UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

> "Ressonância Paramagnética Eletrônica em Ferritas de Cálcio e Nióbio: $Ca_2Fe_{2-x}Nb_xO_{5+x}$."

> > PAULO HENRIQUE DE SOUZA

Dissertação apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção de título de Mestre em Física Básica.

Orientador: Prof. Dr. Cláudio José Magon

4



.~??

. • •

São Carlos - 1992



Fone (0162) 72-6222 Fax (0162) 72-2218

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465 Caixa Postal 369 CEP 13560.970 - São Carlos - SP Brasil

169

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE Paulo Henrique de Souca APRESENTADA AO INSTITUTO DE FISICA E QUINICA DE SÃO CARLOS. DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. EN 02/10/1992

COMISSAO JULGADORA:

au or major د

Prof.Dr.Claudic José Magon

deninon t Prof.Dr, Otaciro Rangel Nascimento Rabban

Prof.Dr.Said R.Rabbani

"O maior incentivo que podemos ter em nossa vida é saber que alguém confia em nós e de nós espera grandes coisas."

Dedico este trabalho à Marta, ao Gabriel e a meus Pais.

- ...

INDICE

AGRADECI	MENTOS
RESUMO	
ABSTRACT	
INTRODUÇÂ	NO1
CAPÍ TULO	I - PRINCÍPIOS DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELE-
	TRÔNICA 2
	1.1 Introdução 2
	1.2 Descrição Clássica da Ressonância Magnética 3
	1.3 As equações de Bloch 8
CAPÍ TULO	II - PROPRIEDADES CRISTALOGRÁFICAS 16
	2.1 Introdução 16
	2.2 Estrutura Perovsita e Ferrita Bi-cálcita 16
	2.3 Ferrita Bi-cálcica com Adição de Nióbio 19
CAPÍTULO	III - PROPRIEDADES MAGNÉTICAS 21
	3.1 Introdução 21
	3.2 Interação de Troca 25
	3.3 Estrutura Magnética da Ferrita Bi-cálcica 26
	3.4 Amostras Derivadas da Ferrita Bi-cálcica 28
CAPÍTULO	IV - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL
	4.1 Introdução 30
	4.2 Equipamentos Utilizados 30
	4.2.1 O Espectrômetro de Ressonância Paramagnética
	Eletrônica 30
	4.2.2 O Sistema de Refrigeração
	4.3 Experimento
	4.4 Efeito do Volume da Amostra no Espectrômetro de
	R.P.E 41

CAPÍ TULO	V - RESULTADOS EXPERIMENTAIS 47
	5.1 Introdução 47
	5.2 Forma da Linha do Espectro 47
	5.3 Intensidade da Linha 50
	5.4 Largura de Linha 53
	5.5 Expoente Crítico 56
CAPÍ TULO	VI - INTERPRETAÇÃO DOS PRINCIPAIS RESULTADOS 59
	6.1 Introdução 59
	6.2 Interação de Troca entre pares de spins 62
	6.3 Interação de Troca e Dipolar em uma Rede
	de Spins 66
	6.4 "Exchange Narrowing" 71
	6.5 Dependência com a Temperatura
CONCLUSAC)
REFE RÊ NCI	[AS
	•

•

•

•

~

•

AGRADECIMENTOS

- A Deus...

- Ao Prof.Dr. Claudio J. Magon, pela orientação e amizade.

- A Profa. Dra. Maria Cristina Terrile, pela amizade.

- Aos amigos e companheiros Sérgio, Dinis, Ruberley e Salviano, pelo apoio.

- Ao Itamar, pelas discussões e pelas amostras.

- Ao Clóvis, pelo taruginho de PVC utilizado para limpeza dos tubos e por toda infra-estrutura cedida ao laboratório.

- Ao Prof. Antônio Newton, pela amizade.

- Aos técnicos do grupo de ressonância e a Leila, secretária do grupo de ressonância, pela ajuda.

- Ao Celso, da criogenia, pelo fornecimento de hélio.

- A Marta por todo incentivo, inclusive meu filho, e a grande ajuda na correção.

- A Família da minha esposa, pelo apoio e colaboração.

- A minha Família que mesmo distante sempre me apoiou.

- E a todos que contribuíram direta ou indiretamente com o trabalho.

RESUMO

A intensidade e largura de linha do espectro de RPE em ferritas policristalinas de composição $Ca_2Fe_{2-x}Nb_xO_{5+x}$ (x = 0.75, 0.8, 1.0) foram estudadas na faixa de 4.2 a 300K. O alargamento crítico da ressonância paramagnética do íon Fe³⁺, na presença da diluição magnética, foi precisamente medido e analisado em temperaturas acima da temperatura de Neél, T_N . O aumento da concentração de Nb afeta fortemente as propriedades magnéticas da ferrita, diminuindo a temperatura crítica, T_N , associada à transição antiferromagnética.

ABSTRACT

The intensity and linewidth of the EPR spectra in polycrytaline ferrites $Ca_2Fe_{2-x}Nb_xO_{5+x}$ (x = 0.75, 0.8, 1.0) was invetiged in the range 4.2 to 300K. The critical linewidth broadening of the paramagnetic resonance of the Fe³⁺ ion, in the presence of the magnetic dilution, was measured accurately and analysed for temperatures above the Néel temperature, T_{μ} . The increase in the Nb concentration strongly affected the magnetic properties of the ferrite, lowering the antiferromagnetic transition temperature.

INTRODUCKO

Ferritas, de acordo com a Enciclopédia Britânica, são óxidos de ferro combinados quimicamente com outros íons metálicos. Uma ferrita típica bastante conhecida é a magnetita, cuja composição é (FeO)°(Fe₂O₂).

Há um grande número de trabalhos com óxidos, tanto por seu forte interesse tecnológico quanto para estudos científicos. Encontramos pouca literatura sobre os compostos $(Ca_2Fe_{2-x}Nb_xO_{5+x})$ que estudamos e nenhuma aplicabilidade tecnológica foi destacada pelos autores. Entretanto, para as ferritas PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃, que têm uma forma parecida com as ferritas estudadas, vem sendo encontrada uma grande aplicação tecnológica como materiais semicondutores - ferroelétricos, magnéticos - ferroelétricos, piezoelétricos e capacitores.

Nossa preocupação neste trabalho foi a de investigar o comportamento magnético das ferritas bi-cálcicas dopadas com nióbio $(Ca_2Fe_2O_3+NbO \longrightarrow Ca_2Fe_{2-x}Nb_xO_{5+x})$ quando reduzimos a temperatura (até 4.2K), determinando assim a transição de fase (antiferromagnética - paramagnética) através de um espectrômetro de ressonância parmagnética eletrônica (RPE).

Para as amostras que investigamos não encontramos trabalhos com variação de temperatura, mas para a ferrita bi-cálcica ($Ca_2Fe_2O_5$, x=0) encontramos nas referências que a transição magnética ocorre na temperatura de 725K, sendo que em temperatura ambiente não foi obtido sinal de RPE.

Com a adição de nióbio diminuímos a temperatura de transição, no nosso caso para 40 a 60K, sendo que o nióbio (diamagnético) quebra a forte interação de troca entre os íons de ferro tornando assim possível a obtenção de sinais de RPE.

- 1 -

CAPITULO I

PRINCÍPIOS DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

1.1 - Introdução

A técnica espectroscópica utilizada neste trabalho surgiu há vários anos, mais propriamente em 1944, e é bastante utilizada pelas informações a nível atômico que traz consigo. Ressonância magnética tem uma extensa literatura, e uma forte estrutura teórica foi desenvolvida nestes anos.

Primeiramente, para entender esta técnica é importante responder a uma pergunta: "O que significa Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)?" Esta pergunta é fundamental, e é só a partir da elaboração de uma resposta que começaremos a entender o que se obtém com o equipamento e quais sistemas podem ser averiguados.

Vamos então começar analisando o que significa o termo ressonância. Symon⁽¹⁵⁾, que para chegar ao fenômeno de ressonância começa discutindo o oscilador harmônico simples, propõe um exemplo clássico do sistema massa-mola, cujo movimento é uma oscilação senoidal em torno do ponto de equilíbrio. Depois supõe uma pequena força de atrito atuando no sistema e, para esta nova situação, o movimento consiste de uma oscilação senoidal cuja amplitude decresce gradualmente (oscilador harmônico amortecido). Finalmente, supõe que o oscilador está sujeito a uma força adicional F(t) e seu movimento é descrito pela equação:

$$m \frac{d^2 x}{d^2 t} + b \frac{dx}{dt} + k x = F(t)$$
 (1.1)

onde m é a massa do corpo, b é o coeficiente de atrito e k é a

- 2 -

constante da mola. Se F(t) variar senoidalmente, a equação (1.1) leva ao fenômeno de ressonância, onde a amplitude se torna muito grande quando a freqüência da força aplicada se iguala à freqüência natural do oscilador livre, sem amortecimento.

Como foi dito anteriormente, é importante ter bem claro o que vem a ser ressonância e, usando a linguagem da mecânica clássica, é mais simples enxergarmos o que ocorre nos experimentos de RPE, o que procuraremos discutir com clareza na seção (1.2). Com isto pretendemos ajudar estudantes que estão entrando em contato com a técnica de RPE.

Uma importante classe de substâncias paramagnéticas é aquela cujos átomos, ou ions, possuem momentos magnéticos permanentes de magnitude nuclear ou atômica. Na ausência de um campo magnético externo os dipolos são aleatoriamente orientados, mas a aplicação de um campo resulta na redistribuição sobre as várias orientações, de tal modo que a substância adquire um momento magnético. Este dipolo magnético permanente ocorre apenas quando o átomo ou núcleo possui um momento angular resultante:

$$\vec{\mu} = -\gamma \hbar \vec{J} \qquad (1.2)$$

onde γ é o fator giromagnético, \hbar (h/2 π) é a constante de Planck dividido por 2 π e \vec{J} é o momento angular total. Assumiremos também que os dipolos não interagem entre si.

Embora RPE só possa ser totalmente compreendido através da teoria quântica, em muitos casos um tratamento clássico pode ser uma boa descrição do problema.

1.2 - Descrição Clássica da Ressonância Magnética

Se aplicamos um campo magnético a uma barra magnética comum montada sobre um suporte (um giroscópio) de tal forma que

- 3 -

possa girar livremente, o magneto tende a alinhar-se ao longo da direção de \vec{H} . Se \vec{H} for constante no tempo e se não houver atrito no suporte (o giroscópio gira sem atrito), o magneto pode oscilar sobre a direção de equilíbrio.

Um dipolo magnético experimenta um torque em um campo magnético descrito pela seguinte equação:

$$\vec{T} = \vec{\mu} \times \vec{H}$$
(1.3)

- 4 -

em mecânica quântica $\vec{\mu}$ é um operador, mas um comportamento similar é observado para o seu valor médio < $\vec{\mu}$ >.

Classicamente temos:

$$\hbar \frac{d\vec{J}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{H}$$
(1.4)

Substituindo (1.2) em (1.4), obtemos

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{H} \times \vec{\mu}$$
(1.5)

Poderíamos ter chegado à mesma equação de movimento utilizando mecânica quântica através de um teorema para a derivada temporal do valor esperado de um operador independente do tempo⁽¹⁶⁾,

$$\frac{d\langle \vec{\mu} \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle [\vec{x}, \vec{\mu}] \rangle \qquad (1.6)$$

onde \mathcal{X} ($\mathcal{X} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}$) é a hamiltoniana do sistema. Assim:

$$\frac{d\langle \vec{\mu} \rangle}{dt} = \gamma \vec{H} \times \langle \vec{\mu} \rangle \qquad (1.7)$$

Se temos um grande número de dipolos não interagentes e se N é o número de dipolos por unidade de volume, então a magnetização resultante é

$$M = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{n} \vec{\mu}_{i}$$
 (1.8)

e satisfaz também a equação (1.5),

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{H} \times \vec{M}$$
(1.9)

Vamos considerar a equação (1.5) onde \vec{H} é independente do tempo. Se tomarmos $\vec{H} = H_o \hat{z}$, teremos

Fig. 1.1 - A Precessão de Larmor do Momento Magnético, $\vec{\mu}$, em um Campo Magnético Externo Constante, \vec{H} ⁽¹⁶⁾

Podemos também empregar um sistema de coordenadas girando com o momento magnético (isto simplificará quando analisarmos casos mais complicados). Tomando a derivada de $\vec{\mu}$ em relação ao tempo, esta será diferente no sistema linha⁽¹⁵⁾

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \frac{d'\vec{\mu}}{dt} + \vec{\Omega} \times \vec{\mu}$$
(1.10)

onde a diferença entre o sistema fixo e o girante se dá porque os vetores unitários do sistema de coordenadas girante variam com o tempo. Substituindo (1.5) em (1.10), teremos



- 6 -

$$\frac{d'\vec{\mu}}{dt} = (\gamma \vec{H} - \vec{\Omega}) \times \vec{\mu} \qquad (1.11)$$

Se escolhemos $\vec{\Omega} = \gamma \vec{H}$ encontramos que $\vec{\mu}$ é uma constante de movimento no sitema girante. Podemos definir um campo magnético efetivo, \vec{H}_{μ} , tal que

$$\frac{d'\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{H}_{e} \times \vec{\mu}$$
(1.12)

onde $\vec{H}_{e} = \vec{H} - \vec{\Omega}/\gamma$. Como $\vec{H} = \vec{\Omega}$ estão na direção de z este resultado retorna à figura (1.1), onde $\vec{\mu}$ gira em torno de \vec{H}_{e} , com freqüência $\Omega = \gamma H_{o}$ (esta freqüência é chamada de freqüência de Larmor).

Vamos agora considerar um problema mais parecido com aquele encontrado no laboratório, onde não temos apenas um campo indepedente do tempo, mas há outro, perpendicular, que depende do tempo. A geometria desses campos, geralmente, é a de uma componente constante, H_o , ao longo do eixo-z e uma componente oscilante ao longo do eixo-x e com uma amplitude de 4H₁(pico-a-pico).

Teoricamente, a geometria conveniente é a de um campo girante H₁ que depende do tempo. Escrevendo o campo experimental temos

 $\vec{H}_1 = \hat{i} 2H_1 \cos\omega t = H_1(\hat{i} \cos\omega t + \hat{j} \sin\omega t) + H_1(\hat{i} \cos\omega t - \hat{j} \sin\omega t).$

O segundo termo gira opostamente à direção da precessão de Larmor não causando ressonância magnética, e resultará apenas em pequenas modificações dos efeitos da outra componente, contanto que $H_1 << H_0$. Então usaremos o campo total como sendo:

$$\vec{H} = \hat{i} H_1 \cos \omega t + \hat{j} H_1 \sin \omega t + \hat{k} H_0$$
 (1.13)

- 7 -

Substituindo \vec{H} em (1.11), obteremos

$$\frac{d\dot{\vec{\mu}}}{dt} = (\gamma \vec{H} - \omega \hat{k}) \times \vec{\mu} \qquad (1.14)$$

e agora

$$\gamma \vec{H} = \gamma \vec{H} - \omega k \qquad (1.15)$$

 $com \hat{i}' = \hat{i} cos\omega t + \hat{j} sen\omega t, então$

$$\vec{H}_{\bullet} = H_1 \hat{i}' + (H_0 - \omega/\gamma) \hat{k}'$$
 (1.16)

Se observarmos a equação (1.16), vemos que \vec{H}_{e} no sistema girante independe do tempo.

Em ressonância a freqüência do sistema girante é igual a freqüência de Larmor (γH_0), ou seja, $\omega = \gamma H_0$, e assim $\vec{H}_e = \vec{H}_1$. Longe da ressonância magnética, \vec{H}_e é aproximadamente paralelo ou antiparalelo a H₀ e é muito maior que H₁.

