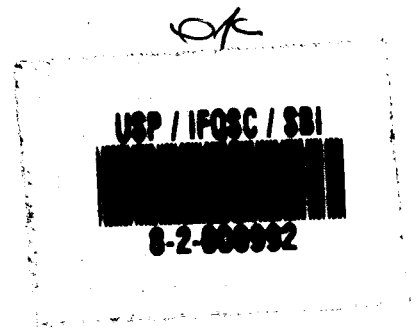


UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

"RPE dos íons Cr^{3+} , Er^{3+}
e Mn^{2+} em $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ "

ITAMAR JOSÉ MORAES



Tese apresentada ao Instituto de
Física e Química de São Carlos, para
obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIAS (Física Aplicada)

Orientadora:

Profa. Dra. Maria Cristina Terrile

São Carlos - 1993



IFSC UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO
Instituto de Física e Química de São Carlos

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

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

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA Tese de Doutorado de **OTÁVIO JOSÉ MORAES APARECIDO** do INSTITUTO
DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIV. ESTADUAL DE SÃO PAULO, em 26/03/93

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dra. Maria Cristina Ferrão

Prof. Dr. Otaciro Fangel Nascimento

Prof. Dr. Marcel Tadeu

Prof. Dr. Sérgio Eduardo Bercowski

Prof. Dr. Luis Carlos Scaverra do Carmo

Patrocínio:

UFG, CAPES, CNPq, FINEP, FAPESP

À memória de Antônio e Anna,
saudosos pais,
minha gratidão pela vida...

À Seneida, minha esposa e companheira
nesta caminhada, pelo estímulo, apoio,
compreensão, amizade e amor. Aos filhos,
Vinícius, Arthur e João Paulo, pela
compreensão da ausência, pela amizade
filial e pelo amor em todos os momentos
de nossos relacionamentos.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Maria Cristina Terrile pela orientação, atenção, discussões e amizade.

Ao Prof. Otaciro Rangel Nascimento pelas sugestões, discussões, ensinamentos e facilidades no uso dos equipamentos do Laboratório de Biofísica do DFCM.

Ao Prof. Vanderley Bangnato pelas amostras dos "garnets" gentilmente cedidas, pelo apoio e amizade.

Ao Professor Glaucius Oliva pelo auxílio nas orientações dos monocristais e pelas facilidades no uso dos equipamentos do Laboratório de Raios X do DFCM.

Aos professores doutores Cláudio José Magon, Renê Ayres de Carvalho, pelo apoio e amizade.

Aos meus amigos e companheiros de jornadas Antônio Newton Borgers, Ruberley, Paulo Henrique, Salviano, Cristina Lara, Sérgio Saab, Tânia, Cátia, Antônio Carlos Hernandez, Cláudio José Lima, José Carlos Sartori, por partilharem tantas horas de estudo, apoiando-me com sua amizade constante.

Aos colegas Marco Antônio Sperb Leite e Wagner Wilson Furtado pelas colaborações generosas no Depto de Física-UFG.

Aos técnicos Odir, Carlinhos, Marechal, Bel, Roberto, Cássius, Gê, Augustos, Sr. Trombela, pelo apoio e pela amizade.

Ao Samuel Alvarez, pelos excelentes desenhos.

Às bibliotecárias A. Mara, Sibely, Maria Cristina, Marilza, Natalina, Neusa, Maria Auxiliadora, pela presteza e eficiência em servir e pela amizade.

