MEIRE DA SILVA DROICHI

PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DO $\text{Rb}_2\text{MnBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

André Sadun S
Frank P. Missell
Gilberto Kuchta

Dissertação de Mestrado apresen
tada ao Instituto de Física da
Universidade de São Paulo.

SBI-IFUSP

SÃO PAULO

1983

Aos
meus pais,

AGRADECIMENTOS

Queremos agradecer a todos que, de alguma forma colaboraram para que este trabalho pudesse ser realizado, e em particular:

Ao Prof. Dr. Armando Paduan Filho pela proposta do trabalho e pela orientação dada durante a sua realização. Aos colegas Evaristo Nunes Filho e Said Salem Sugui Jr. pela inestimável ajuda durante a tomada de dados. Ao colega Rui Fernandes de Oliveira pelo incentivo e pela assistência prestada durante a realização das experiências. Ao pessoal técnico das seções de criogenia e construção de reostatos pela assistência prestada durante a realização das experiências. Ao colega Luís Augusto da Silva Reis pelo trabalho de revisão. À Izabel Terue Yokomizo pelo esmero na parte datilográfica deste trabalho. Ao apoio financeiro pessoal oferecidos pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq e pela Coordenadoria de Aperfeiçoamento Profissional do Ensino Superior - CAPES. Ao apoio financeiro oferecido pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP e pela Financiadora de Estudos e Projetos - FINEP, que destinaram recursos para a instrumentação de nosso laboratório.

ABSTRACT

Magnetic susceptibilities have been measured between 1,5 and 50 K along the principal magnetic axes. Antiferromagnetic ordering was observed below the Neel temperature T_N .

Zero field magnetic susceptibilities parallel and perpendicular to the easy axis, yielding the exchange parameter (J) and the crystal field parameter (D). These values are compared with results obtained by other experimental method.

RESUMO

Neste trabalho estudamos experimentalmente, as propriedades magnéticas do composto $\text{Rb}_2\text{MnBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em baixas temperaturas. Determinamos a susceptibilidade magnética a campo zero em temperaturas de 1,5 K a 50 K. As medidas foram feitas em uma amostra monocristalina, orientada em várias direções em relação ao eixo de alinhamento magnético. Foi possível determinar as direções principais magnéticas do cristal e a temperatura de Néel (T_N) onde ocorre um ordenamento antiferromagnético.

Medidas da susceptibilidade magnética paralela e perpendicular ao eixo de fácil magnetização permitiram a determinação dos parâmetros de "exchange" (J) e do campo cristalino (D). Estes valores foram comparados com resultados obtidos por outros métodos experimentais.

ÍNDICE

	página
INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO I - REVISÃO DA TEORIA	
1. Apresentação.....	3
2. O Diagrama de Fase.....	5
3. Hamiltoniano de Spins.....	7
CAPÍTULO II - DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO	
1. Introdução.....	11
2. O Criostato.....	12
3. O Aquecedor.....	13
4. Os Termômetros.....	15
5. A Ponte de Indutância.....	16
6. Campos Magnéticos.....	16
7. O Porta Amostra.....	16
8. Bombas de Vácuo.....	19
CAPÍTULO III - RESULTADOS EXPERIMENTAIS	
1. Introdução.....	21
2. Calibração dos Termômetros	
2.i. Resistência de Carvão.....	21
2.ii. Resistência de Platina.....	23
3. Calibração da Ponte de Indutância.....	24
4. A Amostra.....	26
5. A experiência.....	29

6. Resultados

6.i. Introdução.....	31
6.ii. As Medidas de Susceptibilidade Magnética....	32

CAPÍTULO IV - ANÁLISE DOS RESULTADOS

1. Introdução.....	39
2. Parâmetros do Hamiltoniano.....	39
3. Os Campos Magnéticos de "Exchange" e Anisotropia	
3.i. O Campo de Anisotropia.....	45
3.ii. O Campo de "Exchange".....	46
CONCLUSÃO.....	48

INTRODUÇÃO

O estudo experimental de propriedades magnéticas da matéria em baixas temperaturas é de grande interesse, uma vez que nos possibilita obter informações sobre o comportamento microscópico do íon magnético presente na matéria, através de medidas relativamente simples. As medidas usuais, neste caso, são as de calor específico, magnetização, ressonância magnética nuclear e de susceptibilidade magnética.

O Laboratório de Estado Sólido do IFUSP, onde desenvolvemos nosso trabalho, possui uma infra-estrutura que viabiliza a montagem de experimentos voltados para determinação de susceptibilidade magnética com relativa facilidade.

Com o objetivo de tomar contacto com as técnicas envolvidas em medidas magnéticas e iniciar trabalhos com o Grupo de Magnetismo do IFUSP, iniciamos um estudo no composto $\text{Rb}_2\text{MnRb}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Este material foi estudado em outros trabalhos onde empregaram-se técnicas de medidas de Ressonância Nuclear e de magnetização em campo pulsado. Estes resultados indicaram a existência de uma temperatura de Néel em $T_N = 3,3 \text{ K}$.

As medidas de Ressonância Nuclear e de Magnetização permitiram a construção dos diagramas magnéticos de fase. Os diagramas obtidos com as duas técnicas diferentes conduziram a resultados diversos. Com o objetivo de compatibiliz

zar os resultados divergentes, propusemo-nos a estudar o Diagrama Magnético de Fase por uma terceira técnica, ou seja, por medidas de susceptibilidade magnética.

Nosso trabalho faz parte do plano de pesquisa de um dos grupos de Magnetismo do Laboratório de Estado Sólido; nele apresentamos resultados de medidas de susceptibilidade de a campo zero, que é uma parte de projeto global do Grupo.

Para interpretar os resultados usamos o modelo da Teoria de Campo Molecular e deduzimos os parâmetros, g , J (ou H_E) e D (ou H_{An}).

Apresentamos no capítulo I uma breve discussão teórica sobre as principais propriedades dos antiferromagnetos, como o comportamento de sua susceptibilidade magnética, e o diagrama de fase magnético. Estabelecemos, também, o Hamiltoniano de Spin para o tratamento dessa classe de materiais.

No capítulo II fizemos a descrição de nosso aparato experimental. No capítulo III apresentamos os resultados e o processo empregado para obtenção dos mesmos.

A análise dos resultados, bem como a dedução de alguns parâmetros que determinamos, foram enfocados no capítulo IV. Subsequentemente, traçamos algumas conclusões sobre o trabalho que desenvolvemos.

CAPÍTULO I

REVISÃO DA TEORIA

1. APRESENTAÇÃO

Um material antiferromagnético se caracteriza por possuir um arranjo de spins que favorece uma orientação antiparalela entre os spins vizinhos. Para explicar as propriedades das substâncias antiferromagnéticas, lança-se mão de um modelo que considera o cristal contendo dois tipos distintos de átomos que designamos A e B, distribuídos sobre duas subredes interpenetradas, de modo que os átomos A interagem com os átomos B, levando a uma orientação em que os spins se alinham antiparalelamente.

Em baixas temperaturas esta interação é predominante; conseqüentemente, a magnetização resultante será pequena. Na medida em que a temperatura aumenta, a eficiência dessa interação torna-se menos pronunciada e a susceptibilidade magnética aumenta. Chega-se, no entanto, a uma determinada temperatura crítica, conhecida como temperatura de Néel (T_N), a partir da qual a energia térmica passa a ser maior que a energia de interação magnética entre os spins. Em tais condições, o material torna-se paramagnético, apresentando seus

spins aleatoriamente distribuídos, e sua susceptibilidade passa a decrescer com o aumento da temperatura.

A dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura para um material antiferromagnético, abaixo da temperatura crítica de Néel, numa situação de campo magnético externo pequeno, aplicado na direção paralela ao eixo de fácil magnetização do cristal, foi deduzida por Van Vleck⁽¹⁾ como sendo

$$\chi_{||} = \frac{N g^2 \mu_B^2 S^2 B'_S(y)}{kT + \frac{3T_C S B'_S(y)}{(S+1)}} \quad (1)$$

onde $B'_S(y)$ é a derivada da função de Brillouin com respeito a y , e

$$y = \frac{(\alpha - \Gamma) M_S S g \mu_B}{kT} \quad (2)$$

onde M_S é o módulo de M_A ou M_B (as magnetizações nas sub-redes A e B), e as constantes α e Γ representam as interações entre os vizinhos mais próximos e os segundos vizinhos respectivamente.

Quando o campo é aplicado numa direção perpendicular, a susceptibilidade obtida permanece praticamente constante enquanto a temperatura estiver variando de zero até o valor crítico T_N .

Para temperatura acima de T_N o comportamento é paramagnético, e a susceptibilidade em função da temperatura é dada pela lei de Curie-Weiss.

Ilustramos na figura 1 o comportamento da susceptibilidade quando a temperatura varia.

FIGURA 1 - Dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura de um antiferromagneto. $\chi_{\perp}$ representa a susceptibilidade para o campo aplicado numa direção perpendicular ao eixo de fácil magnetização do cristal e $\chi_{//}$ para a direção paralela.

2. O DIAGRAMA DE FASE

Para um antiferromagneto de baixa anisotropia com campo magnético aplicado paralelamente ao eixo de fácil magnetização, se aumentarmos sucessivamente a temperatura e o campo magnético a partir do valor zero, iremos encontrar três fases distintas até que se atinja a temperatura de Néel.

Até o campo magnético atingir um valor crítico (H_{SF}), a ordenação do sistema se apresenta numa fase antiferromagnética, com os spins dispostos antiparalelamente entre si e com direção paralela em relação ao eixo de fácil magnetiza-

ção. Quando o campo magnético atinge o valor crítico H_{SF} , o sistema sofre uma reordenação e os spins tendem a se alinhar perpendicularmente ao eixo fácil, cuja disposição caracteriza a fase "spin-flop". Enquanto o campo magnético aplicado aumenta, a componente da magnetização total na direção do eixo fácil também aumenta, até que o campo chegue a um novo valor crítico H_p , a partir do qual a ordenação magnética é quebrada e o sistema se apresenta em sua fase paramagnética.

A transição entre a região antiferromagnética e a região "spin-flop" é, no modelo de campo molecular, uma transição de primeira ordem, de acordo com o critério de Ehrenfest; ela é acompanhada por uma mudança descontínua na magnetização total⁽²⁾. Conforme a teoria de campo molecular, as transições antiferromagnética-paramagnética e "spin-flop"-paramagnética são de segunda ordem, ou seja, o diferencial do momento magnético é descontínuo.

Esta descrição sobre as transições de fase é ilustrada na figura 2. As três fases coexistem no ponto bicrítico T_b-H_b . A temperatura de transição entre as fases AF e PA, na ausência de campo magnético aplicado, é a temperatura de Néel.

As transições que separam a fase antiferromagnética da fase "spin-flop" dependem da relação entre o campo de "exchange" e o campo de anisotropia, deixando, inclusive, de existir quando a energia anisotrópica se iguala à energia de "exchange", e o sistema passa diretamente da fase AF para fase PA, caracterizando-se por uma transição metamagnética.

FIGURA 2 - Diagrama de fase $H \times T$ para um antiferromagneto de baixa anisotropia, com o campo aplicado na direção coincidente com a do eixo de fácil magnetização.

3. HAMILTONIANO DE SPINS

Podemos descrever sucintamente as propriedades de um íon presente num sistema de spins, através de um Hamiltoniano de Spins. O Hamiltoniano de Spins fornece um meio de colocar, de um modo compacto, o resultado de muitas medidas que podem ser restabelecidas por manipulações convenientes. Por outro lado, ele representa um ponto inicial para uma discussão teórica detalhada do íon em seu ambiente.

O Hamiltoniano de Spins deve conter um termo

que possa representar a interação dos spins com um campo magnético externo, sem considerar qualquer interação entre eles. Este termo é chamado de Hamiltoniano de Zeeman; ele será o responsável pelo comportamento paramagnético dos íons, e é dado, para um íon (i), por

$$H_Z^i = -g \mu_B \vec{H} \cdot \vec{S}_i, \quad (3)$$

onde: g é o fator de desdobramento espectroscópico;

μ_B é o magneton de Born;

$\vec{S}_i$ é o spin do íon em questão; e

$\vec{H}$ representa o campo magnético externo.

No caso de existir um ordenamento magnético no cristal, o Hamiltoniano deve conter um termo que contabilize as interações entre os spins da rede cristalina. Este termo foi primeiramente proposto por Heisenberg e, por isso, leva seu nome. Ele estabelece as interações magnéticas através de uma constante J definida como a integral de troca. Desse modo, temos

$$H_{EX}^i = \frac{1}{2} \sum_j J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j, \quad (4)$$

onde os índices (i) e (j) se referem a diferentes subredes. J_{ij} acopla as componentes dos operadores de spin $\vec{S}_i$ e $\vec{S}_j$ das subredes. J é um parâmetro fenomenológico e, para descrever uma interação do tipo antiferromagnética, deve ser maior que zero.

Podemos considerar J constante como uma aproximação. Em nosso modelo admitimos a existência de duas subredes interpenetrantes com spins de cada uma opostos com rela

ção aos spins da outra. Levamos em conta, também por aproximação, somente interações entre os primeiros vizinhos. Nessas considerações devemos supor que as distâncias entre os spins interagentes são constantes.

Somando todos os spins da subrede (i), o Hamiltoniano de Heisemberg, ou Hamiltoniano de "Exchange", para o cristal, será

$$H_{EX} = \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad . \quad (5)$$

Em alguns casos poderá existir uma interação ferromagnética entre os spins de uma mesma subrede; essa interação deve ser expressa de maneira análoga ao Hamiltoniano de Heisemberg, não obstante com um sinal negativo para o parâmetro J .

Não podemos deixar de considerar o fato de que as propriedades magnéticas de um dado íon são profundamente influenciadas pelos campos elétricos dos íons vizinhos. Esses campos geralmente levam a um fator de quebra de isotropia do sistema. Para levar em conta este comportamento, introduzimos um outro parâmetro fenomenológico (D), que atribui o termo de anisotropia ao Hamiltoniano. Teremos, portanto, o Hamiltoniano de Anisotropia dado por

$$H_{CC} = D \sum_i (S_i^z)^2 \quad , \quad (6)$$

onde (z) é a direção de simetria uniaxial do íon. O termo de anisotropia, além de representar a interação com o campo cristalino, poderá incluir também interação dipolar e interação anisotrópica de "exchange". Este último termo seria dado por

$$H_{\text{EX.ANIS.}} = \frac{1}{2} \sum_{ij} K_{ij} S_i^z S_j^z \quad (7)$$

A anisotropia do fator "g" aparece usando-se a constante $\gamma_\alpha = \mu_B g_\alpha H_\alpha$, onde α se refere às componentes x, y, z.