Similar ao exemplo anterior teremos $\vec{\mu}$ precessionando ao redor de \vec{H}_{e} com freqüência γH_{e} , entretanto agora \vec{H}_{e} também precessiona em torno de H_o com freqüência ω .



FIG. 1.2 - Precessão de $\vec{\mu}$ com um campo oscilante.⁽¹⁶⁾

Podemos notar que o movimento resultante do momento magnético depende de suas condições iniciais e das quantidades ω e \vec{H}_e . Por exemplo, na fig. 1.2 o momento magnético não está na posição de equilíbrio ($\vec{\mu} = \mu \hat{z}$) e ω não é igual a γH_o , ou seja, não está em ressonância. Vamos agora supor que $\vec{\mu} = \mu \hat{z}$ (equilíbrio térmico) e $\omega = \gamma H_o$ (condição de ressonância).



Fig. 1.3 - A componente $\vec{\mu}$ ao longo de \vec{H}_{o} versus tempo em ressonância magnética.⁽¹⁶⁾

Um sinal produzido pelas componentes transversais da magnetização que estão girando com a freqüência de Larmor (γH_o), muda a quantidade de microonda refletida pela cavidade, que incidirá no detector.

1.3 - As Equações de Bloch

Existem várias formas diferentes de se construir uma teoria de ressonância paramagnética eletrônica (RPE): (1) Na aproximação fenomenológica clássica escrevemos a equação diferencial de Bloch para a dependência da magnetização volumétrica, e então resolvemos estas equações para várias condições iniciais⁽¹⁶⁾. (2) Na técnica de matriz densidade

- 8 -

calculamos a magnetização volumétrica pela mecânica quântica, somando todos os elementos diagonais⁽²⁰⁾. Efeitos dependentes do tempo surgem da equação de movimento do operador matriz densidade. (3) Do ponto de vista de equação secular escrevemos a matriz do hamiltoniano e a diagonalizamos, para obtermos os níveis de energia e autofunções⁽²²⁾.

Aqui escolheremos o primeiro método, as equações fenomenológicas de Bloch, que é coerente com a visão clássica desenvolvida até aqui.

Na seção anterior discutimos as mudanças que ocorrem na orientação do momento magnético devido apenas ao campo magnético, mas esta é uma descrição idealizada. Na realidade após um tempo característico (tempo de relaxação), o momento magnético, ou melhor, a magnetização relaxa para seu valor de equilíbrio.

A energia de um dipolo magnético sobre a influência de campo magnético é

$$\mathbf{E} = -\vec{\mu} \cdot \vec{\mathbf{H}} \tag{1.17}$$

sendo $\vec{H} = H_{o}\hat{z}$. Então:

$$\mathbf{E} = -\mu_{\mathbf{z}}\mathbf{H}_{\mathbf{z}} \tag{1.18}$$

a energia do sistema é mínima quando na situação acima, onde $\vec{\mu} = \mu_z$ paralelo ao campo magnético H_o (esta situação também é válida para magnetização).

A mudança na energia do sistema sem a variação do campo magnético, fazendo a magnetização relaxar para seu valor de equilíbrio, ocorre devido a mecanismos de interação spin-rede, é a chamada relaxação spin-rede ou longitudinal. Se este processo leva a magnetização para o equilíbrio exponencialmente, obedece

$$\frac{d'M_z}{dt} = \frac{M_o - M_z}{T_i}$$
(1.19)

- 9 -

onde T_1 é o tempo característico de relaxação spin-rede. Podemos ter também outro caso de relaxação, onde não há influência na energia do sistema. Este processo ocorre com as componentes transversais da magnetização, causado por campos locais produzidos pelos dipolos vizinhos. Estes campos locais geram uma incoerência na precessão das componentes transversais da magnetização, anulando-as. Este processo é chamado relaxação spin-spin, e se assumimos que esta incoerência nas componentes da magnetização ocorre exponencialmente, temos:

$$\frac{d'M_{x}}{dt} = -\frac{M_{x}}{T_{2}} \qquad e \qquad \frac{d'M_{y}}{dt} = -\frac{M_{y}}{T_{2}} \qquad (1.20)$$

onde T₂ é o tempo característico de relaxação spin-spin.

Se transformarmos para o sistema de coordenadas fixo obtemos as seguintes equações propostas por Bloch:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma (\vec{H} \times \vec{M})_x - \frac{M_x}{T_2}$$
(1.21)

$$\frac{dM_{y}}{dt} = \gamma (\vec{H} \times \vec{M})_{y} - \frac{M_{y}}{T_{2}}$$
(1.22)

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma (\vec{H} \times \vec{M})_z - \frac{M_z - M_o}{T_1}$$
(1.23)

É importante ressaltar que muitas amostras paramagnéticas não obedecem as equações de Bloch, embora freqüentemente estas equações ainda são de valor qualitativo ou mesmo semiquantitativo para tais amostras.

Vamos agora explicar o que é um decaimento de indução livre (free indution decay) com um pulso de 90°.

Assumiremos inicialmente que À tem seu valor de equilíbrio térmico (À = x À). Se ligarmos À por um tempo de

- 11 -

 $\pi/2\gamma H_1$ e se $\omega = \gamma H_0$, então a magnetização terá a mesma magnitude, mas estará girando no plano xy na freqüência de Larmor (isto é comumente chamado pulso de 90°). Escolheremos t=0 logo após o pulso de 90° (magnetização está no plano xy). Então para t=0, temos $\vec{M}(0) = M_0\hat{i}$. As soluções das equações de Bloch no sistema girante são:

$$M_{x}^{}, = M_{o}^{} \exp(-t/T_{2}^{})$$
 (1.24)

$$M_{\rm u}, = 0$$
 (1.25)

$$M_{r}, = M_{o}[1 - \exp(-t/T_{1})]$$
 (1.26)

No sitema de coordenadas fixo temos:

$$M_{\mu} = M_{\mu} \exp(-t/T_{\mu})\cos\omega t \qquad (1.27)$$

$$M_{\mu} = M_{\mu} \exp(-t/T_{\mu}) \operatorname{sen} \omega t \qquad (1.28)$$

$$M_{-} = M_{-} [1 - \exp(-t/T_{+})] \qquad (1.29)$$

Mostraremos a figura (1.4) para a solução da equação (componente M_x) acima.



Fig. 1.4 - Uma componente transversal de M após um pulso de 90° .⁽¹⁶⁾

A oscilação amortecida mostrada na figura (1.4) é a forma do sinal observado para um experimento de free indution decay.

A condição de ressonância é procurada variando o campo magnético ou a freqüência e observando os efeitos sobre a magnetização. No caso de ressonância paramagnética eletrônica o que variamos é o campo magnético e nestes casos ($\gamma H_o - \omega$) depende do tempo e a solução geral das equações de Bloch pode ser muito complicada. Discutiremos agora uma situação onde podemos resolver estas equações e que nos interessa.

Quando a variação do campo magnético é muito lenta a relaxação do sitema mantém uma magnetização constante no sistema de coordenadas girante com o campo oscilante. Isto é o que chamamos de passagem lenta.

No sistema girante, temos que

$$\vec{H}_{e} = H_{1}\hat{i}' + (H_{o} - \omega/\gamma)\hat{k}'$$
 (1.30)

As equações de Bloch neste sistema de referência são

$$\frac{d'M_{x'}}{dt} = \gamma(\vec{H}_{e} \times \vec{M})_{x'} - \frac{M_{x'}}{T_{2}}$$
(1.31a)

$$\frac{d'M_{y}}{dt} = \gamma(\vec{H}_{e} \times \vec{M}_{y}), - \frac{M_{y}}{T_{2}}$$
(1.31b)

$$\frac{d'M_z}{dt} = \gamma(\vec{H}_e \times \vec{M})_z, - \frac{M_z, - M_o}{T_1}$$
(1.31c)

Resolveremos estas equações sob condição de passagem lenta, então como foi dito anteriormente a magnetização neste caso é constante no sistema girante,

- 12 -

- 13 -

$$\frac{d'M_x}{dt} = \frac{d'M_y}{dt} = \frac{d'M_z}{dt} = 0 \qquad (1.32)$$

Usando esta condição, obteremos para (1.31)

•

$$\frac{1}{T_2} M_{x}^{+} + (\gamma H_0^{-} - \omega) M_y^{+} = 0 \qquad (1.33a)$$

$$(\gamma H_{o} - \omega)M_{x}, - \frac{1}{T_{2}}M_{y}, - \gamma H_{1}M_{z}, = 0$$
 (1.33b)

$$\gamma H_1 M_y, -\frac{1}{T_1} M_z, = -\frac{M_o}{T_1}$$
 (1.33c)

e depois de alguma álgebra, encontramos

$$M_{x}, = \frac{\gamma H_{1}(\gamma H_{o} - \omega)(T_{2})^{2}}{1 + (\gamma H_{o} - \omega)^{2}(T_{2})^{2} + (\gamma H_{1})^{2}T_{1}T_{2}} M_{o} \qquad (1.34a)$$

$$M_{y}, = \frac{-\gamma H_{1}T_{2}}{1 + (\gamma H_{0} - \omega)^{2}(T_{2})^{2} + (\gamma H_{1})^{2}T_{1}T_{2}} M_{0} \qquad (1.34b)$$

$$M_{z}^{}, = \frac{1 + (\gamma H_{o}^{} - \omega)^{2} (T_{2}^{})^{2}}{1 + (\gamma H_{o}^{} - \omega)^{2} (T_{2}^{})^{2} + (\gamma H_{1}^{})^{2} T_{1}^{} T_{2}^{}} M_{o}^{} \qquad (1.34c)$$

A magnetização é definida através da dispersão (χ ') e da absorção (χ "), onde

$$\chi' = \frac{M_x}{2H_1}$$
, e $\chi'' = -\frac{M_y}{2H_1}$ (1.35)

É comum definir a susceptibilidade magnética complexa:

$$\hat{\chi} = \chi' + j\chi''$$
 (1.36)

de tal forma que

$$M_{x} = 2 \operatorname{Re} \left[\hat{\chi} H_{1} e^{j\omega t} \right]$$
$$M_{y} = 2 \operatorname{Im} \left[\hat{\chi} H_{1} e^{j\omega t} \right]$$

Podemos agora «escrever (1.34) em função da susceptibilidade complexa:

$$\chi' = \frac{\gamma(\gamma H_{o} - \omega)(T_{2})^{2}}{2[1 + (\gamma H_{o} - \omega)^{2}(T_{2})^{2} + (\gamma H_{1})^{2}T_{1}T_{2}]} M_{o} \qquad (1.37)$$

$$\chi'' = \frac{\gamma T_2}{2[1 + (\gamma H_0 - \omega)^2 (T_2)^2 + (\gamma H_1)^2 T_1 T_2]} M_0 \qquad (1.38)$$

que para pequenos valores de H_1 , isto é, $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 << 1$:

$$\chi'' = \frac{\gamma T_2}{[1 + (\gamma H_0 - \omega)^2 (T_2)^2]} M_0 \qquad (1.39)$$

$$\chi' = \frac{1}{2} (\gamma H_{o} - \omega) T_{2} \chi''$$
 (1.40)

A saturação ocorre quando a freqüência de precessão, YH1, torna-se maior do que a freqüência de relaxação correspondente, 1/T,

$$\gamma^{2}H_{1}^{2}T_{1}T_{2} \ge 1$$
 (1.41)

A potência média dissipada por unidade de volume da amostra é:

$$\overline{P}_{\mathbf{v}} = \chi^{\prime\prime} \omega H_{1}^{2} \qquad (1.42)$$

Vemos que o único têrmo que contribui para a dissipação de energia é aquele que contém χ ".

Nos experimentos de ressonância magnética um campo magnético oscilante adicional é aplicado paralelo a \vec{H}_{o} , chamado de campo de modulação. Se for utilizado um detector sensível à fase, o sinal observado será proporcional às derivadas de χ ' e χ " em relação a H_{o} .



Fig. 1.5 - A derivada da absorção e dispersão obtidas resolvendo as equações de Bloch para passagem lenta.⁽¹⁶⁾

CAPITULO II

PROPRIEDADES CRISTALOGRAFICAS

2.1 - Introdução

Uma grande variedade de óxidos vem sendo preparada nos últimos 30 anos e uma vasta literatura sobre estes óxidos é encontrada com os mais variados tipos de composições. Muitos destes óxidos têm estrutura cristalina perovskita ou estruturas relacionadas, onde vários autores têm observado ordenamento de vacâncias^(1,3,5).

As amostras que estudamos são composições da ferrita bi-cálcica ($Ca_2Fe_2O_5$) com adição de nióbio (Nb), de onde obtemos a composição $Ca_2Fe_{2-x}Nb_xO_{5+x}$. Neste capítulo vamos descrever as propriedades cristalográficas das amostras e como foram sintetizadas.

2.2 - Estrutura Perovskita e Ferrita Bi-cálcica

Os compostos ABO_3 têm estrutura perovskita "ideal", citada em várias referências^(1,2). Esta estrutura é a mesma encontrada para o mineral perovskita $CaTiO_3$, como mostra a figura 2.1. Este arranjo atômico com estrutura cúbica simples, onde os átomos de cálcio estão localizados nos vértices, os oxigênios nos centros das faces e o titânio aproximadamente no centro do prisma, tem mantido o nome perovskita.





Fig. 2.1 – Estrutura Perovskita Ideal (cúbica): a) Cátion B (Ti) na origem. b) Cátion A (Ca) na origem⁽⁵⁾.

Pode-se ter também compostos ABO_3 com estrutura perovskita que possuem cela unitária ortorrômbica; como é o caso dos monocristais de $GdFeO_3^{(5)}$, onde esta estrutura foi primeiro identificada.



Fig. 2.2 - Estrutura Ortorrômbica de $GdFeO_3^{(5)}$.

O composto que analisamos é derivado da ferrita bi-cálcica, portanto devemos saber um pouco mais sobre esta, já que é uma ferrita com propriedades similares, ou mesmo coincidentes com as amostras estudadas; além disso, há uma grande quantidade de referências sobre ela $^{(1,3)}$. A ferrita bi-cálcica pertence ao grupo espacial Pmna e possui cela ortorrômbica, onde a = 5.429 ± 0.005 Å, b = 14.776 ± 0.01 Å e c = 5.596 ± 0.05 Å^(1,3).

Ela deriva da estrutura perovskita com a supressão de uma cadeia de oxigênios ao longo da direção [101] a cada quatro átomos de oxigênio. Conseqüentemente, com o surgimento da vacância, o íon de Fe se desloca ligeiramente de sua posição original para colocar-se mais ao centro do poliedro de quatro vértices formado pelos oxigênios⁽¹⁾. Assim, perpendicularmente à direção [001], há uma sucessão de camadas de octaedros ligados entre si por filas distorcidas de tetraedros que formam planos intermediários. A figura 2.3 é um modelo da estrutura cristalina da ferrita bi-cálcica com ordenamento aniônico ao longo da direção [101].



Fig. 2.3 - Estrutura Ideal da Perovskita CaTiO₃ e da Ferrita Bi-cálcica Ca₂Fe₂O₅⁽¹⁾.

2.3 - Ferrita Bi-cálcica com adição de nióbio

Agora que já sabemos o que é uma estrutura perovskita e como é a estrutura da ferrita bi-cálcica, veremos como o ion de nióbio se arranja nesta estrutura. Geralmente os niobatos tém coordenação seis, ou seja, "estão ligados a seis oxigênios. Desta afirmação podemos concluir que os nióbios preferirão os sítios octaédricos para substituirem os átomos de ferro, o que foi confirmado por medidas de espectroscopia de infra-vermelho, observando-se as bandas de absorção que são características de cada sítio onde se localizam os átomos de ferro⁽¹⁾.

