chem Solids 32, 2145.
34. R.Kubo, K.Tanita (1954) J Phys Soc Japan 9, 888.
35. D.L.Huber, M.S.Seehra (1975) J Phys Chem Solids 36, 723.
36. N. Bloembergen, S.Wang (1954) Phys Rev 93, 72.
37. R.B.Griffiths (1961) Phys Rev 124, 1023.
38. P.M.Richards (1965) Phys Rev 137, A 1327.
39. D.L.Huber (1971) Phys Rev B 3, 836.
40. T.P.Hall, W.Hayes, R.W.Stevenson, J.Wilkens (1963) J Chem Phys 38, 1977.
41. R.K. Jeck, J.J.Krebs (1972) Phys Rev B 5, 1677.
42. K.Hirakawa, K.Hirakawa, T.Hashimoto (1960) J Phys Soc Japan 15, 2063.
43. R.P.Gupta, M.S.Seehra (1970) Phys Letters 33A, 347.
44. D.L.Huber (1971) Phys Letters 37A, 283.
45. J.Owen, E.A.Harris (1972) "Electron Paramagnetic Resonance" editado por S.Geschwind, capítulo VI. Plenum Press (New York-London).
46. A.F.Lozenko, S.M.Rybachenko (1970) Soviet Physics Solid State 12, 624.

47. M.S.Seehra (1971) J Appl Phys 42, 1290.
48. C.C.Becerra, Y.Shapira, N.F.Oliveira jr (1978) Phys Rev B 18, 5060.
49. P.H.Cole, W.J.Ince (1966) Phys Rev 150, 377.
50. K.Hirakawa, T.Hashimoto, K.Hirakawa (1961) J Phys Soc Japan 16, 1934.
51. L.Neel (1954) Proc Kyoto Conf Theor Phys (Science Council Japan) p 701.
52. R.H.Petit, J.Ferré, J.Nouet (1975) J de Physique 36, 431.
53. B.K.Tanner (1979) Contmp Phys 20, 187.
54. M.Safa, B.K.Tanner (1977) Physica 86-88B, 1347.
55. B.K.Tanner, M.Safa, D.Midgley, J.Bordas (1976) J Mag Mag Mat 1, 337.
56. K.Yosida (1952) Prog Theor Phys 7, 425.
57. F.Keffer (1966) Handbuch der Physics 13/2, 1 (Neel theory of antiferromagnetism, p 98).
58. H.B.Callen (1958) J Phys Chem Solids 4, 256.
59. B.Lax, K.J.Button (1962) "Microwave ferrites and ferrimagnetics" Mc Graw Hill Book Company Inc.
60. G.S.Holler, J.J.Stickler, J.B.Thaxter (1961) J Appl Phys 32, 3075.
61. A.M.Portis, D.Teaney (1959) Phys Rev 116, 838.
62. R.C.Ollmann, M.Tinkham (1961) Phys Rev 123, 425.
63. R.K.Wangness (1958) Phys Rev 111, 813.

64. R.V.Pisarev, J.Ferré, J.Duran, J.Badoz (1972) Solid State Comm 11, 913.
65. S.I.Reinman, K.P.Mitrovanov (1975) Soviet Physics Solid State 16, 2431.
66. K.P.Sinha, N.Kumar (1980) "Interactions in magnetically ordered solids" Oxford University Press, Capítulo 9 y 10.
67. R.P.Gupta, M.S.Seehra, M. E.Vehse (1972) Phys Rev B 5, 92.
68. E.S.Dayhoff (1957) Phys Rev 107, 84.
69. S.Foner (1963) "Antiferromagnetic and Ferrimagnetic Resonance " en "Magnetism" editado por G.T.Rado y H. Suhl, Volumen I, Capítulo 9.
70. D.T.Teaney, M.Freiser, R.W.H.Stevenson (1962) Phys Rev Letters 9, 212.
71. M.J.Freiser, P.E.Seiden, D.T.Teaney (1963) Phys Rev Letters 10, 7
72. J.J.Pearson (1961) Phys Rev 121, 695.
73. W.J.Ince, A.Platzker (1968) Phys Rev 175, 650.
74. Y.Shapira. N.F.Oliveira jr (1978) J Appl Phys 49, 1374.
75. M.Engelsberg (1979) Phys Rev B 19, 5942.
76. Y.Shapira (1981) J Appl Phys 52, 1926.

Colaboradores



Este tema de investigación me fué sugerido, hace ya algún tiempo, por Antonio Missetich quién me facilitó la muestra monocristalina utilizada en las mediciones. Susana Curatella y Antonio Missetich prepararon la muestra policristalina y colaboraron también en mediciones preliminares de la fase paramagnética.

Todas las mediciones fueron realizadas en el laboratorio de Resonancias Magnéticas del Centro Atómico Bariloche. Tanto el jefe del Laboratorio, Carlos Fainstein, como todo el personal del mismo brindaron el mayor apoyo a este trabajo.

Mario Passeggi colaboró fundamentalmente en el análisis de la dependencia del ancho de línea con la temperatura proponiendo algunos de los mecanismos estudiados.

Horacio Salva y Manuel Tovar participaron en el diseño del equipo utilizado para cambiar controladamente la temperatura de la muestra. El cuerpo principal del equipo fué fabricado en la tornaría del Centro Atómico mientras que en el taller de vidrios se realizaron distintas cápsulas de cuarzo y varios prototipos utilizados en experimentos de prueba.

También en la Sección Electromecánica fué preparado el material gráfico presentado en este trabajo.

En general, Mario Passeggi, Carlos Fainstein, Horacio Salva, Carlos Eduardo Soliverez y Manuel Tovar aportaron sus conocimientos y su experiencia a este trabajo discutiendo conmigo diversos aspectos del mismo.

A todos, mi agradecimiento.

*María Teresa Casar*

Bariloche, marzo de 1983.