Considerando todos os termos estabelecidos na discussão acima, podemos escrever o Hamiltoniano completo para o cristal como⁽³⁾

$$H = -g \mu_B \vec{H} \sum_i \vec{S}_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + D \sum_i (S_i^z)^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij} K_{ij} S_i^z S_j^z. \quad (8)$$

CAPÍTULO II

DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO

I. INTRODUÇÃO

O estudo do comportamento magnético de substâncias antiferromagnéticas em nível experimental requer, quase que geralmente, medidas numa faixa de temperatura muito baixa, ou seja, abaixo de 20 K. É nesta faixa de temperatura que a maioria dos compostos antiferromagnéticos apresenta transição de uma fase desordenada para uma fase com ordem magnética.

Para conseguirmos temperaturas tão pequenas usamos em nosso laboratório uma estação criogênica que foi montada com essa finalidade. Através de líquido e gás de He^4 podemos variar a temperatura num intervalo de 1,2 K a 50 K; por bombeamento no líquido para temperatura menor que 4,2 K, ou usando um aquecedor para temperatura maior que 4,2 K.

Chegamos à discussão das propriedades magnéticas através da análise dos dados de susceptibilidade magnética, que foram obtidos usando uma ponte de indutância mútua.

2. O CRIOSTATO

Nosso sistema de criogenia é composto por três "dewars" cilíndricos, instalados de modo que seus eixos de simetria sejam coincidentes. Os dois "dewars" mais externos são constituídos de "pyrex" e o terceiro é de aço inoxidável. O "dewar" externo comporta um banho de nitrogênio (N_2) que permite um resfriamento intermediário entre a temperatura ambiente e as temperaturas mais baixas do hélio líquido. O banho de N_2 envolve um banho de He^4 no "dewar" de vidro interno que será o responsável pela produção de um "ambiente" de baixas temperaturas no "dewar" de aço.

O "dewar" de vidro interno é formado por dois tubos concêntricos, permitindo um isolamento maior entre os dois "dewars". O tubo interno tem um diâmetro útil de 60 mm.

A introdução de He^4 líquido se faz usando um transferidor que é inserido na estação criogênica por uma abertura na parte superior.

O "dewar" de aço inoxidável tem um diâmetro interno de 15,2 mm e sua parte inferior está envolta por uma caneca de mesmo material, com 19,0 mm de diâmetro. Cria-se, portanto, um espaçamento entre os dois últimos "dewars" que permite um novo isolamento entre o "dewar" de vidro e o de aço.

O interior do "dewar" de aço inoxidável forma, propriamente, nosso espaço experimental; é aí que são feitas as medidas e onde colocamos a amostra.

Em contacto térmico com o banho de He^4 , o "dewar" de aço inoxidável pode atingir a temperatura do He^4 líquido, ou seja, 4,2 K. Para alcançarmos temperaturas ainda menores devemos inserir no "dewar" gás de hélio sob pressão,

que irá se liquefazer devido ao contacto térmico com o banho externo. Usando uma bomba de vácuo, podemos abaixar a pressão no líquido, diminuindo, então, a temperatura. Atingimos, deste modo, pouco mais de 1 Kelvin.

Um desenho esquemático dos "dewars" é mostrado na figura 3.

Dentro do "dewar" de aço inoxidável será introduzido um tubo de fenolite que serve de suporte aos fios de ligação, aquecedor, termômetros e, também, ao secundário do sistema de medidas de susceptibilidade magnética.

3. O AQUECEDOR

As temperaturas acima de 4,2 K são conseguidas pelo uso de um aquecedor que é constituído, essencialmente, de um fio de manganina, ao qual aplicamos uma corrente elétrica. Ele é enrolado sobre uma folha de cobre ("coil-foil"), que envolve o tubo de fenolite na sua extremidade inferior. Esta folha tem a finalidade de homogeneizar a temperatura internamente ao tubo, onde será admitida a amostra.

O controle externo do aquecedor pode ser feito manualmente ou automaticamente. No primeiro procedimento devemos fixar um valor de temperatura no termômetro e aumentar a corrente no fio de manganina, até estabilizarmos a ponte de resistência que nos fornece a medida da temperatura. Para fazermos o controle automático, basta ajustarmos na ponte de resistência o valor de resistência correspondente à temperatura que desejamos. A ponte enviará, automaticamente, um sinal de tensão ao aquecedor para que se mantenha a temperatura pré-fixada.

FIGURA 3 - Desenho esquemático dos "dewars" que compõem o sistema de criogenia.

FIGURA 3 - Desenho esquemático dos "dewars" que compõem o sistema de criogenia.

4. OS TERMÔMETROS

As leituras de temperatura são feitas com três resistências que cobrem diferentes intervalos de medida; um resistor de carvão de 273Ω (à 300 K), que pode ser calibrado para medir temperaturas de 4 K a 100 K; uma resistência de platina de 100Ω , que mede acima de 40 K; e finalmente, um resistor de carvão de 10Ω para o intervalo de 0,3 K a 6 K.

Esses termômetros foram instalados na extremidade inferior, dentro do tubo de fenolite e, através da fiação que corre no interior deste tubo, são conectados a uma flange externa (figura 4). Uma ligação entre a flange e os bornes instalados como painel na estação, permite-nos passar de um termômetro a outro por um controle externo. Os termômetros, por sua vez estão ligados à ponte de resistência (AC 3), que irá determinar a temperatura.

FIGURA 4 - Flange para ligação dos termômetros e aquecedor.

O equilíbrio da ponte é obtido, para uma determinada resistência, quando o visor do "lock-in" 2 estiver estabilizado no zero. O valor da resistência pode ser convertido em graus kelvin através de gráficos de calibração, obtidos por experiências que descreveremos posteriormente.

5. A PONTE DE INDUTÂNCIA

O sistema de medidas da susceptibilidade magnética constitui-se de um arranjo mais complexo. Ele se baseia no método de indutância mútua, onde uma ponte de indutância é desequilibrada ao ser introduzido um material com propriedades magnéticas na região de seu fluxo magnético.

A montagem da ponte é composta, essencialmente, de três bobinas; a primeira, com, aproximadamente, 1000 espiras, que forma o primário do sistema, encontra-se no "dewar" de vidro interno, mergulhada no banho de He⁴. Foi enrolada de maneira a produzir um campo de prova na direção vertical. As outras duas que compõem o sistema, com 1000 espiras cada, formam o secundário e estão instaladas na extremidade inferior do tubo de fenolite, centradas no primário. Estas últimas foram enroladas em sentido oposto uma a outra, com a finalidade de criar uma indutância nula na ausência da amostra.

A alimentação do circuito é feita por um "lock-in" (1) que fornece um sinal de tensão alternada no primário, criando um campo de prova que induz uma tensão nos secundários.

A ponte deve ser equilibrada na ausência da amostra, ajustando-se uma frequência de alimentação no primário. Quando introduzimos a amostra na região interna de qualquer uma das bobinas do secundário haverá uma variação na in-

indutância mútua, proporcional à susceptibilidade magnética da amostra. Esta variação faz com que o secundário envie um sinal em fase, que, detectado pela ponte de indutância, a desequilibra, e esta o transmite novamente para o "lock-in".