As ferritas foram preparadas de acordo com a fórmula: $2CaCO_3 + (1-x/2)Fe_2O_3 + (x/2)Nb_2O_5 \longrightarrow Ca_2Fe_{2-x}Nb_xO_{5+x} + 2CO_2$, onde $0 \le X \le 1$. Foram sintetizadas no IFQSC pelo prof. I.J.Moraes (UFG), que gentilmente nos cedeu as amostras.

Estas ferritas foram preparadas pelo processo de sinterização, que é um processo de sintetização em fase sólida. O termo sinterização é usado para descrever os fenômenos que ocorrem quando produtos sólidos são produzidos a partir de pós inorgânicos aquecidos a uma certa temperatura. Durante este tratamento térmico as partículas se aglutinam diminuindo o volume vazio que existia na mistura inicial⁽¹⁾. A composição destes óxidos depende da temperatura de recozimento e da pressão parcial de oxigênio mantida durante a síntese, sendo que estes parâmetros determinam a razão de defeitos de oxigênios.

As ferritas de $Ca_2Fe_{2-x}Nb_xO_{5+x}$ são compostos do tipo perovskita cuja fórmula geral é ABO₃, onde A é o cátion maior e B o cátion menor. Pode-se ter também mais de um elemento presente na posição B formando compostos com fórmula geral ABB'O₃^(1,2).

Há pouca literatura sobre a ferrita $Ca_2Fe_{2-x}Nb_xO_{5+x}$. Segundo Galasso⁽²⁾, a composição Ca_2FeNbO_6 tem a(A)=3.89, b(A)=3.88 e c(A)=3.89, e possui sistema cristalino monoclínico

- 19 -

com β =91⁰2'; Nakagawa e Nomura⁽⁴⁾ dizem que a composição CaFe_{1/3}Nb_{2/3}O₃ tem uma estrutura perovskita distorcida ortorrômbica com a(Å)=5.55, b(Å)=7.82 e c(Å)=3.89 e, finalmente, Moraes⁽¹⁾, que sintetizou várias amostras de Ca₂Fe_{2-x}Nb_xO_{5+x} com diferentes concentrações de nióbio, nos dá uma tabela da qual mostraremos apenas alguns elementos que estudamos neste trabalho.

TABELA 2.I DADOS CRISTALOGRÁFICOS DAS AMOSTRAS UTILIZADAS

COMPOSIÇÃO	TEMPERATURAS DE SÍNTESE	TEMPO	ESTRUTURA
Ca ₂ FeNbO ₆	1300°C	24h	cúbica
Ca ₂ Fe _{1.2} Nb _{0.1}	в ⁰ 5.в 1300°С	15h	cúbica
$Ca_2Fe_{1.25}Nb_0$.75 ⁰ 5.75 1200°C	31h	cúbica

Nos compostos acima encontramos somente amostras com estrutura cúbica, mas na tabela da referência [6] alguns têm estrutura cristalina cúbica, outros têm estrutura ortorrômbica e há ainda compostos onde estas duas estruturas coexistem. Nas ferritas com estrutura cúbica o níobio também subistituí os íons de Fe nos sítios tetraédricos, mas neste caso cede oxigênio aos tetraedros transformando-os em octaedros.⁽¹⁾

- 20 -

CAPITULO III

PROPRIEDADES MAGNETICAS

3.1 - Introdução

No estudo das propriedades de qualquer sólido é importante conhecer quais ions estão presentes e como eles estão situados na rede. Teorias de magnetismo são primeiramente teorias de estrutura eletrônica.

O magnetismo é devido ao movimento de elétrons. Embora alguns núcleos atômicos possuam momentos de dipolo magnético permanentes, estes são pequenos para produzir efeitos significativos; isso somente ocorre em circunstâncias especiais obtidas a temperaturas abaixo de 1.0 K ou quando a amostra está sujeita a um campo eletromagnético de certa freqüência para excitar o movimento de precessão ressonante do núcleo.

Há uma grande variedade de materiais magnéticos que exibe ordenamento espontâneo em um largo intervalo de momentos magnéticos localizados abaixo de uma temperatura crítica, que é característica de cada substância.

Os sistemas magnéticos vém sendo classificados, geralmente, como ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos, correspondendo a momentos magnéticos de alinhamento paralelo, antiparalelo e antiparalelo não equivalente, respectivamente. Algumas substâncias mostram ainda arranjos bem mais complexos.

A natureza do campo de troca interno em ferromagnetos é tal que abaixo da temperatura crítica, T_c (temperatura de Curie), os momentos atômicos individuais são alinhados paralelos aos outros, resultando em uma grande magnetização espontânea da amostra em alguma direção arbitrária se o sistema for isotrópico. A magnetização espontânea M(T) é uma função da temperatura T, e anula-se acima e na temperatura crítica. Sua temperatura próximo e abaixo de T_c simula o seguinte comportamento para a magnetização dependente da temperatura

$$M(T) \approx M(0) (1 - T/T_c)^{\beta} \qquad \text{para } T \neq T_c \qquad (3.1)$$

onde M(0) é a saturação da magnetização e corresponde ao alinhamento dos momentos, e β é o expoente crítico, próximo de 0.36. Na região de baixa temperatura, isto é, T+O, a dependência de M(T) tem uma forma de potência dada por:

$$M(T) = M(0)(1-a_1T^{3/2}-a_2T^{5/2}-...)$$
(3.2)

onde os a's são constantes. Na temperatura de Curie (T_c) , ocorre uma transição da fase ferromagnética para paramagnética . Na fase paramagnética $(T > T_c)$ a resposta do sistema para um campo magnético externo aplicado obedece à lei de Curie-Weiss

$$\chi = \frac{C}{T - T_c}$$
 (3.3)

A lei de Curie-Weiss acima é baseada na aproximação de campo médio (ou campo molecular de Weiss).

Um sistema antiferromagnético consiste em duas ou mais sub-redes magnéticas equivalentes interpenetrantes. O caso mais simples é quando os momentos locais são representados por duas sub-redes interpenetrantes de estruturas idênticas A e B, onde temos cada átomo de A como primeiros vizinhos um certo número de átomos B e vice-versa. Dentro de cada sub-rede os momentos têm a mesma direção e magnitude, mas os momentos das duas sub-redes são opostamente dirigidos, somando um momento total igual a zero. Vejamos abaixo uma estrutura magnética do tipo G, com magnetização máxima de cada sub-rede em 0°K.



Fig. 3.1 - Estrutura Magnética Antiferromagnética Tipo G com duas Sub-redes Ordenadas da Ferrita LaFeO₃⁽¹⁾.

A natureza do campo interno é tal que abaixo da temperatura de transição T_N (temperatura de Néel), as duas sub-redes são ordenadas com os momentos de uma das sub-redes apontando na direção oposta ao momento da segunda sub-rede. Na ausência de campo magnético externo a magnetização resultante é zero, embora a magnetização espontânea de cada sub-rede tenha uma dependência com a temperatura, similar à ferromagnética.

Uma importante característica dos antiferromagnetos é que a susceptibilidade magnética^e tem um máximo na temperatura de Néel (T_N), acima da qual mostra o mesmo comportamento de um sistema paramagnético. Abaixo de T_N a susceptibilidade média diminui, alcançando um valor finito em T=0. Quando o campo magnético externo é paralelo à direção de magnetização da sub-rede, a susceptibilidade $\chi_{//}$ vai a zero em T=0. Isto ocorre porque os momentos na sub-rede com spin para baixo não podem girar devido ao forte campo interno. Por outro lado, quando o campo externo é normal à magnetização, as sub-redes respondem

- 24 -

fracamente e χ_{\perp} tem um valor constante de T=0 a T=T_N. Acima de T_N a susceptibilidade segue a lei

$$\chi = \frac{\text{constante}}{T + \theta}$$
(3.4)

onde é esperado que $\theta=T_N$. Experimentalmente nota-se que θ/T_N é diferente da unidade por causa dos efeitos de interação intersub-redes.

Para o ferrimagnetismo, Néel generalizou seu conceito de ordenamento antiferromagnético para uma situação onde duas ou mais sub-redes magnéticas não são equivalentes. Acima da temperatura de transição, ferrimagnetos mostram comportamento paramagnético. A susceptibilidade é descrita pela lei de Curie-Néel

$$\frac{1}{x} = \frac{1}{x_{o}} + \frac{T}{C} - \frac{D}{T-T_{c}}$$
(3.5)

onde χ_{a} , C e D são constantes.

Temos discutido algumas características físicas dos sistemas ordenados magneticamente sem especificar a natureza do momento magnético e a origem do campo interno de Weiss. Os momentos magnéticos atômicos surgem dos spins não emparelhados dos elétrons e de seus momentos orbitais não nulos. O valor do campo interno nestes sistemas é conhecido ser da ordem de $10^{6}-10^{7}$ G, como estimado pela temperatura de transição T_c. Assim, o campo não surge da interação magnética de dipolo-dipolo que dá campos muito menores, da ordem de 10^{3} G⁽⁸⁾. A origem do intenso campo interno de Weiss só foi entendida com o surgimento, em 1928, de um novo modelo para interação Coulômbiana, chamada interação de troca. 3.2 - Interação de Troca

A mais importante fonte de interação magnética é a comum interação elétron-elétron. De fato, para uma primeira aproximação, muitas teorias de magnetismo ignoram totalmente o acoplamento spin-órbita e dipolo-dipolo, retendo-se apenas em interações coulombianas.

Quando dois elétrons estão separados por uma distância suficientemente grande para suas funções de ondas $\Psi_1 = \Psi_2$ não se sobreporem, a interação eletrostática entre eles é aquela que a fórmula clássica de Coulomb sugere. Assim, $|\Psi_1|^2 = |\Psi_2|^2$ são as densidades de carga da nuvem eletrônica, a energia eletrostática

$$E_{c} = \iint \frac{|\psi_{1}|^{2} d\tau_{1} |\psi_{2}|^{2} d\tau_{2}}{r_{12}}$$
(3.6)

onde os dois volumes elementares $d\tau_1 = d\tau_2$ são separados pela distância r_{12} e as integrações estão sobre os volumes de ambas as nuvens eletrônicas. Existirá uma energia eletrostática adicional se houver alguma sobreposição das duas nuvens eletrônicas, como uma conseqüéncia do requerimento fundamental que as funções de onda representando dois elétrons devem ser antissimétricas nas coordenadas de ambas. Esta energia eletrostática é chamada energia de troca.

A energia de troca de um par de elétrons depende fortemente da orientação relativa de seus momentos de spins. Para dada órbita, a dependência de spin é determinada pelo valor esperado do produto escalar dos vetores momentos de spin dos dois elétrons

$$\mathbf{E}_{\bullet \mathbf{x}} = -2\mathbf{J} < \mathbf{S}_{\mathbf{i}} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{j}} > \tag{3.7}$$

onde os **Gracătes** indicam uma média sobre o movimento dos elétrons, $S_i \in S_j$ são vetores representando o momento de spin dos elétrons e a constante J é a integral de troca. O valor da integral de troca é determinado pela natureza e grau da sobreposição de $\Psi_1 = \Psi_2$. A magnitude de J diminui rapidamente com a diminuição da sobreposição da função de onda e pode em princípio ser negativa ou positiva.

Em um sólido cada um dos íons magnéticos interagem igualmente com seus z vizinhos. Sua energia de troca total com seus vizinhos é

$$\mathbf{E}_{\bullet \mathbf{x}} = -2\mathbf{J} \sum_{i} \langle \mathbf{S}_{i} \cdot \mathbf{S}_{j} \rangle \qquad (3.8)$$

onde a soma é sobre os vizinhos. No capítulo VI faremos uma discussão mais detalhada.

A interação magnética que temos descrito é conhecida como interação de troca direta, porque surge da interação Coulombiana direta entre os elétrons dos ions. Freqüentemente acontece que ions magnéticos são separados por ions não magnéticos (com camada eletrônica completa). É então possível para os ions magnéticos ter uma interação magnética mediada pelos elétrons em seus vizinhos não magnéticos comuns. Este tipo de interação magnética é chamada de supertroca.

3.3 - Estrutura Magnética da Ferrita Bi-cálcica

Como foi dito no capítulo II, as amostras $Ca_2Fe_{2-x}Nb_xO_{5+x}$ são derivadas da ferrita bi-cálcica ($Ca_2Fe_2O_5$); assim, são o ponto de partida para entendermos as ferritas com adição de nióbio.

O arranjo magnético da ferrita bi-cálcica é análogo a

- 26 -

uma estrutura antiferromagnética do tipo G, onde cada íon Fe^{3+} está posicionado de tal modo que seus vizinhos mais próximos tém seus momentos orientados antiparalelamente ao seu. As duas subredes cristalográficas podem se decompor em quatro sub-redes magnéticas (1, 2, 3, 4), veja figura 3.2, acopladas antiferromagneticamente entre si. Do antiparalelismo imperfeito dos spins nasce uma fraca componente ferromagnética.



Fig. 3.2 - Estrutura Magnética da Ferrita Bi-cálcica⁽³⁾.

Na referência [3] foram feitas medidas da susceptibilidade magnética, usando uma balança de Faraday, e encontrou-se uma temperatura de transição magnética muito elevada em T_N = 725K para ferrita bi-cálcica.

A estrutura eletrônica do íon Fe^{3+} , ⁶S, corresponde a um momento orbital nulo e a um spin 5/2. Ela dá lugar a uma acoplamento antiferromagnético forte entre primeiros vizinhos, uma vez que a ligação $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ é de 180^{°(3)}.

A teoria de campo molecular, neste caso, permite a associação da integral de troca J com a temperatura de Néel T_N,

- 27 -
- 28 -

$$\frac{J_{\bullet}}{k} = \frac{-3T_{N}}{2S(S+1)z}$$
(3.9)

onde S é o spin comum a todos os íons de Fe³⁺(S = 5/2), z é o número de primeiros vizinhos magnéticos e T_N é a tempertura de transição^(1,3).

A ferrita bi-cálcica, como descrito no capítulo II, possui sítios tetraédricos e octaédricos. Cada íon de ferro dos sítios octaédricos (4a) possui seis vizinhos magnéticos e dos sítios tetraédricos (4c) possui quatro. Pode-se calcular J_e/k , fazendo uma média para que cada íon Fe³⁺ tenha cinco vizinhos magnéticos. A equação (3.9) nos permite obter um valor médio de J_e devido às interações (4a)-(4a), (4a)-(4c) e (4c)-(4c), e tem-se $J_e/k = -24.8K$.

3.4 - Amostras Derivadas da Ferrita Bi-Cálcica

A introdução de ions diamagnéticos em uma rede da ferrita bi-cálcica provoca uma modificação sensível nas propriedades magnéticas, mas conserva a sua fase anterior de caráter antiferromagnético, como foi observado em outras amostras derivadas da ferrita bi-cálcica^(1,11,12,13).

Com a substituição do ferro por ions diamagnéticos foram encontradas diferentes temperaturas de transições magnéticas. Como exemplo podemos citar as amostras de $Ca_2Al_{12-x}Fe_xO_{19}$, que apresentam um ordenamento magnético para x=4.8 e x=6 em 77 K⁽¹¹⁾. Outras amostras, como as perovskitas $Ca_{1-x}La_xFeO_3$ (0≤ X ≤1) preparadas sobre alta pressão de oxigênio, apresentaram diminuição da temperatura de Néel com aumento da concentração de $Ca^{(12)}$.