ÍNDICE

	PG
RESUMO	I
ABSTRACT	II
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO I - REVISÃO	5
CAPÍTULO II - CONSIDERAÇÕES GERAIS	17
2.1 - Estrutura de $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	17
2.2 - Íon Cr^{3+}	23
2.3 - Interação da Radiação com a Matéria via Ressonância Paramagnética Eletrônica.	26
2.4 - HAMILTONIANO DE SPIN - GENERALIDADES	27
2.5- HAMILTONIANOS PARA OS SÍTIOS DO CGGG.	36
2.5.1 - Simetria pontual do sítio dodecaédrico D_2	36
2.5.2 - Simetria pontual octaédrica $C_{3i} (S_6)$	37
2.5.3 - Simetria pontual tetraédrica S_4	37
2.6 - PROBABILIDADES DE TRANSIÇÕES - NÚMERO DE LINHAS.	38
2.7 - ZEEMAN ELETRÔNICO.	38
2.8 - INTERAÇÃO FINA.	40
2.9 - Hamiltoniano de Spin do Cr^{3+} no CGGG.	41
2.10 - Larguras de linhas do Cr^{3+} no CGGG por RPE.	46
2.11 - Íon Er^{3+}	47
2.11.1 - Características dos Íons Terras-Raras.	48
2.11.2- Características do Érbio	48
2.11.3 - Efeitos do Campo Cristalino sobre o Er^{3+}	49
2.12 - Íon Mn^{2+}	55
CAPÍTULO III - Materiais e Métodos.	57
3.1 - Introdução	57
3.2 - Cristais usados no trabalho.	57
3.3 - Orientação por raios-X	58

3.4 - Preparação das amostras.	62
3.5 - Irradiação das amostras por raios-X.	63
3.6 - Ressonância Paramagnética de Elétrons - RPE.	64
3.6.1 - Banda-L.	64
3.6.2 - Banda-X.	64
3.6.2.1 - Sistema de resfriamento da amostra	65
3.6.3 - Banda Q.	68
3.7 - Medida de Absorção Ótica	69
3.8 - Programas utilizados no trabalho	69
CAPÍTULO IV - RESULTADOS	71
4.1 - Resultados obtidos com a Técnica de RPE	71
4.2 - RESSONÂNCIA DE SPIN DO ÍON Cr^{3+}	73
4.2.1 - Banda L	76
4.2.2 - Banda X	81
4.2.3- Largura de linha do íon Cr^{3+}	87
4.2.4 - Largura de linha do Cr^{3+} em função da temperatura.	89
4.2.5 - Medidas do Cr^{3+} em Banda Q.	92
4.2.6 Medida de D	101
4.3 - Ressonância do Mn^{2+} no CGGG.	102
4.4 - Er^{3+} no CGGG.	106
4.5 - Absorção Ótica no CGGG	110
4.5.1 - Absorção do Cr^{3+}	111
4.5.2 - Absorção do Cr^{3+} e do Er^{3+}	112
CAPÍTULO V - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES	113
5.1 - Comentários	113
5.2 - RPE - Cr^{3+}	114
5.3 RPE - Mn^{2+}	121
5.4 - RPE DO Er^{3+}	124
5.5 - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	125
REFERÊNCIAS	127

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1.1. Dependência angular dos espectros de RPE dos íons Cr^{3+} nos sítios octaédricos na rede CGGG com o campo magnético variando no plano (110) 9

FIG. 1.2. Espectros de absorção dos íons Cr^{3+} no CGGG 10

FIG. 1.3. Dependência angular do espectro de RPE dos íon Mn^{4+} no CGGG. O campo magnético está no plano (110) segundo NOSENKO e Col., (1985) 12

FIGURA 2.1 - Os poliedros são construídos com os íons de oxigênios. Os oxigênios estão envolvendo os cátions A, B e C. Para melhor visualização os oxigênios de um dodecaedro foram omitidos (GILLES & GELLER, 1958) 18

FIGURA 2.2. Posições de dois sítios octaédricos não equivalentes na estrutura dos "garnet" (segundo GESCHWIND, 1961) 19

FIGURA 2.3. Posições dos sítios tetraédricos no "garnet" alinhadas à direção [001] (segundo GESCHWIND, 1961) 20

FIGURA 2.4. Representação esquemática da distorção de um dodecaedro no "garnet" (segundo NOVAK & VOSIKA, 1983) 21

FIGURA 2.5 - Diagrama de um octante de um "garnet". No CGGG o íon Cr^{3+} ocupa a posição central do octaedro substituindo o íon Ga^{3+} no sítio a (GAO e Col., 1992) 22

FIG.2.6 - Diagrama de correlação para íons d^3 num campo octaédrico. Que é o caso do Cr^{3+} no "garnet" CGGG (HARRIS & BERTOLUCCI, 1989) 24

FIG.2.7 - Níveis de energias dos íons Cr^{3+} . O estado fundamental (4A_2) está em 0 e os estados excitados (4T_1 , 4T_2 estão em $10Dq$ e 4T_1 está em $18Dq$) 26