O sistema acima deve conter, ainda, um circuito para compensação de perdas resistivas e capacitivas (figura 5).

6. CAMPOS MAGNÉTICOS

Em nossa estação experimental é possível se obter campos magnéticos num intervalo de zero a 12 KGauss. Este campo é produzido por uma bobina supercondutora francesa instalada no "dewar" de vidro interno; com essa disposição o banho de He^4 resfria o espaço experimental e a bobina supercondutora, simultaneamente.

A calibração desta bobina nos fornece a correspondência de 1A para um campo de 0,755 Gauss com fonte de 75A ou 1 mV correspondente a 0,561 KGauss⁽⁴⁾.

7. O PORTA AMOSTRA

Para estudarmos uma determinada amostra, devemos colocá-la entre os componentes descritos acima; ela será introduzida internamente ao tubo de fenolite dentro de um porta-amostra que é instalado na extremidade de uma vareta de 1,63 m de comprimento.

O porta-amostra (fig. 6) é construído em resina epoxi, (araldite) um material resistente em baixas tempe-

raturas. Apresenta um diâmetro interno de 9 mm e 9,5 mm de diâmetro externo. A vareta que o sustenta é de alpaca, um material de baixa condutibilidade térmica. Esta vareta é ligada a uma flange na extremidade superior, o que nos permite um controle externo da mobilidade da amostra na direção vertical.

8. BOMBAS DE VÁCUO

Usamos duas bombas de vácuo. Uma ligada à "camisa" do "dewar" de vidro, que é usada para obter vácuo entre a parede deste "dewar" e a parede do "dewar" de hélio. Utilizamos a outra bomba para o controle da temperatura pela variação de pressão do He^4 líquido no "dewar" de aço inoxidável, e também para procedermos à limpeza do "dewar" de vidro.

FIGURA 6 - Porta-amostra, conjunto do secundário, aquecedor e termômetros.

CAPÍTULO III

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo apresentamos os resultados das calibrações do termômetro e do sistema de medidas de susceptibilidade. Em seguida, apresentamos os resultados experimentais.

2. CALIBRAÇÃO DOS TERMÔMETROS

2.i. Resistência de Carvão

A calibração dos termômetros requer uma série de experiências. No intervalo de 1,5 K a 100 K utilizamos uma resistência de germânio, cuja dependência da temperatura com o valor da resistência é fornecido pelo fabricante⁽⁵⁾. Tendo esta resistência como padrão, calibramos nossos resistores de carvão e o resistor de platina.

Para medirmos as resistências de nossos termômetros em função da resistência do germânio devemos ler a corrente e a diferença de potencial aplicada nos resistores. A corrente é fornecida por uma fonte de corrente estabilizada em

1mA ou 0,1mA, enquanto a diferença de potencial é medida por meio de um voltímetro digital. Tabelamos a resistência de carvão em função da temperatura obtida através do valor da resistência de germânio.

Levantamos um gráfico de $\log R \times 1/T$ e fizemos o ajuste linear dessa curva para intervalos de temperatura entre 1,5 K a 60 K. Escolhemos intervalos pequenos em que podíamos determinar os coeficientes linear e angular para os trechos aproximados de uma reta. Através desses coeficientes, determinados pelo método dos mínimos quadrados, traçamos as curvas de calibração $R \times T$.

A linearização dos vários trechos é obtida pela equação:

$$\log R = \frac{a}{T} + b \quad (9)$$

Os valores obtidos para os parâmetros a e b e seus respectivos intervalos de temperatura e resistência estão dispostos na tabela 1.

TABELA 1 - Calibração do termômetro - Resistência de Carvão

a	b	ΔT (K)	nível de certeza	ΔR (Ω)
3,96185	2,81082	1,79 - 3,95	99,9%	125600 - 6400
4,91400	2,61143	4,00 - 9,27	99,9%	6400 - 1300
5,10295	2,61043	9,27 - 18,72	99,9%	1300 - 770
6,51463	2,53567	18,72 - 29,50	99,9%	770 - 560
8,45823	2,47261	29,50 - 50,46	99,9%	560 - 440
10,44219	2,43265	50,46 - 83,00	99,9%	440 - 360
11,84801	2,41406	83,00 - 113,0	99,9%	

Observamos que acima de 80 K ocorre uma variação muito pequena no valor de resistência, dentro de um intervalo de temperatura, comparada com a variação no valor da resistência para intervalos iguais de temperatura próximos à temperatura do hélio líquido. Portanto, para a região de nitrogênio líquido achamos conveniente usar uma resistência de platina para a calibração.

2.ii. Resistência de Platina

O comportamento da resistência de platina com a variação da temperatura é descrito pela parábola de equação

$$R = R_0 (1 + A\Delta T + B\Delta T^2) \quad (10)$$

onde: R é a resistência do fio à temperatura T ($^{\circ}\text{C}$),
 R_0 é a resistência do fio à temperatura T_0 ($^{\circ}\text{C}$),
 A e B são os coeficientes característicos do material,
 $\Delta T = (T - T_0)$.

A leitura da resistência de platina é realizada com uma ponte de resistência (figura 7). Usamos uma calibração feita tomando-se os pontos fixos do N_2 , ponto triplo da água, e pontos do termômetro de germânio calibrado. Os parâmetros obtidos foram:

$$A = 3,843 \times 10^{-3}$$

$$B = -9,231 \times 10^{-7}$$

$$R(273,4 \text{ K}) = 100,579 \, \Omega$$

A partir destes parâmetros obtivemos nossa curva de calibração para a resistência de platina.

FIGURA 7 - Ponte de resistências

3. CALIBRAÇÃO DA PONTE DE INDUTÂNCIA

A calibração da ponte de indutância é feita utilizando-se um material que possui sua susceptibilidade magnética em função da temperatura, previamente determinada. Em nossas experiências empregamos o sal paramagnético sulfato de ferro e amônia.

Para um material paramagnético, a dependência da susceptibilidade com a temperatura é dada pela lei de Curie-Weiss

$$X = \frac{C}{T - \theta} \quad (11)$$

Portanto, o gráfico de $1/X \times T$ resulta em uma reta.

Fizemos medidas da susceptibilidade magnética para este sal em nosso sistema de medidas magnéticas e obtivemos os dados experimentais em "unidades da ponte", com os quais traçamos o gráfico $1/X \times T$ e calculamos os parâmetros da reta, ou seja, o coeficiente linear $b = -\theta/C$ e o coeficiente an

gular $a = 1/C$. Estas relações nos fornecem o valor da constante de Curie, C , em "unidades da ponte" (C_{up}).