Autores como GRANT et al.⁽¹³⁾ têm investigado a variação da temperatura de Néel para amostras antiferromagnéticas $Ca_2Fe_{2-x}M_xO_5$ com diferentes concentrações de M = Ga³⁺(0 \leq X \leq 1.5) e Sc³⁺(0 \leq X \leq 0.5), onde os íons de Ga³⁺ substituem os íons de Fe³⁺ nos sítios tetraédricos e os íons de Sc³⁺nos sítios octaédricos.

Através de uma tabela dada por GRANT et al. observa-se que, à medida que as concentrações aumentam, a temperatura de Néel diminui. Na temperatura de transição foi observado que a componente magnética diminui, mas não há indicação de duas temperaturas de Néel correspondendo a cada sub-rede magnética.

- 29 -

CAPITULO IV

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 - Introdução

Neste capítulo procuraremos descrever os equipamentos utilizados nos experimentos, bem como todos os passos para obtenção dos espectros de RPE para que se tenha uma visão clara das condições em que as medidas foram efetuadas.

4.2 - Equipamentos Utilizados

Nas experiências foram utilizados basicamente dois equipamentos: um espectrômetro de RPE e um sistema para esfriar as amostras no intervalo de temperatura de 4.2 a 300.0K.

4.2.1 - O Espectrômetro de Ressonância Paramagnética Eletrônica

Um espectrômetro de RPE primitivo, e talvez o experimento mais simples conceitualmente, consiste em um tubo de klystron (para gerar microonda), um magneto (para gerar campo magnético constante) e um crystal detector (para detectar a corrente). A figura 4.1 ilustra este espectrômetro de ressonância paramagnética eletrônica, mostrando um cristal paramagnético inserido na guia de onda.





Fig. 4.1 - Espectrômetro de transmissão simples. (16)

Existem vários tipos de espectrômetros usados para observar RPE. As diferenças entre eles consistem basicamente no tipo de detector utilizado, na forma de processar o sinal e no tipo de cavidade ressonante.

O nosso espectrômetro opera na banda-X ($\lambda \cong 3$ cm, F \cong 9GHz) e é do fipo "ponte de microondas" contendo em cada um dos braços do "T mágico" um klystron, uma cavidade ressonante de reflexão, uma impedância variável e um diodo detector. No esquema abaixo ilustraremos nosso espectrômetro através de um diagrama simples,



Fig. 4.2 - Esquema do Espectrômetro de RPE do nosso laboratório.

 $K \rightarrow Klystron - gerador de microondas. Klystron reflexivo$ varian (VA-265), com operação típica em 9GHz de frequência epotência de saída de 865mW.

IF → Isolador de Ferrite - deixa passar microondas somente em uma direção. É utilizado com a preocupação de proteger equipamentos, como o klystron, por exemplo. Silvers Lab, Freq. 8.5 - 9.5GHz.

AT → Atenuador - atenua a potência de microonda e é de grande importância para a escolha de uma potência desejada, por exemplo para que não haja saturação da amostra. HP, atenuação máxima 50dB.

D → Defasador - defasa a microonda. Utilizado para acertar a fase da microonda refletida pela cavidade com a microonda do braço de referência. HP, 0 - 360°

 $M \rightarrow Mixer$ e Pré amplificador - depende da detecção em questão. Para a detecção homodina (mais comum) funciona como um diodo detector. Para detecção superheterodina funciona como um misturador (multiplicador) da micronda de freqüência F (do klystron) com outra ligeiramente diferente, gerada pelo oscilador local com freqüência f. O misturador gera, a partir destas freqüências, um sinal com freqüência intermediária FI = (F - f) e pré-amplifica este sinal. Varian, freqüência intermediária 60MHz, banda de passagem 12MHz.

OL → Oscilador Local - gerador de microondas. Utilizado na detecção superheterodina. Phylips, 8.5 - 10.5GHz, 10mW

F → Medidor de Freqüência - mede a freqüência de microonda do klystron. HP, 8.0 - 12GHz

C → Cavidade ressonante - é uma cavidade ressonante de reflexão, cuja geometria é retangular e no centro tem seu campo magnético máximo, e mínimo campo elétrico (veja fig. 4.3). Esta cavidade possui suas próprias bobinas de modulação. Varian.

- 32 -





Fig. 4.3 - (a) Cavidade Ressonante de Reflexão.(b) Linhas de Campo Elétrico.(c) Linhas de Campo Magnético dentro da cavidade.

O sistema de detecção, geralmente, é constituído de um diodo detector ligado a um conjunto de instrumentos eletrônicos, tais como amplificadores, osciloscópios, lock-in, etc. Faremos também um desenho esquemático do nosso sistema de detecção.



Fig. 4.4 - Esquema do Sistema de Detecção do nosso Laboratório.

FK → Fonte de alimentação do Klystron - produz voltagem para o funcionamento do Klystron, e é ajustado pelo lock-in do CAF.

Pn → Chaves de seleção de canal - Seleciona-se o que se quer ler no osciloscópio.

Osc → Osciloscópio - através dele temos uma visão dos

- 34 -

sitemas e seus respectivos acoplamentos.

Lk (CAF) \rightarrow Lock-in do CAF - é o responsável pela correção da voltagem do klystron, principal componente do CAF.

CAF → Controle automático de freqüência - ajusta a freqüência do klystron com a freqüência da cavidade.

H e SH → Modo de detecção homodino ou superheterodino, , respectivamente.

Lk → Lock-in - é utilizado para amplificar o sinal final de saída e transmitir para o registrador, e gera o campo de modulação da cavidade.

Amp → Amplificador - amplifica o sinal de referência do lock-in para se obter campo de modulação com maior amplitude.

 $Reg \rightarrow Registrador - registra o sinal emitido pelo lock-in.$

FC \rightarrow Fonte de alimentação do eletro-ímã - é encarregada de variar o campo magnético constante.

4.2.2 - O Sistema de Refrigeração

O refrigerador LTR Heli-Tran consiste em uma linha de transferência flexível de hélio com seu adaptador do *dewar* e um conjunto de esfriamento final com seu apoiador de amostra. Adiciona-se também um controlador com leitura digital de temperatura (microprocessador controlador/indicador de temperatura IEEE-488).

A linha de transferência flexível tem um sistema de suspensão e um circuito de fluxo duplo, que assegura que o hélio líquido seja distribuído através do circuito de *lluxo do tin*, levando o reservatório da amostra (veja fig. 4.6) a um estado 100% de sub-resfriamento líquido.Essa condição resulta em um fluxo extremamente bom e temperatura estável.



Fig. 4.5 - Detalhes do Final do Dewar e conecções.

O *fluzo* do tin é mantido num estado de sub-resfriamento pela blindagem de fluxo de hélio, que flui em paralelo com menor pressão e intercepta todo o calor que escapa em direção do fluxo mais interno. O fluxo de blindagem separa-se do *fluzo* do tin na distribuição final da linha de transferência e, então, o fluxo volta através da linha para esfriar uma blindagem de radiação, saindo no final do *devan* na linha de transferência, para a recuperação.



Fig. 4.6 - Conjunto Final de Esfriamento.



Fig. 4.5 - Detalhes do Final do Dewar e conecções.

O *fluzo* do tin é mantido num estado de sub-resfriamento pela blindagem de fluxo de hélio, que flui em paralelo com menor pressão e intercepta todo o calor que escapa em direção do fluxo mais interno. O fluxo de blindagem separa-se do *fluzo* do tin na distribuição final da linha de transferência e, então, o fluxo volta através da linha para esfriar uma blindagem de radiação, saindo no final do *devan* na linha de transferência, para a recuperação.



Fig. 4.6 - Conjunto Final de Esfriamento.

O hélio líquido da linha de transferência flui através de um trocador de calor no "cold tin", e passa a seguir através de um pequeno tubo para o reservatório da amostra. Este fluxo volta pelo lado de fora do reservatório da amostra e passa através do "housing", onde resfria uma blindagem de radiação saindo através da ventilação principal para recuperação quando estamos operando acima de 4.2K, ou, para bomba de vácuo, quando se opera abaixo de 4.2K. A razão de fluxo é controlada por uma válvula de agulha no final da linha de transferência que é ajustada pelo aperto da linha de transferência no conjunto final de esfriamento. A válvula de agulha é responsável pela vazão (fluxo) constante.

O controlador/indicador de temperatura mede e mostra processos de temperatura via um sensor calibrado e controla a potência de um aquecedor dentro do sistema de refrigeração para manter processos de temperaturas num conjunto de pontos pré-determinado. A potência de saída apropriada para o aquecedor para uma dada condição é determinada por uma equação polinominal envolvendo um coeficiente proporcional, um integral e outro diferencial.

As temperaturas acima de 4.2K são controladas pelo aquecedor e termopar #1 e monitoradas pelo termopar #2 no reservatório da amostra. O termopar #2 passa através da ventilação principal, enquanto o aquecedor e termopar #1 estão no vácuo, dentro do "*housing*". As temperaturas abaixo de 4.2K são obtidas bombeando-se o hélio através da ventilação principal e controlando-se a pressão. Podemos agora, já que sabemos como funciona o equipamento, fazer as especificações do sistema:

-Refrigeração: razão de fluxo de 1.0 litro por hora no *lluxo do tin* de hélio líquido proporciona uma refrigeração que mantém 4.2K na amostra com o aquecedor desligado, ou mantém 20K com 4watts no aquecedor e 50K com 10watts.

- 36 -

-Intervalo de temperatura: 2.0 a 300K.

Estabilidade de temperatura

com controle manual: $2.0 = 4.2K \pm 0.01K$

4.2 a 300K \pm 1% da temperatura absoluta com controle automático: 4.2 a 300K \pm 0.5K .

-Tempo de esfriamento: 20 a 25 minutos, quando o sistema está quente.

-Pressão do dewar: externamente pressurizado a 25 cmHg (5 psig) durante esfriamento e 13 cmHg (2.5 psig) durante estado estável de operação.

-Fluido criogênico: hélio líquido (ou nitrogênio líquido).

-Consumo de hélio: 0.8-2.0 litros/h, dependendo da refrigeração requerida.

-Orientação: qualquer posição.

-Peso: 5.4 Kg (12 libras).

-Materiais: aço inoxidável não magnético, cobre, latão, solda dura e alumínio. Alta pureza do quartz na região da amostra.

-Instrumentação padrão: Aquecedor: 30 volts no máximo e dois termopares cromo-ouro com 0.07% de ferro: um termopar está junto ao aquecedor sobre o cold tin para monitorar a temperatura com o controlador automático. O segundo termopar é montado exatamente abaixo do apoiador da amostra.



Fig. 4.7 - O Conjunto completo do Sistema de Refrigeração.

Podemos agora discutir algumas vantagens e desvantagens do equipamento de refrigeração. Uma grande vantagem é que o sistema é leve e de fácil transporte, podendo ser utilizado por vários sistemas adequados, sem complicações de montagem e desmontagem. Além disso, há a possibilidade de troca de amostra com grande praticidade e sem nenhum transtorno. Das desvantagens, a principal é a confiabilidade na temperatura, por causa da grande dependência com o fluxo, visto que a amostra não fica mergulhada no hélio e o responsável pelo esfriamento da amostra é o fluxo que passa por ela. Na seção abaixo voltaremos a discutir algumas desvantagens do **Teluran**.

4.3 - Experimento

O primeiro contato que tive com RPE iniciou-se ha aproximadamente dois anos, onde, primeiramente, a preocupação era uma familiarização com a técnica. No início o equipamento não estava em constante utilização e foi preciso um trabalho de organização (e em certas circunstâncias, até de remontagem) do sistema, para um bom trabalho experimental.

Medidas extremamente cuidadosas, que nunca são excessivas, são as principais responsáveis para a obtenção de bons resultados do experimento. O ponto principal desta seção é descrever quais foram os passos para se chegar aos espectros obtidos.

O primeiro passo, enquanto esperavámos alguns dias para a obtenção de hélio líquido, foi preparar o experimento.

Primeiramente, pulverizamos as ferritas $Ca_2Fe_{2-x}Nb_xO_{5+x}$ e tomamos cerca de 10 a 50 mg de amostra, para evitar alargamento da linha de RPE, como descrito na seção posterior (4.4). Escolhemos três amostras com concentrações diferentes: x = 0.75, 0.8 e 1.0. Cada amostra foi colocada em um tubo de quartz que foi

- 38 -



Fig. 4.8 - Acoplamento Cavidade-Helitran.

É necessário um vácuo melhor que 10⁻³mmHg no conjunto final de resfriamento para não haver condensação. Além disso, tomamos o cuidado de fazer vácuo na linha de transferência para melhor controle da temperatura e para evitar maior consumo de hélio. O vácuo, geralmente, era feito com um (ou mais) dias de antecedência e a bomba de vácuo era ligada durante quase todo o experimento (exceto abaixo de 50K, quando o hélio faz o vácuo criogênico), para assegurar que havia um bom vácuo.

O equipamento de RPE foi cuidadosamente sintonizado para obtermos uma boa relação sinal-ruído, porém sem distorcer a linha do espectro de RPE obtido.

Após a linha de transferência de hélio conectar o dewan de hélio com o conjunto final de esfriamento (com a pressão do dewan acima de 25mmHg), a temperatura começa a baixar (após alguns minutos ≈ 20 minutos) e a amostra atinge uma temperatura de 4.2K; começamos então a fazer as medidas e são anotados todos os dados que definem a situação em que os espectros foram obtidos.

Como dissemos na seção anterior, não dominávamos

totalmente o sistema de refrigeração e também não encontramos trabalhos que utilizassem variações de temperatura nas amostras analisadas a fim de comparar nossos resultados. Assim, a única maneira de comprovarmos que o experimento estava coerente foi através de várias repetições das medidas. Este foi um trabalho exaustivo, pois investigávamos apenas uma amostra a cada experimento, visto que medíamos um grande número de pontos variando a temperatura e sem o domínio total do sistema de resfriamento. Então, em cada amostra levávamos de 13 a 15h em média para concluir o experimento.

Após várias medidas começamos a mudar alguns fatores que achamos estarem relacionados com a variação que estava ocorrendo nos espectros, mudando a temperatura de transição a cada medida. Procurávamos também uma maneira de estabilizar a temperatura, o que era difícil, acima de uma certa faixa de temperatura. Improvisamos uma válvula de alívio para manter constante a pressão no dewar, melhorando o controle de temperatura, mas não totalmente, o que não resolveu o nosso problema. Chegamos a substituir o tubo de quartz (onde se coloca a amostra) por um porta-amostra de acrílico, o que também não resolveu o nosso problema, sendo portanto abandonado junto com a válvula de alívio.

Após muitas medidas verificamos uma grande dependência da temperatura com o fluxo, então foi retirada a válvula de agulha, que é a responsável por um fluxo constante, como mencionamos anteriormente. Verificou-se uma pequena irregularidade que foi logo acertada, o que melhorou bastante a estabilidade da temperatura.

Esta grande dependência com o fluxo demonstrou a maior fragilidade do **Relitran**; diante disso vimos a necessidade de fazer uma calibração melhor do sistema (já que a calibração dada pelo manual não era satisfatória), com o intuito de minimizar o

- 40 -

erro na temperatura. A seguir, tomamos um termopar calibrado para descobrir uma equação onde, com os valores de cada fluxo, obtinhamos a temperatura na amostra.

Tomamos alguns cuidados para melhoria dos resultados, um deles foi o de colocar um marcador, ou seja, um composto bem conhecido (DPPH é um composto muito utilizado e possui g=2.003). A principal utilidade do DPPH foi para o cálculo da intensidade, onde usamos sua intensidade como padrão para evitar que a intensidade dos espectros das amostras estudadas fossem influenciadas pelas pequenas mudanças que ocorrem no acoplamento da cavidade.

Para esta correção colocamos o DPPH fora do sistema de resfriamento, para não haver mudanças devido à temperatura. É indesejável que a temperatura do DPPH varie, pois as mudanças ocorridas poderiam ter sido ocasionadas pelas variações na cavidade ou pela variação de temperatura.

Outro cuidado que tomamos foi o de verificar se havia saturação do sinal através do modo de detecção superheterodino sendo que, desta forma a potência incidente na amostra é muito pequena.

4.4 - Efeito do Volume da Amostra no Espectrômetro de R.P.E.

O volume das amostras utilizadas nos nossos experimentos foi bastante reduzido a fim de eliminar o alargamento de linha adicional que aparece devido às perdas na cavidade ressonante. Em baixas temperaturas estas amostras produzem um sinal de RPE muito intenso, particularmente causado pela componente imaginária da susceptibilidade magnética χ " (a componente real, χ ', é normalmente pequena nestes materiais). Por este motivo, as amostras utilizadas possuem no máximo cerca de 10-50 mg de peso. Este problema já foi estudado anteriormente por Seehra⁽⁹⁾, que discute a utilização do efeito para medir a susceptibilidade magnética estática de substâncias paramagnéticas. O cálculo desenvolvido por Seehra não se aplica às nossas condições experimentais, porque ele utilizou um espectrômetro onde a freqüência do klystron era mantida fixa em relação a uma cavidade de referência. No nosso caso, a estabilização da freqüência é feita com referência à própria cavidade que contém a amostra em estudo.

Por este motivo e a fim de esclarecer melhor porque este efeito acontece, vamos agora determinar qual a contribuição do volume da amostra no espectro de RPE. Veremos que a quantidade de amostra não influência o fator giromagnético g do espectro, porém pode aumentar as larguras de linha observadas, em quase uma ordem de grandeza.

A cavidade ressonante pode ser considerada como um circuito ressonante RLC, de impedância Z, acoplada a uma linha de transmissão⁽¹⁰⁾

$$Z = R + j \left(\omega L - \frac{1}{\omega C} \right)$$
 (4.1)

onde R, L e C são, respectivamente, a resistência, a indutância e a capacitância equivalentes da cavidade, ω é a frequência da microonda e j é o número complexo $\sqrt{-1}$.

Em termos do coeficiente de acoplamento β , que caracteriza o acoplamento cavidade-guia de onda (β >0), o coeficiente de reflexão da cavidade pode ser escrito como

$$\Gamma = \frac{(Z/R_{o}) - \beta}{(Z/R_{o}) + \beta}$$
(4.2)

onde R_o é o valor da resistência equivalente da cavidade vazia (sem amostra). A presença da amostra altera os valores de R e L

- 42 -

- 43 -

da seguinte forma:

$$\mathbf{R} = \mathbf{R} + 4\pi \chi'' \eta \omega \mathbf{L} \tag{4.3}$$

$$L = L_{0} (1 + 4\pi \chi' \eta)$$
 (4.4)

onde L_o é a indutância equivalente da cavidade vazia e η é o fator de preenchimento.

Substituindo (4.3) e (4.4) em (4.1), obtemos:

$$Z = R_{o} \left[1 + 4\pi \chi'' \eta Q_{o} \frac{\omega}{\omega_{o}} + j 4\pi \chi' \eta Q_{o} \frac{\omega}{\omega_{o}} + j Q_{o} \left(\frac{\omega}{\omega_{o}} - \frac{\omega}{\omega} \right) \right]$$
(4.5)

onde o fator de qualidade e a freqüência de ressonância da cavidade vazia estão definidos por

$$Q_{o} = \frac{\omega_{o}L_{o}}{R_{o}}$$
 e $\omega_{o} = \frac{1}{\sqrt{L_{o}C}}$ (4.6)

A expressão (4.5) pode ser simplificada se lembrarmos que o espectrômetro sempre opera em situação tal que a freqüência do klystron é próxima da freqüência de ressonância da cavidade. Neste caso, podemos aproximar

$$\frac{\omega}{\omega_{o}} \approx 1 \qquad e \qquad \frac{\omega}{\omega_{o}} - \frac{\omega}{\omega} \approx 2 \frac{\omega - \omega_{o}}{\omega_{o}} \qquad (4.7)$$

Assim:

$$\frac{Z}{R_o} \approx 1 + 4\pi \chi'' \eta Q_o + j Q_o \left(4\pi \chi' \eta + 2 \frac{\omega - \omega_o}{\omega_o} \right)$$
(4.8)

- 44 -

$$\Gamma = \frac{1 - \beta + 4\pi \chi'' \eta Q_{o} + j Q_{o} \left(4\pi \chi' \eta + 2 \frac{\omega - \omega_{o}}{\omega_{o}}\right)}{1 + \beta + 4\pi \chi'' \eta Q_{o} + j Q_{o} \left(4\pi \chi' \eta + 2 \frac{\omega - \omega_{o}}{\omega_{o}}\right)}$$
(4.9)

Definindo:

$$\Gamma_{o} = \frac{1-\beta}{1+\beta} \qquad (4.10)$$

podemos reescrever a equação (4.9) de uma forma mais compacta:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{o} + a\chi'' + jb \frac{\omega - \omega_{o}'}{\omega_{o}}}{1 + a\chi'' + jb \frac{\omega - \omega_{o}'}{\omega_{o}}}$$
(4.11)

onde:

$$a = 2\pi \eta Q_{0}(1 + \Gamma_{0})$$
 (4.12)

$$b = Q_{0}(1 + \Gamma_{0})$$
 (4.13)

$$\omega_{o}^{*} = \omega_{o} \left(1 - \frac{a\chi^{*}}{b} \right)$$
(4.14)

A freqüência ω_0' pode ser interpretada como a freqüência na qual o módulo de Γ possui um valor mínimo. Esta é exatamente a freqüência na qual o controle automático de freqüência (CAF) faz o klystron operar. Portanto, quando o CAF está sendo usado, a freqüência de oscilação do klystron, ω , é sempre igual a ω_0' . Em conseqüência disso, o coeficiente de reflexão da cavidade é sempre real e independente de χ' :

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{o} + a\chi''}{1 + a\chi''} \qquad (4.15)$$

O sinal de RPE é proporcional a $\Delta\Gamma = \Gamma - \Gamma_{a}$, que é dado

е,

- 45 -

por:

$$\Delta \Gamma = (1 - \Gamma_{o}) \frac{a \chi''}{1 + a \chi''}$$
 (4.16)

Quando χ " é suficientemente pequeno, podemos aproximar 1 + a χ " ≈ 1, no denominador desta última equação e, como resultado, o sinal de RPE é proporcional a χ ". Esta aproximação não é válida quando χ " não é pequeno.

A fim de tornar o nosso cálculo mais objetivo, vamos assumir que χ " é uma função lorentziana do tipo:

$$\chi'' = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_L \frac{\Delta \omega}{(\omega - \omega_L)^2 + \Delta \omega^2}$$
(4.17)

onde χ_{o} é a susceptibilidade magnética estática, ω_{L} é a freqüência de Larmor, e $\Delta \omega$ é a meia largura (medida à máxima intensidade).

Substituindo (4.17) em (4.16) e após alguma manipulação algébrica, obtemos:

$$\Delta \Gamma = \frac{(1 - \Gamma_{o}) \mathbf{a} \frac{1}{2} \chi_{o} \omega_{L}}{\sqrt{1 + \frac{1}{2} \chi_{o} \omega_{L} \frac{\mathbf{a}}{\Delta \omega}}} \frac{\Delta \omega}{(\omega - \omega_{L})^{2} + (\Delta \omega')^{2}}$$
(4.18)

Portanto, o sinal observado continua sendo uma lorentziana centrada em ω_L , porém com uma largura $\Delta \omega$ ' que difere de $\Delta \omega$ por

$$\Delta \omega' - \Delta \omega \approx \frac{1}{4} \chi_{o} \omega_{L} a \qquad (4.19)$$

Quando as perdas magnéticas são grandes, $4\pi\chi''\eta Q_o$ é grande comparado com 1, e a largura espectral observada

experimentalmente apresenta uma contribuição extra (equação 4.19) que depende de χ_{o} e portanto do volume da amostra. Neste regime, a largura de linha observada passa a ser linearmente dependente do volume da amostra, o que é indesejável numa situação em que se necessita determinar o comportamento da largura de linha em função de parâmetros externos, como a temperatura.

Para evitar este efeito, procuramos reduzir a quantidade de amostra até que não fosse observada nenhuma alteração no espectro de RPE. Uma quantidade da ordem de 10 a 50 mg pareceu aceitável no sentido de não produzir nenhum alargamento no espectro, como ser também suficiente para propiciar uma boa relação sinal-ruído.

- 46 -

CAPITULO V

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

5.1 - Introdução

Neste capítulo mostraremos os resultados obtidos através do método espectroscópico de RPE em amostras de $Ca_2Fe_{2-x}Nb_xO_{5+x}$, onde x = 0.75, 0.8 e 1.0 e $T_{einteee}$ = 1200, 1300 e 1300°C (respectivamente), com uma variação de temperatura de 4.2 a 300K.

5.2 - Forma da Linha do Espectro

Em ressonância magnética as formas da maioria das linhas encontradas são lorentzianas, gaussianas ou combinações de ambas. Como dissemos no capítulo anterior as linhas obtidas por RPE são derivadas da curva de absorção, e desejamos aqui determinar a forma de linha dos nossos espectros.

Na figura (5.1) mostramos o ajuste dos espectros das três amostras analisadas em temperatura ambiente, ajustadas por derivadas de curvas lorentzianas utilizando um programa de decomposição espectral⁽⁴⁰⁾, onde podemos ter uma derivada ou uma soma de derivadas de lorentziana dependendo da complexidade do espectro. As linhas da amostra com X=1.0 (Ca_2FeNbO_6) e X=0.8 ($Ca_2Fe_{1.2}Nb_{0.8}O_{5.8}$), em T=300K, foram ajustadas através de duas curvas, as quais estão relacionadas com dois sinais de Fe³⁺ localizados em sítios diferentes da rede. Pode-se observar um desvio maior para a amostra com X=0.8 (não conseguimos melhor ajuste), que pode ser devido a impurezas ou envelhecimento da amostra e só pode ser resolvido com a obtenção de novas amostras.

- 47 -



Fig. 5.1 - Espectros obtidos a temperatura ambiente com ajuste de derivadas de curvas lorentzianas.

- 48 -



Fig. 5.2 - Espectros em baixas temperaturas das amostras estudadas (X=1.0, 0.8, 0.75), ajustadas por derivadas de curvas lorentzianas.

- 49 -

Já a amostra com X=0.75 ($Ca_2Fe_{1.25}Nb_{0.75}O_{5.75}$), em T=300K, foi ajustada com apenas uma curva indicando, aparentemente, ter sinal de apenas um sítio.

Na figura (5.2) mostramos o ajuste para as três amostras em baixa temperatura, utilizando ainda o programa⁽⁴⁰⁾com derivadas de curvas lorentzianas. Podemos notar também a diferença nas larguras e intensidades de linha entre estes espectros e os espectros em temperatura ambiente.

Nas seções seguintes mostraremos as variações da largura e intensidade de linha com a temperatura, e no próximo capítulo será explicado esta forma de linha encontrada para nossos espectros.

5.3 - Intensidade da Linha

As intensidades das linhas foram normalizadas pela intensidade do DPPH, como citado no capítulo anterior (para se evitar erros devido a mudanças eventuais do acoplamento da cavidade què influem na intensidade da linha).

Esta normalização foi feita usando a seguinte relação:

$$I = \frac{I_{amoetra}}{I_{dpph}} = \frac{S h (\Delta H)^2}{S' h' (\Delta H')^2}$$

onde S é o ganho (dado pelo lock-in), h é a altura de pico-a-pico e ΔH é a largura da linha (medida de pico-a-pico) das amostras, e S', h' e ΔH' têm o mesmo significado que acima para o DPPH.

Na figura (5.3) mostramos o comportamento da intensidade pela variação da temperatura para as três amostras, sendo que a amostra com X=0.8 tem duas curvas associadas aos dois sinais que esta apresenta em temperaturas um pouco abaixo da temperatura ambiente.

- 50 -



Fig.5.3a - Gráfico da intensidade versus temperatura, das amostras com x = 1 = 0.75.

- 51 -



Fig.5.3b - Gráfico da intensidade versus temperatura, das amostras com x = 0.8. a) Para g=2.0 e b) Para g=2.6.

- 52 -

Cálculos mais precisos e outras técnicas espectroscópicas devem ser usados para entendermos melhor as medidas realizadas, mas no capítulo seguinte mostraremos de maneira qualitativa uma explicação dos resultados obtidos.

Fizemos uma estimativa dos erros encontrados nas nossas medidas da intensidade, encontramos uma média de 5.0% sobre o valor absoluto e um erro de 8.0% na medida da temperatura.

5.4 - Largura de Linha

Inicialmente nosso trabalho estava concentrado sobre a largura de linha, já que encontramos alguns artigos^(27,28,29) que relacionavam a variação brusca da largura de linha com transição magnética na amostra, o que despertou a nossa curiosidade.

Na figura (5.4) mostramos as curvas para as três amostras, onde há pouca variação até uma certa temperatura e depois cresce abruptamente (com exceção somente na amostra com X=0.8 para g=2.6 que cresce quase linearmente). Consideramos o ponto de transição magnética aquele onde a largura de linha é finita mas extremamente alargada.

A estimativa que encontramos para o erro na largura de linha é de 3% sobre o valor absoluto na medida da largura, e 8% na medida da temperatura.

- 53 -

Cálculos mais precisos e outras técnicas espectroscópicas devem ser usados para entendermos melhor as medidas realizadas, mas no capítulo seguinte mostraremos de maneira qualitativa uma explicação dos resultados obtidos.

Fizemos uma estimativa dos erros encontrados nas nossas medidas da intensidade, encontramos uma média de 5.0% sobre o valor absoluto e um erro de 8.0% na medida da temperatura.

5.4 - Largura de Linha

Inicialmente nosso trabalho estava concentrado sobre a largura de linha, já que encontramos alguns artigos^(27,28,29) que relacionavam a variação brusca da largura de linha com transição magnética na amostra, o que despertou a nossa curiosidade.

Na figura (5.4) mostramos as curvas para as três amostras, onde há pouca variação até uma certa temperatura e depois cresce abruptamente (com exceção somente na amostra com X=0.8 para g=2.6 que cresce quase linearmente). Consideramos o ponto de transição magnética aquele onde a largura de linha é finita mas extremamente alargada.

A estimativa que encontramos para o erro na largura de linha é de 3% sobre o valor absoluto na medida da largura, e 8% na medida da temperatura.

- 53 -



Fig.5.4a - Gráfico da largura de linha versus temperatura, das amostras com x = 1.0 = 0.75.



Fig.5.4b - Gráfico da largura de linha versus temperatura, das amostras com x = 0.8. a) Para g=2.0 e b) Para g=2.6.

5.5 - Expoente Critico

Nos últimos anos o estudo de fenômenos críticos tem se direcionado mais e mais para os valores de um conjunto de índices, chamados PONTOS "DE EXPOENTE CRÍTICO, que descreve o comportamento próximo aos pontos críticos.

A literatura^(27,28,29) descreve a eq. para largura de linha

$$\Delta H \approx (T - T_{\rm H})^{-\gamma}$$

onde γ é o expoente crítico e T_N é a temperatura crítica (ou temperatura de Néel).