Os parâmetros obtidos dessa forma, foram:

$$a = 0,74588$$

$$b = 0,06748$$

A constante de Curie em "unidades da ponte" foi

$$C_{up} = 1,34069$$

Se quisermos C_{up} molar devemos fazer

$$C_{up \text{ mol}} = \frac{C_{up}}{\text{número de moles}} \quad (12)$$

Para a quantidade de massa ($m = 0,58359 \text{ g}$) de sulfato de ferro e amônia, com que trabalhamos, que possui massa molecular de $M_{SFA} = 482,2 \text{ g}$, ou seja, $1,2102 \times 10^{-3} \text{ mols}$, temos

$$C_{up \text{ mol}} = 1,10782 \times 10^3 \text{ up}$$

Podemos determinar o fator de conversão das unidades da ponte para unidades do CGS fazendo a comparação com o valor da constante de Curie teórica⁽⁶⁾:

$$C_{m \text{ teo}} = 4,291$$

e teremos a correspondência

$$\chi_m = \chi_{up} \frac{C_{m \text{ teo}}}{C_{up \text{ mol}}} \cdot \frac{M_{amostra}}{m_{amostra}}$$

$$\text{ou} \quad \chi_m = \chi_{up} \frac{C_{m \text{ teo}}}{C_{up}} \frac{m_{SFA}}{M_{SFA}} \frac{M_{amostra}}{m_{amostra}}, \quad (13)$$

chegando-se, então, à conversão

$$\chi_m = 3,8736 \times 10^{-3} \cdot \chi_{up} \cdot \frac{M_{amostra}}{m_{amostra}} \quad (14)$$

da susceptibilidade magnética molar em unidades da ponte para a susceptibilidade magnética molar em unidades do sistema CGS.

4. A AMOSTRA

Nossa pesquisa ateve-se ao estudo do composto $\text{Rb}_2\text{MnBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, enfocando seu comportamento magnético. A partir de medidas de calor específico, Forstat, Love e Mac Elearney^(7,8,9), concluíram que este composto está em acordo com a fenomenologia do paramagnetismo até a temperatura de Néel de valor 3,3 K. Para valores menores de temperatura e na ausência de campo magnético externo, o composto apresenta um ordenamento antiferromagnético.

O $\text{Rb}_2\text{MnBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ é formado por uma estrutura cristalina triclínica e pertence ao grupo espacial $\text{P}\bar{1}$ ⁽¹⁰⁾. Os parâmetros da célula unitária são:

$$\begin{aligned} a &= 5,66 \text{ \AA} , \\ b &= 6,48 \text{ \AA} \text{ e} \\ c &= 7,01 \text{ \AA} \end{aligned}$$

e os ângulos do cristal são:

$$\begin{aligned} \alpha &= 66,7^\circ , \\ \beta &= 87,7^\circ \text{ e} \\ \gamma &= 84,8^\circ . \end{aligned}$$

Cada célula unitária comporta um único íon magnético cujo vetor de spin aponta na direção paralela à da ligação O-Mn-O (figura 8).

FIGURA 8 - Estrutura cristalina do $\text{Rb}_2\text{MnBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. São mostrados 8 células unitárias; AA é a direção O-Mn-O; os círculos representam os átomos de manganês.

A partir de estudos de susceptibilidade magnética do isomorfo $\text{Cs}_2\text{MnBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁽¹¹⁾, Smith e Friedberg concluíram que a unidade magnética básica é o complexo $\text{MnBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{2-}$, cuja estrutura constitui-se de um octaedro regular. Os eixos do octaedro não têm nenhuma relação simples com os eixos da es

estrutura triclinica.

A figura 9 mostra a projeção da estrutura cristalina em um plano perpendicular ao eixo a.

FIGURA 9 - Projeção da estrutura cristalina do $\text{Rb}_2\text{MnBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ num plano perpendicular ao eixo a.

Resultados incompletos do Diagrama Magnético de Fase⁽¹²⁾ conduzem aos seguintes valores para os campos críticos

$$H_C^I = 69 \text{ KOe}$$

$$H_C^{II} = 25 \text{ KOe}$$

Estes resultados devem ser encarados com precaução, pois são extrapolações de medidas feitas para campos de valores até 20 KOe.

Nossa amostra foi crescida em uma solução aquosa do sal obtido pela mistura de RbBr e $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

5. A EXPERIÊNCIA

Antes de serem iniciadas as medidas propriamente, devíamos preparar a estação criogênica, realizando um trabalho de limpeza dos "dewars" e de resfriamento por um processo lento. Começávamos, então, ejetando hélio gás no "dewar" de aço inoxidável e o retirávamos com o auxílio de uma bomba de vácuo. Essa operação era repetida algumas vezes e, depois, fornecíamos hélio gás à pressão ambiente, deixando-se o circuito aberto.

A outra bomba era ligada à camisa do "dewar" de vidro interno, limpando-a e retirando o ar desse espaço.

Após esse processo, introduzíamos nitrogênio líquido no "dewar" externo. Depois de 18 horas, que era o tempo necessário para ocorrer o equilíbrio térmico entre a aparelhagem e o nitrogênio, fazíamos a transferência do hélio líquido que durava um tempo de, aproximadamente, três horas. Acompanhávamos a altura do nível de hélio visualmente, e, para facilitar a sua percepção, colocamos pedaços de isopor no "dewar" de vidro que flutuavam no líquido, indicando seu nível. Era imprescindível para as medidas que o hélio cobrisse ao menos as bobinas.

Com o sistema resfriado, inseríamos vapor de hélio na caneca de aço inoxidável, e esse gás, por contacto térmico, se liquefazia.

Estes resultados devem ser encarados com precaução, pois são extrapolações de medidas feitas para campos de valores até 20 KOe.

Nossa amostra foi crescida em uma solução aquosa do sal obtido pela mistura de RbBr e $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

5. A EXPERIÊNCIA

Antes de serem iniciadas as medidas propriamente, devíamos preparar a estação criogênica, realizando um trabalho de limpeza dos "dewars" e de resfriamento por um processo lento. Começávamos, então, ejetando hélio gás no "dewar" de aço inoxidável e o retirávamos com o auxílio de uma bomba de vácuo. Essa operação era repetida algumas vezes e, depois, fornecíamos hélio gás à pressão ambiente, deixando-se o circuito aberto.

A outra bomba era ligada à camisa do "dewar" de vidro interno, limpando-a e retirando o ar desse espaço.

Após esse processo, introduzíamos nitrogênio líquido no "dewar" externo. Depois de 18 horas, que era o tempo necessário para ocorrer o equilíbrio térmico entre a aparelhagem e o nitrogênio, fazíamos a transferência do hélio líquido que durava um tempo de, aproximadamente, três horas. Acompanhávamos a altura do nível de hélio visualmente, e, para facilitar a sua percepção, colocamos pedaços de isopor no "dewar" de vidro que flutuavam no líquido, indicando seu nível. Era imprescindível para as medidas que o hélio cobrisse ao menos as bobinas.

Com o sistema resfriado, inseríamos vapor de hélio na caneca de aço inoxidável, e esse gás, por contacto térmico, se liquefazia.

Quando a pressão na caneca se equilibrava com a pressão ambiente, podíamos colocar a amostra sem risco de que entrasse ar nesse espaço.

Procurávamos orientar a amostra em duas direções principais para que pudéssemos medir a susceptibilidade magnética na direção paralela e na direção perpendicular ao eixo de fácil magnetização.

A direção paralela foi identificada através de várias séries de medidas de susceptibilidade em função da temperatura, onde, para cada série, variávamos o ângulo do cristal. Justamente na direção paralela, a susceptibilidade magnética cai rapidamente a zero quando a temperatura se aproxima deste valor. A direção perpendicular é mais facilmente determinada.

Para mudar a posição da amostra nessa sequência de medidas, tirávamos o porta-amostra da estação, e, através de um parafuso, podíamos girar a amostra em torno do eixo perpendicular ao campo de prova.