A figura (5.5) mostra o expoente crítico para cada amostra com $\gamma \approx 0.71$, 0.12(e 0.42) e 0.28 para X = 1.0, 0.8 e 0.75, respectivamente. Estas medidas devem ser bem mais acuradas para se obter os expoentes com uma boa precisão. Além disso há controvérsias nos artigos encontrados⁽²⁸⁾ sobre o valor exato deste expoente.







CAPITULO VI

INTERPRETACIO DOS RESULTADOS PRINCIPAIS

6.1 - Introdução

Neste capítulo procuraremos explicar de uma forma qualitativa os principais resultados experimentais observados. A interpretação dos espectros de RPE destas amostras à temperatura ambiente já foi anteriormente interpretado^(1,6,41) e não foi o nosso objetivo esclarecer as dúvidas remanescentes.

Os tópicos que gostaríamos de abordar aqui (mesmo com alguma exceção, que será explicado mais adiante) são os seguintes:

1- Os espectros observados em qualquer temperatura e concentração são compostos por linhas lorentzianas.

2- A largura das linhas de ressonância são pouco dependentes da temperatura na região de altas temperaturas e, em baixas temperaturas mostram um comportamento anômalo próximo a uma certa temperatura crítica.

3- Associado ao comportamento da largura do espectro, a sua intensidade também varia com a temperatura.

De acordo com outros autores⁽²⁷⁻³²⁾ o rápido crescimento da meia largura do espectro de RPE em baixas temperaturas é devido ao aparecimento da ordem de longo alcance, associada a uma transição antiferromagnética em T=T_N. No material puro $Ca_2Fe_2O_5$, a transição ocorre em T_N = 725K. Até o momento, não temos conhecimento de que a dependência de T_N com a concentração de nióbio(x), tenha sido estudada em diferentes condições de síntese do material. O nosso trabalho, realizado com apenas algumas amostras, não permite um estudo sistemático desta dependência, o que deverá ser realizado futuramente. Neste aspecto, seria interessante determinar T_N através de alguma outra técnica independente, por exemplo, a susceptibilidade magnética.

Todavia, sabe-se que a diluição do ion de Fe por Nb provoca uma diminuição da temperatura de transição. Neste trabalho estaremos assumindo que o espectro de RPE se alarga abruptamente quando a temperatura se aproxima de T_N na direção de altas para baixas temperaturas. Com isso, pudemos estimar a temperatura de transição nas amostras estudadas na faixa de 40K a 60K. Apesar disso, só poderemos estar seguros do valor correto de . T_N quando forem realizadas outras medidas independentes.

Outra informação importante é que na amostra pura (x=0)não é observada nenhuma linha de ressonância. Na temperatura ambiente, esta amostra é antiferromagnética $(T_N=725K)$ e todos os spins associados aos íons Fe^{3+} estão acoplados entre si em um ordenamento que percola por toda a rede cristalina. O forte acoplamento entre os íons reduz drasticamente os tempos de relaxação spin-spin e spin-rede, tornando o espectro deste imenso aglomerado de spins extremamente alargardo. Este deve ser o motivo dele não ser observado experimentalmente.

Na medida em que os íons $Fe^{3+}vao$ sendo substituídos aleatoriamente por íons não magnéticos, vai aumentando a chance de existirem íons magnéticos isolados, isto é, que não possuem nenhum primeiro vizinho magnético. O íon Fe^{3+} isolado só é capaz de interagir com os seus vizinhos mais distantes através da interação dipolar magnética. Obviamente, outras configurações também serão possíveis de ocorrer. Por exemplo: pares, ternas, etc, de spins isolados do restante aglomerado infinito.

Focalizaremos agora a nossa atenção aos íons Fe³⁺ isolados. Estes, como veremos adiante, possuem uma dinâmica característica da interação dipolar modulada pelas flutuações de spins que são causadas pela interação de troca. Em outras

- 60 -


palavras, o efeito do acoplamento de troca entre os spins do aglomerado infinito é sentido pelo íon isolado via interação dipolar. Por outro lado, a relaxação do spin do íon isolado é muito mais lenta do que a dos spins do aglomerado infinito. Por isso é possível observar o sinal de RPE nas amostras diluídas. Além disso, espera-se que o número de íons isolados aumente com a diluição, e o mesmo deve ocorrer com a intensidade do sinal de RPE. Este fato pode ser observado nos espectros apresentados pela referência [6], figura da página anterior, através do aumento da relação sinal-ruído com o aumento de x.

Baseados nestes argumentos, estamos acreditando que todos os espectros observados em qualquer concentração e temperatura se deve exclusivamente à ressonância magnética eletrônica do íon Fe³⁺ isolado. É possível que aglomerados pequenos, compostos de pares ou ternas de íons magnéticos também possam contribuir ao espectro de ressonância. Entretanto, ainda não foi realizado nenhum estudo neste sentido.

6.2 - Interação de Troca entre Pares de Spins

Existe, na literatura, um grande número de estudos realizados em sistemas onde o espectro de RPE reflete a existência de pares de spins acoplados por interação de troca. A interpretação do espectro de RPE destes pares pode fornecer informações relevantes sobre a natureza da interação entre os dois íons e este é, talvez, um dos métodos mais diretos para o estudo da interação de troca entre pares de íons paramagnéticos acoplados por interação de troca em cristais magneticamente diluídos^(17,18).

Sem levar em consideração os termos anisotrópicos e as contribuições de segunda ordem, a interação de troca entre dois

- 62 -

íons paramagnéticos pode ser representada por um hamiltoniano efetivo do tipo:

$$\boldsymbol{\mathcal{X}}_{\bullet x} = J \, \boldsymbol{\vec{s}}_1 \cdot \, \boldsymbol{\vec{s}}_2 = \frac{J}{2} \, [\boldsymbol{\vec{s}} \cdot \, \boldsymbol{\vec{s}} - \, \boldsymbol{\vec{s}}_1 \cdot \, \boldsymbol{\vec{s}}_1 - \, \boldsymbol{\vec{s}}_2 \cdot \, \boldsymbol{\vec{s}}_2] \tag{6.1}$$

O sinal de J (negativo ou positivo) define o tipo de acoplamento (ferromagnético ou antiferromagnético).

É facil verificar que \mathbb{Z}_{ex} comuta com a componente z do operador spin total $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$ e também com $S^2 = \vec{S} \cdot \vec{S}$. $S_z \in S^2$, junto com $S_1^2 \in S_2^2$, formam uma base completa, na qual, qualquer auto-função de \mathbb{Z}_{ex} pode ser representada por $|S_1S_2SM| >$. Em termos das auto-funções simultâneas de $S_1^2, S_2^2, S_{1z} \in S_{2z}$, representadas por

$$| S_1 S_2 M_1 M_2 \rangle = | S_1 M_1 \rangle | S_2 M_2 \rangle$$
(6.2)

as auto-funções de Z podem ser calculadas a partir da expressão

$$| S_{1}S_{2}SM \rangle = \sum_{M_{1}M_{2}} \langle S_{1}S_{2}SM | S_{1}S_{2}M_{1}M_{2} \rangle | S_{1}S_{2}M_{1}M_{2} \rangle$$
(6.3)

onde $\langle S_1 S_2 SM | S_1 S_2 M_1 M_2 \rangle$ são os coeficientes de Clebsch-Gordon relativos ao acoplamento entre $\vec{S}_1 e \vec{S}_2^{(19)}$. Os valores possíveis para S são determinados pelas regras de adição vetorial de momentos angulares e valem:

$$S = |S_1 - S_2|, |S_1 - S_2| + 1, \dots, S_1 + S_2 - 1, S_1 + S_2$$
 (6.4a)

e

$$M = -S, -S+1, \ldots, S-1, S$$
 (6.4b)

Nesta representação, cada nível de energia de 🗶 é

degenerado (2S + 1) vezes e as energias dadas por:

$$E(S) = \frac{J}{2} [S(S + 1) - S_1(S_1 + 1) - S_2(S_2 + 1)]$$
(6.5)

As diferenças de energia entre níveis adjacentes e entre o estado S=0 valem, respectivamente:

$$E(S) - E(S - 1) = SJ$$
 (6.6a)

$$E(S) - E(0) = \frac{J}{2}S(S + 1)$$
 (6.6b)

Na figura 6.2 estão representados os níveis de energia para o caso $S_1 = S_2 = 5/2$ e J>0 (antiferromagnético).



Fig. 6.2 – Níveis de energia resultantes da interação de troca (J > 0) entre dois spins idênticos $S_1 = S_2 = 5/2$. Cada nível está representado pelo valor do spin total S. Entre parênteses está denotada a degenerescência de cada nível.

De acordo com a estatística de Boltzmann, a população de cada multipleto S está sujeita a uma dependência térmica do tipo

$$n(S) = \frac{1}{Z} \exp \left[-\frac{J}{2} \frac{S(S+1)}{kT} \right]$$
 (6.7a)

- 65 -

onde k é a constante de Boltzmann e Z é a função de partição:

$$Z = \sum_{s=0}^{s_1+s_2} (2S + 1) \exp\left[-\frac{J}{2} \frac{S(S + 1)}{kT}\right]$$
(6.7b)

A dependência de n(S) com a temperatura está graficada na figura 6.3 e é aplicável para o par Fe^{3+} - Fe^{3+} , que discutiremos adiante.

O espectro de RPE dependerá de quais multipletos estarão termicamente populados na temperatura em que o experimento é realizado. Em outras palavras, o espectro em uma dada temperatura pode ser resultado de uma superposição de espectros resultantes de diferentes multipletos.



Fig. 6.3 - População relativa dos multipletos S = 1, 2, 3, 4, e 5para o par $S_1 = S_2 = 5/2$, em função da temperatura⁽¹⁸⁾.

Por isso, é geralmente necessário registrar os espectros correspondentes a diversas temperaturas a fim de tornar possível individualizar quais sinais pertencem a quais estados de spin.

A situação que está sendo discutida aqui se aplica aos casos em que a interação de troca é muito mais intensa do que os outros termos do hamiltoniano livre. Esta é, justamente, a situação do íon Fe^{3+} em $Ca_2Fe_{2-x}Nb_xO_{5+x}$, onde o valor médio estimado para a constante de troca é $\frac{J}{k} = 24.8K^{(1)}$ enquanto que a ressonância é observada quando $\frac{h\nu}{k} \approx 0.4K$ (para $\nu = 9.2x10^9$ Hz). Neste limite, onde a interação de troca é muito mais intensa do que $h\nu$, não é observada nenhuma transição induzida pela microonda entre diferentes estados S. O espectro de RPE será, então, resultante da superposição dos espectros individuais de cada estado de spin total que está termicamente excitado na temperatura do experimento.

6.3 - Interação de Troca e Dipolar em uma Rede de Spins

En un sólido paramagnético, o hamiltoniano adequado para descrever o espectro de RPE de aglomerados com três ou mais centros paramagnéticos que interagem entre si tem a forma:

$$\boldsymbol{\mathcal{Z}} = \sum_{i} \boldsymbol{\mathcal{Z}}_{i} + \sum_{i>j} \boldsymbol{\mathcal{Z}}_{ij}$$
(6.8)

onde \mathbf{Z}_i é o hamiltoniano de spin associado a cada centro i isolado e \mathbf{Z}_{ij} é o hamiltoniano de interação do tipo (6.1) que descreve o acoplamento entre pares de spins (simétrico com relação à troca dos índices i e j). O hamiltoniano (6.8) não é a forma mais geral para descrever o acoplamento magnético entre os centros mas, é a mais comumente usada para interpretar os espectros de RPE e por isso será adotada neste trabalho.

Na ausência de qualquer perturbação externa além de um campo magnético estático $H_o z$, considerando que o tensor $\overline{\overline{g}}$ é isotrópico, o termo \boldsymbol{x}_i associado ao íon isolado é caracterizado pelo hamiltoniano Zeeman:

$$\boldsymbol{z}_{z} = \boldsymbol{g}\boldsymbol{\mu}_{B}\boldsymbol{H}\boldsymbol{\circ} \sum_{i} \boldsymbol{S}_{i}^{z}$$
(6.9)

Para um sistema de spins isolados S=1/2, a absorção de microondas de energia h ν deverá ocorrer quando $\nu = g\mu_{\rm B}H_{\rm o}/h$. Esta situação corresponde ao caso no qual todos os spins não estão correlacionados entre si e o espectro de absorção consiste em uma única linha de largura muito pequena.

Quando o número de spins que se acoplam magneticamente é muito grande, a análise do problema se afasta do enfoque apresentado na seção anterior para adentrar na física dos fenômenos coletivos, de interações que se estendem por toda a rede do cristal.

Estas interações podem ocorrer em um espaço geométrico de uma, duas ou três dimensões (bem como em espaços com dimensões fractais). Historicamente, os primeiros a serem estudados foram sólidos tridimensionais, enquanto que os de dimensão mais baixa despertaram grande interêsse somente nos últimos anos.

Em um sistema real existem dois tipos de interações magnéticas que podem ser relevantes: a interação dipolar magnética (\mathbf{z}_{dip}) e a interação de troca (\mathbf{z}_{ex}) . Esta última pode ser representada por:

$$\boldsymbol{\mathcal{R}}_{\bullet \boldsymbol{x}} = \sum_{i>j} J_{ij} \, \vec{\mathbf{s}}_{i} \cdot \vec{\mathbf{s}}_{j} \tag{6.10}$$

No caso em que os centros estão localizados em posições cristalinas distantes entre si, o hamiltoniano da primeira interação pode ser:

$$\boldsymbol{\mathcal{Z}}_{dip} = g^{2} \mu_{B}^{2} \sum_{i>j} \left[\frac{\vec{s}_{i} \cdot \vec{s}_{j}}{r_{ij}^{3}} - 3 \frac{(\vec{s}_{i} \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{s}_{j} \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^{5}} \right]$$
(6.11)

Normalmente, estas duas interações são simultaneamente importantes porque a interação dipolar é grande quando os spins estão bastante próximos e é neste caso que aparece a interação de

- 67 -

troca.

A interação dipolar pode ser reescrita de uma forma menos compacta, porém mais explícita, em um sistema de coordenadas esféricas⁽²⁰⁾:

$$\mathcal{R}_{dip} = g^{2} \mu_{B}^{2} \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}^{3}} \left\{ \left[-S_{i}^{z} S_{j}^{z} + \frac{1}{4} (S_{i}^{+} S_{j}^{-} + S_{i}^{-} S_{j}^{+}) \right] (3\cos^{2}\theta_{ij} - 1) - \frac{3}{2} (S_{i}^{z} S_{j}^{+} + S_{i}^{+} S_{j}^{z}) \sin\theta_{ij} \cos\theta_{ij} e^{-i\phi_{ij}} - \frac{3}{2} (S_{i}^{z} S_{j}^{-} + S_{i}^{-} S_{j}^{z}) \sin\theta_{ij} \cos\theta_{ij} e^{i\phi_{ij}} - \frac{3}{4} \left[S_{i}^{+} S_{j}^{+} e^{-2i\phi_{ij}} + S_{i}^{-} S_{j}^{-} e^{2i\phi_{ik}} \right] \sin^{2}\theta_{ij} \right\}$$
(6.12)

O primeiro termo de \mathbf{Z}_{dip} é claramente diagonal: ele somente conecta termos < M_1M_2 | com $|M_1M_2>$ isto é, com $\Delta M = 0.0$ segundo e terceiro termos conectam estados que diferem em $\Delta M=\mp 1$ e o quarto termo com $\Delta M = \mp 2$. O efeito de \mathbf{Z}_{dip} é, portanto, misturar os auto-estados definidos por \mathbf{Z}_z .

Os efeitos principais que aparecem devido à interação dipolar são:

a) Além da transição em $\omega_{o} = g\mu_{B}H_{o}/\hbar$ que já era observada somente na presença de \mathbf{Z}_{z} , surgem duas novas transições em $\omega = 0$ e $\omega = 2\omega_{o}$. Estas novas transições são efeitos de segunda ordem em perturbação e são irrelevantes no nosso caso pois, além de corresponderem a absorções de muito baixa intensidade, a freqüência em que elas ocorrem está fora da faixa de operação do nosso espectrômetro.

b) O segundo e mais importante efeito de \mathcal{X}_{dip} é produzir um alargamento da transição em $\omega = \omega_{\alpha}$.

A origem deste alargamento pode ser entendida intuitivamente se considerarmos a princípio apenas um par de spins. No limite em que $\mathbf{z}_{ex} = 0$ o esquema de níveis de energia deste par de spins é representado por um singleto (M=0) e um

- 69 -

tripleto (M=0,∓1), entre os quais pode se observar duas linhas de ressonância, simetricamente posicionadas em torno de ω_{o} . Para um sistema com três spins são formados 2 dubletos e 1 quarteto. Os dois dubletos dão origem a duas linhas coincidentes, centradas em ω_{o} ; o quarteto dá origem a 3 linhas, uma delas centrada em ω_{o} e as outras duas simetricamente posicionadas próximo de ω_{o} .

Na medida em que acrescentamos mais spins, fica claro que o número de transições aumenta rapidamente, surgindo novas transições em $\omega = \omega_0$ e muitas outras ao redor de ω_0 . O resultado final de um sistema contendo um número infinito de spins é conhecido como "alargamento não-homogêneo" e a forma da linha deve ser gaussiana, centrada ainda em $\omega = \omega_0$.

Considerarando o outro limite, onde somente existe a interação de troca isotrópica (isto é, $\mathbf{Z}_{dip}=0$). Esta não é, obviamente, a situação real pois, como já dissemos, se os spins estão suficientemente próximos a ponto de sentirem a interação de troca, o campo dipolar também deveria ser não nulo. Vamos também considerar kT >> J, isto é, que a constante de acoplamento J é muito menor que a energia térmica média. Esta situação é a que caracteriza a fase paramagnética em sólidos tridimensionais.

O número de níveis de energia que surgem devido à interação de troca aumenta com o número de spins que interagem entre si. Isto está exemplificado na figura 6.4 para o caso de cadeias lineares com 1, 2, 3 e 4-spins S=1/2.

Fig. 6.3 - Níveis de energia e degenerescências para uma cadeia linear com 1, 2, 3 e 4 spins $S=1/2^{(17)}$.

A fim de determinar o espectro de RPE resultante da interação de troca, Van Vleck⁽²¹⁾ estudou este problema através do método dos momentos. Sendo que \mathbb{Z}_{ex} comuta com $S_x \in \mathbb{Z}_z$, ele não contribui para o primeiro e segundo momento e portanto não afeta o espectro de transição. Van Vleck mostrou que quando a interação de troca é maior que a dipolar, o quarto momento é maior que o quadrado do segundo momento. Isto significa que, na medida em que a interação de troca aumenta, a forma do espectro se altera, a partir de gaussiano em direção a lorentziano.

Este efeito pode ser melhor compreendido considerando que quando ambas interações, dipolar e troca, estão presentes existem duas situações limites, correspondentes à predominância de uma ou de outra interação. Se $\mathcal{R}_{dip} >> \mathcal{R}_{ex}$ o efeito do alargamento dipolar domina e o espectro de RPE terá uma forma gaussiana: Por outro lado, quando $\mathcal{R}_{ex} >> \mathcal{R}_{dip}$ surge uma situação completamente nova: o espectro se estreita drasticamente e a sua largura se torna comparável àquela do centro isolado, imerso na rede cristalina.

Para entender como isto pode ocorrer é necessário incluir neste contexto a dinâmica dos spins eletrônicos na presença da interação de troca. Cada spin da rede "encherga" os outros spins tanto através da interação de troca como pela dipolar. Entretanto, o estado de cada spin acoplado aos vizinhos por interação de troca, flutua a uma taxa que é proporcional a J/h e que, em princípio, depende da temperatura. Se J é grande comparada com a energia dipolar média, o efeito da "flutuação do spin", causada pela interação de troca, produz um cancelamento parcial ou total da interação dipolar. Esta situação é bastante similar aquela onde o movimento aleatório das moléculas em um líquido produz um valor médio nulo para a interação dipolar. No nosso caso, não é a distância entre os centros quem flutua, mas sim, a polarização dos spins. Este fenômeno é conhecido por Sæchange Navrowing e será discutido na próxima seção.

6.4 - "Exchange Narrowing"

Nesta seção a nossa discussão segue a de Abragam⁽²²⁾ e Kubo⁽²³⁾, cujo principal enfoque é, através da função-relaxação, obter a forma do espectro de ressonância. Esta teoria é de natureza estocástica; ela assume que as forças que atuam no sistema de spins são aleatórias.

Neste tratamento a interação de troca não será incluída explicitamente. Será considerado apenas que ela induz uma dependência temporal na interação dipolar. O hamiltoniano do sistema de spins é então

$$\boldsymbol{\mathcal{Z}} = \boldsymbol{\mathcal{Z}}_{z} + \boldsymbol{\mathcal{Z}}_{dip} \tag{6.13}$$

Além disso, assumiremos que a interação dipolar é muito menor do que a interação Zeeman.

De acordo com Abragam, no regime de resposta linear o espectro de absorção é proporcional a $\chi^{"}(\omega)/\omega$. No limite de altas temperaturas, definido por $g\mu_{B}H_{o}<<kT$, o teorema da flutuação-dissipação relaciona $\chi^{"}(\omega)/\omega$ com a transformada de Fourier da função de correlação

$$G(t) = \frac{Tr\{M_{x}(t)M_{x}\}}{Tr(1)}$$
(6.14)

onde o símbolo { } significa o produto simetrizado dos operadores e M₂(t) é definido por:

$$M_{u}(t) = e^{i \mathbf{Z} t / \hbar} M_{u} e^{-i \mathbf{Z} t / \hbar}$$
 (6.15)

similar à de um oscilador modulado aleatoriamente^(22,23,24):

$$\frac{d}{dt} \left[M_{x}(t) \right]_{nm} = i \left[\omega(t) \right]_{nm} \left[M_{x}(t) \right]_{nm}$$
(6.16)

Da interpretação de $\omega(t)$ obtém-se que ele é constituído de duas contribuições distintas. Uma componente independente do tempo, de valor ω_o , que corresponde à precessão Zeeman dos spins na presença do campo externo estático H_o. A segunda componente é proveniente do campo local de origem dipolar que atua na posição de cada spin, que denominaremos $\omega_d(t)$. Sendo assim,

$$\omega(t) = \omega_{a} + \omega_{d}(t) \qquad (6.17)$$

a parte dependente do tempo $\omega_d(t)$ é chamada de flutuação. Ela tem um carácter aleatório (variável estocástica) e valor médio temporal nulo. Na física dos processos estatísticos estas flutuações são caracterizadas por uma distribuição de probabilidades e a sua função de correlação $\psi(\tau)$ é calculada pelo produto das flutuações entre os instantes t e t+ τ promediada em uma mostragem estatística apropriada:

$$\Psi (\tau) = \frac{\langle \omega_{nm}(t) \omega_{nm}(t+\tau) \rangle}{\langle \omega_{nm}^{2}(t) \rangle}$$
(6.18)

Retornando à questão inicial, lembramos que a equação (6.16) tem uma solução formal:

- 73 -

$$\left[\begin{array}{c}M_{x}(t)\\n_{m}\end{array}\right]_{nm}^{=} e^{i\omega_{0}t} \left[\begin{array}{c}M_{x}(0)\\n_{m}\end{array}\right]_{nm}^{i\Omega_{nm}(t)} e^{i\Omega_{nm}(t)}$$
(6.19a)

onde,

. .

$$\Omega_{nm}(t) = \int_{0}^{t} \left[\omega_{d}(t') \right]_{nm} dt' \qquad (6.19b)$$

Substituindo (6.19) em (6.14) encontramos:

$$G(t) \propto e^{i\omega_{0}t} \sum_{nm} |\langle n | M_{x} | m \rangle |^{2} e^{i\Omega_{nm}t}$$
(6.20)

Esta equação pode ser interpretada da seguinte maneira: para cada par de estados n e m que resulta em um particular valor de $\Omega(t)$, também existe um valor correspondente para $|\langle n|M_x|m\rangle|^2$ que podemos denotar por P($\Omega(t)$). Portanto, a função de correlação G(t) pode ser interpretada como a média de todos os valores possíveis de e^{i $\Omega(t)$} com uma distribuição de probabilidades P($\Omega(t)$), isto é:

$$G(t) \propto e^{i\omega_0 t} \int_{-\infty}^{\infty} P(\Omega) e^{i\Omega} d\Omega = e^{i\omega_0 t} \langle e^{i\Omega} \rangle \qquad (6.21)$$

Se o processo estocástico representado por $\omega_d(t)$ é ergódico e estacionário, implica que $\Psi(\tau)$ dado por (6.18) não depende de t e mais, a distribuição de probabilidades que governa $\omega_d(t)$ é gaussiana. Além disso, existe um teorema chamado *teorema* do *limite central* que afirma que se $\omega_d(t)$ é uma distribuição gaussiana, então $\Omega(t)$ definida por (6.19b) é também uma distribuição gaussiana:

- 74 -

(6.23)

$$P(\Omega) = \frac{1}{\left(2\pi < \Omega^2\right)} e^{-\frac{\Omega^2}{2 < \Omega^2}}$$
(6.22)

logo,

onde

$$\langle \Omega^{2} \rangle = \int_{0}^{t} dt', \int_{0}^{t} dt', \langle \omega_{nm}(t') \omega_{nm}(t'') \rangle$$
$$= 2 \Delta^{2} \int_{0}^{t} (t - \tau) \psi(\tau) d(\tau) \qquad (6.24)$$

O parâmetro $\Delta^2 = \langle \omega_{nm}^2(t) \rangle$ define a amplitude da flutuação $\omega(t)$. Destas equações podemos finalmente obter:

 $-\frac{1}{2} < \Omega^2 >$ $< e^{i\Omega} > = e$

$$G(t) = e^{i\omega_0 t} \qquad (6.25a)$$

com

$$-\Delta^2 \int_0^t (t - \tau) \psi(\tau) dt$$

$$\varphi(t) = e \qquad (6.25b)$$

Para examinar o comportamento de $\varphi(t)$ é útil definir um outro parâmetro importante que é o tempo de correlação τ_c :

$$\tau_{c} = \int_{0}^{\infty} \psi(\tau) d\tau \qquad (6.26)$$

O processo de exchange navrowing pode ser compreendido a partir da análise de duas situações extremas.

a) Para que a flutuação $\omega(t)$ seja eficiente em produzir um alargamento do espectro é necessário que o seu tempo de correlação τ_c seja longo. Isto assegura que a modulação complete pelo menos um ciclo antes que ω mude para outro valor. Esta condição é satisfeita quando a freqüência de correlação τ_c^{-1} (que é uma medida de quão rápido a flutuação muda de uma freqüência para outra) é muito menor do que a amplitude de modulação Δ , isto é

$$\tau \Delta >> 1$$
 (modulação lenta) (6.27)

b) Na situação oposta

$$\tau_{\Delta} << 1$$
 (modulação rápida) (6.28)

o tempo de correlação é tão curto que a modulação não tem tempo sequer de completar um ciclo, o que a torna não efetiva como mecanismo de alargamento do espectro.

Por outro lado, se observarmos $\varphi(t)$ em tempos curtos com relação ao tempo de correlação, podemos aproximar $\psi(\tau) \approx 1$ no integrando de (6.25b) e obtemos que a função relaxação é caracterizada por um decaimento inicial gaussiano:

$$\varphi(t) = e \qquad (t < \tau_c) \qquad (6.29)$$

No outro extremo, para tempos longos comparados com τ_c , podemos

- 75 -

- 76 -

aproximar:

$$\Delta^{2} \int_{0}^{t} (t - \tau) \psi(\tau) d\tau \cong \Delta^{2} t \int_{0}^{\infty} \psi(\tau) d(\tau) = \Delta^{2} \tau_{c} t$$

logo, a função relaxação apresenterá um decaimento exponencial para tempos longos:

$$\varphi(t) = e \qquad (t > \tau_c) \qquad (6.30)$$

Estas duas aproximações estão graficadas na figura 6.4. As duas curvas coincidem em t = $2\tau_{r}$.



Fig.6.4 - Dependência temporal da função relaxação a) aproximação gaussiana, b) aproximação exponencial.

No limite de modulação lenta, a aproximação gaussiana é válida em qualquer tempo, exceto para tempos muito longos. A forma de linha esperada neste regime é a transformada de Fourier de G(t) que resulta em um espectro gaussiano:

$$I(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \Delta^2}} e \qquad (modulação lenta) \qquad (6.31)$$

No limite de modulação rápida a aproximação exponencial vale em qualquer tempo, exceto muito próximo da origem e a forma de linha esperada é, então, uma lorentziana:

$$I(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta^2 \tau_c^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \Delta^4 \tau_c^2} \quad (modulação rápida) \quad (6.32)$$

Na ausência da interação de troca, o espectro de absorção de um sólido é gaussiano e extremamente alargado devido às lentas variações do campo dipolar. Ao incluir a interação de troca, estas flutuações podem se tornar suficientemente rápidas para trazer o sistema ao regime de *eschange navvowing*. A interação de troca determina o tempo característico com que o sistema transiciona de um estado de spin para outro, o qual é inversamente proporcional à constante de acoplamento:

$$\omega_{ex} = \frac{2\pi}{\tau_c} \approx \frac{J}{h}$$
 (6.33)

onde ω_{ex} é a freqüência associada à interação de troca. Em termos de ω_{ex} a forma do espectro no regime de exchange navvowing é dada por

$$I(\omega) \propto \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \frac{D^2}{\omega_0^2}}$$
(6.34)

onde D^2 é uma constante característica da interação dipolar e de fatores geométricos. A meia largura, $\Delta \omega_{1/2}^{}$, de I(ω), definida como a distância em freqüência entre os pontos de meia intensidade, vale:

$$\Delta \omega_{1/2} = 2D/\omega_{ex} \tag{6.35}$$

por tanto, quanto mais intenso for o acoplamento de troca, J, maior será ω_{ex} e espera-se uma maior redução na largura da linha.

No caso do Fe^{3+} em $Ca_2Fe_{2-x}Nb_xO_{5+x}$, o valor de J/h é em média da ordem de $5x10^{11}$ Hz, enquanto que a intensidade média do campo dipolar nos diferentes sítios ocupados pelo íon Fe^{3+} não ultrapassa o limite de 10^{10} Hz, na temperatura ambiente. Por este motivo, acreditamos que os espectros que obtivemos experimentalmente correspondem a uma situação onde o regime de *exchange navouing* se aplica.

Isto explica porque todos os espectros observados podem ser identificados como uma única lorentziana ou superposição das mesmas.

6.5 - Dependência com a Temperatura

Todos os argumentos utilizados na seção anterior se aplica no limite de altas temperaturas, isto é, quando $kT >> Z_z$, Z_d , Z_{ex} . Quando esta condição não é válida, espera-se observar que a forma do espectro de RPE, em particular a sua meia largura, passe a depender da temperatura.