A variação de temperatura foi feita diferenciadamente em cada intervalo. Para as medidas no intervalo mais baixo (1,48 K a 4,2 K) inseríamos hélio gás à pressão ambiente no "dewar" de aço, ligávamos a bomba de vácuo com o circuito bomba "dewar" fechado, ajustávamos o valor da resistência de carvão a que deveríamos chegar e, abrindo lentamente a válvula que liga o circuito do "dewar", atingíamos a temperatura pré-fixada.

Temperaturas acima de 4,2 K eram controladas com o aquecedor.

Controlando a temperatura, medíamos a susceptibilidade magnética através do "lock-in" 1, lendo-se o valor da indutância antes e depois de inserir a amostra no sistema

de bobinas. Podíamos também ler a indutância mútua variando a posição da amostra entre as bobinas que estão enroladas em oposição. A diferença entre seus valores é o dobro da diferença obtida pelo outro método.

6. RESULTADOS

6i. Introdução

Nesse ítem apresentamos os resultados essenciais de nossas medidas, que estão representadas por gráficos de susceptibilidade em função da temperatura para campos aplicados perpendicular e paralelamente ao eixo de fácil magnetização, para o composto $\text{Rb}_2\text{MnBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

As susceptibilidades magnéticas, medidas diretamente através do sinal da ponte de indutância no lock-in, foram convertidas em susceptibilidade molar pela relação, já discutida,

$$\chi_m = \frac{\chi_{up}}{m_{amostra}} \times 3,87 \times 10^{-3} \times M_{amostra} \quad (14)$$

As temperaturas foram convertidas usando nossos gráficos de calibração.

As estimativas da precisão com que foram determinadas as temperaturas são: no intervalo de 1,5 K a 4,2 K, $\Delta T = 0,01$ K; no intervalo 4,2 K a 10 K, $\Delta T = 0,1$ K e acima de 10 K, $\Delta T = 0,3$ K. Para a susceptibilidade a precisão nas medidas foi sempre melhor que 5%.

A partir destas medidas, calculamos os campos magnéticos de "exchange" e de anisotropia.

6ii. As Medidas de Susceptibilidade Magnética

Os dados da susceptibilidade molar versus temperatura, na situação em que o campo de prova permanecia com direção paralela ao eixo fácil, foram tomados para uma amostra de $\text{Rb}_2\text{MnBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com massa de 0,1475 g. Ajustamos a ponte de indutância com a frequência de 1500 cps.

Medimos a susceptibilidade no vazio e na bobina de cima com o circuito da bobina supercondutora aberto, ou seja, sem campo.

A figura 10 mostra o gráfico da susceptibilidade magnética molar (χ_{mol}) em função da temperatura. Verificamos, como se esperava, que no estado antiferromagnético, quando o campo é aplicado ao longo do eixo de alinhamento, a susceptibilidade magnética aproxima-se de zero quando a temperatura atinge zero kelvin. Observamos que existe um máximo para a susceptibilidade próximo de 3,8 K, quando então esta passa a decrescer com o aumento da temperatura. Em 3,3 K notamos um máximo em $d\chi/dT$, confirmando o valor de T_N nesta temperatura.

A figura 11 mostra o resultado das medidas para a direção perpendicular ao campo. As medidas foram obtidas para uma amostra de sal de massa igual a 0,195 g. Mantivemos a frequência da ponte em 1500 hertz, a resistência em 0,1 , $L=0,1$ e a referência como 0,5.

Para essa curva temos um valor de susceptibilidade molar aproximadamente constante em temperaturas inferiores à 3,5 K (temperatura próxima à temperatura de Néel). Em temperaturas superiores a 3,5 K também verificamos uma dependência paramagnética para a susceptibilidade na direção perpendicular.

Verificamos, então, que no estado antiferromagnético, a susceptibilidade com o campo aplicado ao longo do

Figura 10 - Gráfico de susceptibilidade $\times$ temperatura para a direção paralela ao eixo O-Mn-O .

Figura 11 - Gráfico de susceptibilidade $\times$ temperatura para a direção perpendicular ao eixo O-Mn-O.

eixo de alinhamento, aproxima-se de zero quando a temperatura aproxima-se de zero, enquanto é praticamente independente da temperatura se o campo está aplicado perpendicularmente ao eixo fácil. Deste resultado vemos que a susceptibilidade para baixas temperaturas é um teste efetivo da direção de alinhamento do cristal.

Se sobrepuusermos as figuras 10 e 11 iremos verificar que na região paramagnética as curvas não coincidem como o esperado teoricamente, estando a curva correspondente à direção paralela um pouco acima da curva na direção perpendicular. Este resultado põe em evidência a existência de uma anisotropia na região paramagnética. Dessa maneira, estudamos na região paramagnética o comportamento anisotrópico, a partir da obtenção de constantes que resultarão em valores diferentes para cada direção.

A figura 12 foi obtida traçando-se o gráfico do inverso da susceptibilidade molar versus temperatura, onde seus valores foram obtidos pelos dados da figura 10.

Para temperaturas acima de 3,3 K temos um comportamento paramagnético que obedece à lei de Curie-Weiss, ou seja,

$$\chi \equiv \frac{C}{T - \theta} \quad (15)$$

Portanto, a curva de $1/\chi \times T$ para essas temperaturas deve ser uma reta com parâmetros linear e angular igual a $-\theta/C$ e $1/C$ respectivamente. A partir dos dados experimentais e aplicando o método dos mínimos quadrados, obtivemos a variação da susceptibilidade com a temperatura para o campo na direção de alinhamento magnético ($\chi_{||}$) como sendo

Figura 12 - Gráfico do inverso da susceptibilidade $\times$ temperatura para a direção paralela ao eixo O-Mn-O .

$$\chi_{||} = \frac{5,54}{T + 6,05} \text{ u (CGS)}$$

para temperaturas maiores que, aproximadamente, 6,0 K.

Na figura 13 apresentamos os dados do inverso da susceptibilidade molar em unidades do CGS versus dados de temperatura para a situação de campo perpendicular à direção de eixo fácil ($\chi_{\perp}$). Obtivemos para temperatura superior à 6,0 K a dependência de $\chi_{\perp}$ com a temperatura como:

$$\chi_{\perp} = \frac{5,41}{T + 7,38} \text{ u (CGS)} .$$

Para verificação do grau de validade de nossos resultados fizemos o cálculo do fator de desdobramento espectroscópico "g", através da relação

$$C = \frac{N g^2 \mu_B^2 S (S+1)}{3 k} \quad (16)$$

onde: N é o número de spins por mol da substância,

μ_B é o magneton de Bohr,

k é a constante de Boltzman, e

S é o spin.

Usando o valor da constante de Curie obtido acima para cada direção de campo e assumindo o spin do íon Mn^{++} igual a 5/2 obtivemos o fator "g" para direção paralela

$$g_{||} = 2,25$$

e para a direção perpendicular

$$g_{\perp} = 2,22 .$$

Figura 13 - Gráfico do inverso da susceptibilidade $\times$ temperatura para a direção perpendicular ao eixo O-Mn-O.

CAPÍTULO IV

ANÁLISE DOS RESULTADOS

1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo faremos a análise dos resultados com os dados obtidos através das medidas de susceptibilidade. Iremos estudar o comportamento antiferromagnético e a anisotropia paramagnética de nosso cristal, assim como calcularemos os campos magnéticos de troca e de anisotropia.

2. PARÂMETROS DO HAMILTONIANO

As constantes de Weiss, obtidas a partir do ajuste linear do gráfico $1/\chi$ versus T , resultaram para a direção perpendicular, em $\theta = -7,38 \text{ K}$ e, para a direção paralela, em $\theta = -6,05 \text{ K}$, ambas antiferromagnéticas em sinal, indicando que as interações de troca predominantes neste material, são antiferromagnéticas.

O fato de não termos encontrado o mesmo valor, em diferentes direções, para as constantes, leva-nos a concluir a existência de uma anisotropia.

Vamos examinar agora algumas implicações das observações trazidas com a anisotropia. Sendo o fator espectroscópico "g", que calculamos para a região paramagnética, essencialmente isotrópico, e, aproximadamente, igual ao valor de um spin isolado, não iremos considerar a interação de troca anisotrópica. Também podemos chegar a esta conclusão pela análise dos dados obtidos pelo diagrama de fase, através das relações entre o campo crítico e os campos de anisotropia e de "exchange".

Encontramos dois tipos de anisotropia: uma devido ao campo cristalino que obedece às relações⁽¹²⁾

$$H_C'' = 2H_E - H_A \quad e \quad (17)$$

$$H_C^\perp = 2H_E + H_A \quad ;$$

o outro tipo tem origem na energia de "exchange" anisotrópica, e, nesta situação, os valores do campo crítico não diferem para as direções paralela e perpendicular:

$$H_C'' = 2H_E - H_A \quad e \quad (18)$$

$$H_C^\perp = 2H_E - H_A \quad .$$

Swuste, Jonge e Van Meijel num estudo de ressonância paramagnética nuclear⁽¹³⁾ chegaram aos valores

$$H_C^\perp = 69 \text{ KOe} \quad e$$

$$H_C'' = 25 \text{ KOe}$$

que satisfazem às primeiras equações de campo crítico para a

ocorrência de anisotropia de campo cristalino.

Identificamos o único eixo anisotrópico como tendo a direção z , e podemos escrever o hamiltoniano para o íon Mn^{++} como

$$H = DS_z^2 + \mu_B g \vec{H} \cdot \vec{S} - zJ\vec{S} \cdot \vec{S} \quad , \quad (19)$$

onde o primeiro termo representa a contribuição do campo cristalino, o segundo representa a energia de Zeeman, e o terceiro representa a interação entre os spins traduzida pela teoria de campo molecular⁽¹⁴⁾. As interações serão calculadas em termos de zJ/k onde z é o número de vizinhos mais próximos.

Para o caso paramagnético, onde $J=0$, Bleaney⁽¹⁵⁾ calculou a susceptibilidade para N íons, nas situações de campo paralelo e de campo perpendicular à direção z . Usando a aproximação $kT \gg D$, o autor chegou às seguintes expressões para a susceptibilidade magnética:

$$\chi_{||} = \frac{Ng^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3kT} \left\{ 1 - \frac{D(2S-1)(2S+3)}{15kT} \right\} \quad (20)$$

$$\chi_{\perp} = \frac{Ng^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3kT} \left\{ 1 + \frac{D(2S-1)(2S+3)}{30kT} \right\} \quad , \quad (21)$$

e, se usarmos

$$C = \frac{Ng^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k} \quad e \quad (22)$$

$$Q = \frac{D}{k} \left(\frac{2S(S+1)}{15} - \frac{1}{10} \right) \quad , \quad (23)$$

podemos escrever

$$\chi_{||} = \frac{C}{T} \left(1 - \frac{2Q}{T} \right) \quad e \quad (24)$$

$$\chi_{\perp} = \frac{C}{T} \left(1 + \frac{Q}{T} \right) \quad . \quad (25)$$

Com essas fórmulas podemos obter de forma independente uma estimativa da constante D para o manganês.

A seguir faremos as correções na susceptibili-
dade magnética proveniente da existência de uma interação en-
tre os íons magnéticos.

Segundo a descrição teórica do antiferromagne-
tismo, admitimos que o sistema de spins seja constituído de
duas subredes interpenetrantes, com os spins de uma subrede
alinhados antiparalelamente em relação à outra, tal que os vi
zinhos mais próximos do spin de uma subrede (A) pertençam à ou
tra (B).

Para $T > T_N$, com H paralelo à direção z po-
demos escrever a magnetização das subredes A e B como sen
do

$$\begin{aligned} M_A'' &= \frac{C}{2T} \left(1 - \frac{2Q}{T} \right) \left(H - \alpha M_B'' \right) \quad e \\ M_B'' &= \frac{C}{2T} \left(1 - \frac{2Q}{T} \right) \left(H - \alpha M_A'' \right) \quad , \end{aligned} \quad (26)$$

onde H é o campo aplicado, M_A e M_B representam a magneti-
zação das subredes A e B e α é uma constante positiva de
Weiss igual a

$$\alpha = \frac{-4zJ}{Ng^2 \mu_B} \quad . \quad (27)$$

A magnetização M'' torna-se

$$M'' = M''_A + M''_B$$

$$M'' = \frac{C}{2T} \left(1 - \frac{2Q}{T} \right) \left(2H - \alpha M'' \right) \quad (28)$$

Deduzimos, assim, as expressões de susceptibilidade magnética:

$$\chi_{||} = \frac{M''}{H} = \frac{C}{\frac{T}{1-2Q/T} + \frac{1}{2} C\alpha} \quad (29)$$

e

$$\chi_{\perp} = \frac{M^{\perp}}{H} = \frac{C}{\frac{T}{1+Q/T} + \frac{1}{2} C\alpha} \quad (30)$$

Expandindo o termo $(1-2Q/T)^{-1}$ em série de potências, de pequenas quantidades $2Q/T$ e tomando apenas os termos de primeira ordem, teremos

$$\chi_{||} = \frac{C}{T + 2Q + \frac{1}{2} C\alpha} \quad .$$

Das expressões para as constantes α e C , temos

$$\frac{1}{2} C\alpha = \frac{-4zJ}{2Ng^2\mu_B^2} \cdot \frac{S(S+1)Ng^2\mu_B^2}{3k} = \frac{-2zJS(S+1)}{3k} \quad (31)$$

ou seja $\frac{1}{2} C\alpha = -\theta$ e, finalmente,

$$\chi_{||} = \frac{C}{T + 2Q - \theta} \quad e \quad (32)$$

$$\chi_{\perp} = \frac{C}{T - Q - \theta} \quad . \quad (33)$$

Comparando essas expressões com a expressão mais geral da susceptibilidade magnética para um material antiferromagnético, identificamos as constantes:

$$\begin{aligned} -\theta_{||} &= 2Q - \theta & e \\ -\theta_{\perp} &= -Q - \theta & . \end{aligned} \quad (34)$$

Com os valores de $\theta_{||}$ e $\theta_{\perp}$ determinados através das curvas de susceptibilidade, calculamos os parâmetros Q e θ como sendo

$$Q = -0,44 \text{ K} \quad e$$

$$\theta = -6,94 \text{ K} \quad .$$

Podemos calcular o fator zJ/k pela expressão que o relaciona com a constante de Weiss⁽¹⁶⁾

$$\theta = \frac{2Jz S(S+1)}{3k} \quad , \quad (31)$$

obtendo o valor $\frac{zJ}{k} = -1,19 \text{ K}$.

Com a constante Q determinada e, da relação⁽²³⁾ entre Q e D , chegamos ao valor de D/k :

$$D/k = -0,41 \text{ K}$$

ou $D = -0,284 \text{ cm}^{-1}$.