Se registrarmos o espectro de RPE em uma temperatura muito alta e em seguida formos diminuindo a temperatura, esperase observar inicialmente pouco efeito na largura de linha. Desde que nesta região de temperatura as condições descritas na seção anterior ainda sejam válidas, o sistema de spins continua sob o regime de forte *exchange narrowing*, com uma largura de linha proporcional a ω_{ex}^{-1} . Na literatura, usualmente considera-se ω_{ex} uma constante, independente da temperatura, que caracteriza fundamentalmente a intensidade da interação de troca. A expressão definida por Moriya⁽²⁵⁾ é a seguite:

$$\omega_{\bullet x}^{2} = \frac{2}{3} - \frac{J^{2}}{\hbar^{2}} z S(S + 1)$$
 (6.36)

onde z é o número de primeiros vizinhos a cada spin S. A dependência com a temperatura das quantidades dinâmicas de interesse é então colocada de uma forma explícita. Através de uma expansão em potências em $\beta=1/kT$, Moriya calculou os primeiros termos da função de auto-correlação da componente z do spin eletrônico:

$$\langle S_{z}(t)S_{z}(0) \rangle \cong \frac{1}{3}S(S+1)\exp\left[-\frac{1}{2}\omega_{ex}^{2}(1-aJ\beta+bJ^{2}\beta^{2})t^{2}\right](6.37)$$

onde a e b são constantes. O primeiro têrmo no expoente, que independe da temperatura, fornece a forma gaussiana usual para as flutuações do spin eletrônico considerada na seção anterior. À medida em que diminuímos a temperatura (aumentamos β) os outros termos da expansão se tornam relevantes. Porém, o cálculo mostra que eles não produzem nenhum efeito dramático, especialmente no que diz respeito à largura do espectro. Dependendo dos valores das constantes envolvidas, espera-se observar apenas uma pequena redução nas larguras de linha.

Este fato é compatível com os nossos resultados experimentais, na região T_N << T < 300K, onde observamos pouca dependência da largura de linha com a temperatura.

Foi também observado que à medida em que a temperatura se aproxima do ponto crítico $T_{_N}$, a largura de linha aumenta abruptamente mostrando um comportamento anômalo.

Os termos de ordem mais alta em β na expansão (6.37) levam em conta o aparecimento da ordem de curto alcance em $T>>T_{\mu}$, ocasionando uma ligeira dependência dos tempos de relaxação característicos do sistema de spins com a temperatura. Nesta faixa térmica os spins flutuam independentemente uns dos outros e a correlação entre pares de spins é muito pequena. Quando T começa a se aproximar de T_m, passa a existir uma certa correlação entre spins localizados em pontos distantes da rede, que tentam levar o sistema a um arranjo antiferromagnético. Falando grosseiramente, o arranjo do sistema magnético em uma temperatura um pouco acima de T, deve consistir em pequenas "ilhas" de spins ordenados antiferromagneticamente. É claro, a agitação térmica não permite que este ordenamento percole por toda a rede, pois a média temporal do valor do spin em qualquer sítio deve ser sempre nulo em T>T, (o parâmetro de ordem). Portanto, estas "ilhas" devem estar constantemente formando-se e dissolvendo-se. O seu tamanho médio deve ser comparável ao comprimento de correlação e portanto, deve aumentar quando T se aproxima de T_N. Da mesma forma, a vida média destas ilhas deve aumentar quando $T \rightarrow T_{\mu}$.

Esta descrição qualitativa descreve o conhecido fenômeno de amortecimento crítico (critical slowing down) das flutuações dos spins eletrônicos, que consiste num ingrediente fundamental da teoria⁽²⁶⁾.

O alargamento anômalo da linha de ressonância observado próximo de T_N , pode ser explicado qualitativamente através destas idéias. Em altas temperaturas, a largura de linha, bem como a relaxação spin-rede do íon Fe³⁺ isolado, devem ser fortemente influenciadas pelas flutuações dos spins vizinhos causadas principalmente pela interação de troca e talvez também por outras interações spin-spin. O movimento dos spins eletrônicos acoplados a aglomerados magnéticos é em geral muito rápido em altas temperaturas, quando comparado às flutuações do mesmo íon em uma rede diamagnética. Como conseqüência o alargamento que seria causado pela interação dipolar estática se torna extremamente ineficente, no regime de *exchange narrowing*. Próximo da temperatura de transição, certos modos de oscilação do sistema de spins se tornam mais lentos levando a uma redução do efeito de *exchange narrowing* e dando origem ao alargamento da linha. Sob a luz destas idéias é possível interpretar a equação (6.34) considerando ω_{ex} uma certa freqüência de troca efetiva, que diverge em T=T_N, originando o alargamento crítico do espectro de RPE.

É muito dificíl calcular exatamente o expoente crítico associado a esta divergência (se é que ele existe!). Trabalhos experimentais recentes⁽²⁷⁻³²⁾ tem caracterizado a dependência com a temperatura em uma região próxima de T_N por uma expressão do tipo:

$$\Delta H_{1/2} \propto \left(\frac{T}{T_{N}} - 1\right)^{-\gamma}$$
 (6.38)

Há muita discrepância entre os valores experimentais obtidos para γ por diferentes autores. No MnF_2 , um antiferromagneto clássico, Seehra e Castner⁽²⁸⁾encontraram γ =1.17, quando o campo externo é aplicado paralelamente ao eixo fácil e γ =1.2 na direção ortogonal. Na mesma substância, Burgiel e Strandberg⁽²⁷⁾haviam encontrado respectivamente γ =0.37 e 0.1 nas duas orientações. Em MnSeO₄, Saleh⁽³²⁾obteve γ =0.21.

Os trabalhos mais recentes tem comparado os seus resultados experimentais com teorias propostas por Huber e Kawasaki^(33,39). O valor previsto por Kawasaki⁽³⁵⁾é

$$\gamma = \frac{1}{2} (7 + \eta)\nu - 2(1 - \alpha) \qquad (6.39)$$

onde, no modelo de Heisenberg em três dimensões, $\eta = \alpha \approx 0$ e $\nu = 2/3$, resulta $\gamma = 1/3$. Este valor de γ concorda com o resultado experimental de Maryanoswska e Pietrzak⁽²⁷⁾.

Infelizmente, os nossos resultados experimentais são ainda preliminares e não permitem determinação precisa do expoente crítico Y. A principal dificuldade é inerente às medidas desta natureza. Em primeiro lugar, é necessário ter um conhecimento preciso de $T_{_N}$, de preferência obtido através de uma outra técnica independente. Em segundo lugar, é necessário obter uma boa relação sinal-ruído, tanto através de um excelente controle de temperatura (com resolução na faixa de 0.01K pelo menos) como também estimar cuidadosamente a meia largura de componentes que aparecem imersas em um espectro mais complexo (através do uso de métodos computacionais). Por último, vale a pena mencionar que o gráfico log-log de $\Delta H_{1/2}$ versus $(\frac{T}{T_{u}} -1)$ não resulta, em geral, em uma reta. O valor correto do expoente crítico, nestes casos, deve ser determinado através do ajuste dos pontos experimentais em uma faixa de temperaturas que é escolhida a partir de uma argumentação com base teórica. O melhor ajuste, que minimiza $\langle \chi^2 \rangle$ numa vasta faixa de temperaturas, nem sempre leva ao resultado mais correto. De qualquer forma, tudo o que podemos precisar a este respeito é que a divergência observada por nós é certamente do tipo especificado em (6.38), embora o valor do expoente crítico determinado entre as amostras estudadas variam entre 0.1 e 0.5.

Por último, gostaríamos de chamar a atenção para um ponto importante. Em uma das amostras estudadas, em particular aquela com x=0.8, o efeito de alargamento do espectro pode ser observado em temperaturas bem acima de T_N , em contradição com os argumentos fornecidos anteriormente. Acreditamos que isto se deve, possivelmente, a duas causas. Em primeiro lugar, não podemos afirmar nada com relação à qualidade das amostras. É possível que a diluição não seja uniforme em todos os grãos do pó. Se ocorrer uma distribuição de concentrações, considerando que a temperatura de transição depende de x, espera-se que aconteça um alargamento da faixa crítica, o que explicaria o efeito observado. Uma outra explicação possível, pode estar relacionada à correlação de curto alcance entre pares de íons responsáveis pela ressonância, que não estão isolados como foi inicialmente suposto. Nesta amostra em particular, o espectro observado indica a existência de íons posicionados simultaneamente nos sítios octaédricos e tetraédricos⁽⁶⁾. É possível que o espectro de pares de ions, um em cada um destes sítios não equivalentes, seja observável em alta temperatura, mesmo na presença da interação de troca entre eles. Neste caso, a dependência com a temperatura das populações dinamicamente distribuídas entre os diferentes estados excitados do par, pode dar origem a um processo de alargamento adicional aos já discutidos.

- 83 -

CONCLUSÃO

Através dos resultados do capítulo V e da análise feita no capítulo VI podemos concluir que:

a) O comportamento da largura de linha em função da temperatura está em bom acordo com o apresentado na literatura e é explicado como sendo causado pelo aparecimento de ordem de longo alcance (interação de troca).

b) Sobre o comportamento da intensidade da linha o que podemos afirmar é que os nossos resultados estão de acordo qualitativamente com a teoria, sendo que para resultados quantitativos cálculos e medidas devem ser melhorados.

c) Para forma de linha nossos resultados foram lorentzianas (com exceção X=0.8), o que mostrou estar de acordo com a teoria de exchange navrowing que prediz uma forma de linha lorentziana.

d) Para o valor encontrado para temperatura de transição, T_N, não há como compararmos nossos resultados, mas o comportamento está de acordo com o encontrado para outras amostras. Para uma melhor precisão na temperatura devemos melhorar o sistema colocando um termopar mais próximo da amostra.

e) Os expoentes críticos que encontramos para as amostras estão entre 0.1 a 0.7, a teoria prediz um valor de 0.3. Através de nossos estudos podemos observar que, para trabalhos futuros, os resultados obtidos podem ser aprimorados. Para isto sugerimos:

a) Uma melhor aquisição de dados, através de uma interface ligada a um microcomputador para facilitar cáculos da largura de linha, intensidade de linha, etc

b) Cálculo do expoente crítico, com a utilização de um método diferente para obtermos medidas de $T_{\rm M}$ com maior precisão.

c) Estudo da temperatura de transição em função da concentração de nióbio em diferentes temperaturas de síntese.

.

REFERÊNCIAS

1. I.J.MORAES - Estudo de Ferritas de Cálcio e Nióbio: Ca₂Fe_{2-x}Nb_xO_{5+x}. Tese de Mestrado (1989), USP - IFQSC.

2. F.S.GALASSO - Struture, Properties and Preparation of Perovskite - Type Compounds, Pergamon Press (1969).

3. J.C.GRENIER, M.POUCHARD ET R.GEORGES - Mat. Res. Bull. 8, pp. 1413, 1973.

4. T.NAKAGAWA and S.NOMURA - J. Phis. Soc. Japan 29, pp. 1395, -1970.

5. J.B.GOODENOUGH and J.M.LONGO - Crystallographic and Magnetic Properties of Perovskite and Perovskite-Related Compounds, Landolt-Bornstein Taballen, Neue Serie III/4a Springer verlag, Berlin

6. I.J.MORAES, M.C.TERRILE, O.R.NASCIMENTO, M.SIU LI, R.H.PORTO FRANCISCO, and J.R.LECHAT. Mat. Res. Bull. 27, pp. 523, 1992.

7. K.P.SINHA and N.KUMAR - Interactions in Magnetically Ordered Solids, Oxford University Press (1980)

D.H.MARTIN - Magnetism in Solids, London Iliffe Books LTD (1967)

9. M.S.SEEHRA - Rev. Sci. Inst. 39, pp. 1044, (1968).

10. C.J.MAGON - Ressonância Paramagnética Eletrônica: Teoria de Medida. Relaxação Eletrônica do Hidrogênio Atômico Intersticial em CaF₂: Evidência da Difusão Espectral. Tese de Mestrado (1979), USP - IFQSC.

11. F.P.GLASSER, F.W.D.WOODHAMS, R.E.MEADS and W.G.PARKER, J. Sol. St. Chem. 5, pp. 255, (1972).

12. Y.TAKEDA, K.KAJIURA, S.NAKA and M.TAKANO Proc. Intern. Conf. Ferrites, 1980, Japan.

13. R.W.GRANT, H.WIEDERSICH, S.GELLER, U.GONSER, and G.P.ESPINOSA J. Apll. Phis. 38, pp. 1455, 1967.

- 86 -

14. S.GELLER, R.W.GRANT, U.GONSER, H.WIEDERSICH and G.P.ESPINOSA Phis. lett. 20, 115, 1966.

15. K.R.SYMON - Mecânica, Editra Campus Ltda (1986).

16. G.E.PAKE and T.L.ESTLE - The Physical Principles Electron Paramagnetic Resonance, Advanced Book Program (1973).

17. A. BENCINE, D, GATTEESHI - Electron Paramagnetic Resonance of Exchange Coupled Systems, Springer - Verlas (1990)

18. J.OWEN, Jornal Appl. Phys., 32, 2135 (1961)

J. OWEN, E.A. HARRIS, In: S. Geshwind (ed), Electtron Spin Resonance, Plenum, New York, pag. 427 (1972)

19. E. MERZBACHER, Quantum Mechanics, John Willey - Sons, Inc, Pg. 390 (1970)

20. C.P. SLICHTER, Principles of Magnetic Resonance pg.66, Spring
- Verlag (1990)

21. J.H. VAN VLECK, Phys.rev. 74, 1168 (1948)

22. A. ABRAGAM, Principles of Nuclear Magnetism, Oxford University Pess, New Iork (1961)

23. R. KUBO (1961), In D. ter Haar (ed), Fluctuation Relaxation and Resonance in Magnetic e Systems, Oliver and Boyd, Edinburgh 24. R.M. WHITE, Quantum Theory of Magnetism, Spring - Verlag (1983)

25. T.MORIYA, Progr. Theor. Phis. 16 23 (1956)26. T.MORIYA, Progr. Theor. Phis. 28 371 (1962)

27. A.MARYANOWSKA, J. PIETRZAK, Phys. Stat. Solid, 68 K 185 (1981)

28. M.S. SEEHRA, T.J.CASTNER, Solid State Comm., 8 787 (1970)
29. J.C.BURGIEL, M.W.P STRANDBERG, J. Phys. Chem. Solids, 26 865 (1965)

30. J.STASZ, Acta Physica Polonica A43 177 (1973)

31. K.KACZMARSKA, A. CHELKOWSKI, Phys. Stat.Solid 81 K95 (1977)
32. N.S.SALECH, J.PHYS. C , 17 3489 (1984)

33. H.MORI, K.KAWASAKI, Progr. Theor. Phys. 28 971 (1962)

34. H.MORI, Progr. Theor. Phys. 30 578 (1963)
35. K.KAWASAKI, Phys. Letters, 26A 543 (1968)
36. K.KAWASAKI, Progr. Theor. Phys. 39 285 (1968)
37. M.TANAKA, J.Phys. Soc. Japan 27 781 (1969)
38. D.L.HUBER, J.Phys. Chem. Solids 32 2145 (1971)
39. D.L.HUBER, Phys. Rev. B, 6 3180 (1972)
40. W.L.B.MELO, O.R.NASCIMENTO, M.TABAK, Quimica Nova, 15(1), 77 (1992)

41. S.DUHALDE, C.SARAGOVI, I.J.MORAES, M.C.TERRILE, R.H.P.FRANCISCO, Latin Am. Confer. appl. Mössbauer Ef., Havana C y, Cuba. (1990).