Este valor de D é muito grande comparado com aqueles encontrados para a maioria dos compostos Mn^{++} , que são, geralmente, menores que $0,100 \text{ cm}^{-1}$. Contudo, para o mesmo composto foi achado por Meijel⁽¹³⁾ o valor de $0,350 \text{ cm}^{-1}$.

3. OS CAMPOS MAGNÉTICOS DE "EXCHANGE" E DE ANISOTROPIA

3i. O Campo de Anisotropia

Se o efeito do íon simples é dominante, podemos descrever algumas conclusões simples sobre várias propriedades do estado ordenado existente em temperaturas abaixo de T_N .

A dependência com a temperatura da constante de anisotropia é sempre correlacionada com a dependência com a temperatura da magnetização através da relação⁽¹⁷⁾

$$\frac{K(T)}{K_0} = \left(\frac{M(T)}{M_0} \right)^n, \quad (35)$$

onde $K(T)$ é uma constante anisotrópica numa temperatura arbitrária e K_0 é uma constante anisotrópica no zero absoluto. M e M_0 são os valores correspondentes da magnetização.

A constante anisotrópica a zero Kelvin para um sistema de N íons com spin $S > 1/2$ é relacionada ao coeficiente D como segue⁽¹⁷⁾

$$K(0) = -NDS \left(S - \frac{1}{2} \right). \quad (36)$$

Define-se um campo magnético anisotrópico efetivo como $H_{an} = K/M'$, onde M' é a magnetização de saturação de uma das duas subredes de nosso modelo. Para zero Kelvin temos

$$M'(0) = \frac{1}{2} Ng\mu_B S, \quad (34)$$

portanto,

$$H_{an} = \frac{K(0)}{M'(0)} = \frac{-NDS \left(S - \frac{1}{2} \right)}{\frac{1}{2} Ng\mu_B S}. \quad (37)$$

Substituindo o valor de D/k e o spin $S=5/2$, calculamos o campo de anisotropia para o $\text{Rb}_2\text{MnBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a zero Kelvin, como

$$H_{\text{an}} = 12.300 \text{ G} .$$

3ii. O Campo de "Exchange"

Consideremos apenas as interações com os vizinhos mais próximos, ou seja, interações que favorecem alinhamento antiparalelo dos momentos magnéticos dos íons. Teremos os íons da subrede comportando-se, de acordo com a hipótese de campo molecular, como se estivessem sob a ação de um campo magnético, H_E , representando suas interações com os íons metálicos vizinhos. Com a constante de campo molecular α é possível definir um campo de "exchange" como

$$H_E = \alpha M' . \quad (38)$$

Determina-se a constante α diretamente a partir das medidas de susceptibilidade magnética, para a direção perpendicular, através da relação

$$\chi_1 = \frac{1}{\alpha + \frac{H_{\text{an}}}{2M'}} , \quad (39)$$

onde H_{an} assume o valor calculado no item anterior e M' é

$$M' = \frac{1}{2} N g \mu_B S = 13800 \text{ erg/G mol} .$$

Uma vez que a χ_1 é aproximadamente constante

na direção perpendicular, obtemos através das medidas de susceptibilidade entre 0 e 3,3 K o valor médio de $\chi_L = 0,47$ uem . Substituindo esses valores na equação (37) determinamos o valor de α como sendo igual a 1,68 e chegamos a um resultado para o valor do campo de "exchange":

$$H_E = \alpha M' = 23.200 \text{ G} .$$

CONCLUSÃO

Neste trabalho participamos da construção e calibração de um sistema criogênico que permite medidas de susceptibilidade magnética em temperaturas de 1,3 a 150 K.

Estudamos o composto $\text{Rb}_2\text{MnBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ através de medidas de susceptibilidade para temperaturas de 1,5 a 140 K. Determinamos a temperatura de Néel (T_N) em 3,3 K, confirmando resultados de estudos do diagrama magnético de fase.

Determinamos, usando resultados de teoria do Campo Molecular, os valores de g , H_{An} , e H_E . Estes valores podem ser comparados com os valores obtidos por outras técnicas (g^* , H_{An}^* e H_E^* , para medidas de ressonância⁽¹³⁾; e g^{**} , H_{An}^{**} e H_E^{**} , para medidas de magnetização em campo pul_sado⁽¹⁸⁾).

Tabela 2 - Comparação entre os valores de g , H_{an} e H_E .

g	g^*	g^{**}
2,25	2,0	2,0
H_{An}	H_{An}^*	H_{An}^{**}
12,3	19	18
H_E	H_E^*	H_E^{**}
23,2	25	24

Com respeito a esta tabela, podemos comentar o seguinte: as diferenças nos diagramas de fase para medidas de ressonância e magnetização dizem respeito ao diagrama magnético de fase completo; os resultados de $H_{An,E}^*$ e $H_{An,E}^{**}$ são obtidos para temperatura zero, e neste ponto os diagramas coincidem; por esta razão os valores de H_{An} e H_E são próximos. Nossos resultados, no entanto, foram obtidos de medidas a altas temperaturas. Temos, assim, duas hipóteses para explicar as diferenças na tabela acima. (1) Existe uma variação com a temperatura dos valores de H_{An} e H_E ; (2) a teoria usada não é uma boa aproximação da situação real do sistema físico.

Finalmente, podemos afirmar que com este trabalho, conseguimos nos aperfeiçoar nas técnicas do uso de sistemas criogênicos e de medidas magnéticas.

REFERÊNCIAS

- (1) J.H. Van Vleck - J. Chem. Phys. 9, 85 (1945).
- (2) V. Shapira e S. Forner - Phys. Rev. B1, 3083 (1970).
- (3) H. Rohrer e Thomas - J. Appl. Phys. 40(3): 1025 (1969).
- (4) S.R. Salinas - Tese de Mestrado, IFUSP-SP (1968).
- (5) Tabela Cryo-Resistor S/N 5247 - Cryo Cal, Inc.
- (6) E. Nunes Filho - Relatório de Atividades - CNPq (1981).
- (7) N.D. Love, J.N. McElearney e H. Forstat - Bull. Amer. Phys. Soc. (II) 12, 285 (1967).
- (8) H. Forstat, N.D. Love e J.N. McElearney - Phys. Lett. 25A, 253 (1967).
- (9) H. Forstat, J.N. McElearney e P.T. Bailey - XII Int. Conf. Low Temperature Physics, St. Andrews, Vol. 2, 1349 (1967).
- (10) S.J. Jensen - Acta Chem. Scand. 18, 2085 (1964).
- (11) J. Smith e S.A. Friedberg - XI Int. Conf. Low Temperature Physics, St. Andrews, Vol. 2, 1345 (1967).
- (12) F. Keffer e H. Chow - Phys. Rev. Lett. 31, 1061 (1973).
- (13) C.H.W. Swste, W.J.M. de Jonge e J.A.G.W. Van Meijel - Physica 76, 21-58 (1974).
- (14) J. Smith e S.A. Friedberg - Phys. Rev. 177, 1012 (1969).
- (15) B. Bleaney - Phys. Rev. 78, 214 (1950).
- (16) L.A. Hoel - Phys. Stat. Sol. 36, 119 (1969).
- (17) J. Kanamori - Ed. Rado e Suhl, Vol. I, 127 (1963).
- (18) K. Carrander - Physica Scripta 7, 295 (1973).