FIG. 2.8 - Efeito do campo cristalino, desdobramento a campo zero e efeito Zeeman sobre os níveis do íon Cr^{3+} (Abragam e Bleaney, 1970)	42
FIGURA 2.9 - Níveis de energia do Cr^{3+} no CGGG para $\vec{H} \parallel [111]$	45
FIGURA 2.10 - Orientação dos eixos de simetrias locais ($\xi\eta\zeta$) relativos aos eixos cristalinos cúbicos (X,Y,Z) num sítio tipo 1 das terras-raras (WOLF,1964)	53
Fig. 3.1. Padrão de um cristal cúbico corpo centrado do plano (001). Orientado por feixes de raios X paralelo ao eixo [001] (segundo DAVENPORT e BOOTH, (1970))	60
Fig. 3.2 - Padrão de um cristal corpo centrado plano (110). Orientado por feixe de raios X paralelo ao eixo [110] (segundo DAVENPORT e BOOTH, (1970))	61
FIG. 3.3 - Sistema de transferência de hélio (Heli-tran) .	65
FIG. 3.4 - Linha de transferência com adaptador para o dewar	66
FIG. 3.5 - Unidade final de resfriamento do sistema heli-tran	67
FIG.4.1 - Cella cúbica, destacando, as quatro diagonais principais	74
FIG. 4.2 - Espectros de RPE do Cr^{3+} no CGGG 1384 em banda-L, com o campo magnético H: (a) paralelo a [001], (b) paralelo a [110], (c) paralelo a [111] e (d) perpendicular a [111]	76
FIG. 4.3 - Dependência angular dos espectros de RPE do Cr^{3+} em sítios octaédricos na rede CGGG. Medidas feitas no plano (110) na frequência de 1315 MHz. Os pontos representam valores experimentais e as curvas contínuas valores calculados para a transição $-\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}$	78

FIG. 4.4 - $g_{ef}(\theta)$ em banda-L. (a) amostra 1384 e (b) amostra 1391	80
FIG.4.5 - Espectros de RPE em banda-X, para H: a) paralelo à [001], b) paralelo à [110], c) paralelo à [111] e d) perpendicular à [111]	82
FIG.4.6 - Espectro de RPE do íon Cr^{3+} para H [111] na amostra 1402	83
FIG. 4.7 - Campo de ressonância H versus ângulo θ , no plano (110) do CGGG para o íon Cr^{3+} na amostra 1384. Os círculos representam pontos experimentais e a reta pontilhada os valores teóricos calculados pelo programa RESS2	85
FIG. 4.8 - $g_{ef}(\theta)$ para o Cr^{3+} no CGGG, amostra 1384. em banda-X. Os pontos são valores experimentais e a linha contínua o valor calculado teoricamente	86
FIG 4.9 - Variação angular de g_{ef} em banda X e L	86
FIG. 4.10 - Largura de linha do Cr^{3+} no CGGG, em banda L. Medidas obtidas nas amostras 1384 e 1391	88
FIG.4.11 - Largura de linha em banda-X em função do ângulo θ , (0° até 100°). Medidas à temperatura ambiente. (amostras 1384, 1391 e 1402)	89
FIGURA 4.12 - Variação da largura de linha do íon Cr^{3+} no CGGG dopado com Er^{3+} e Cr^{3+} , em função da temperatura	91
FIG.4.13- Largura de linha em função da temperatura do íon Cr^{3+} no CGGG (amostras 1384, 1391 e 1402)	92
FIG.4.14 - Espectros dos íons Cr^{3+} no CGGG banda-Q para \vec{H} paralelos as direções [001], [110] e [111], amostra 1384, à temperatura ambiente	93
FIG.4.15- Níveis de energia do Cr^{3+} num campo magnético Garnet	

CGGG. Para o campo magnético alinhado às direções: a) [100], b) [110], c) [111] e d) perpendicular a [111]	96
FIG.4.16 - Espectros de RPE do íon Cr^{3+} em banda Q, frequência 34880 MHz), temperatura ambiente	98
FIG.4.17 - Espectros de RPE simulados para os íons Cr^{3+} no CGGG em banda-Q	100
FIG. 4.18 - Linhas de estrutura fina do íon Cr^{3+} no CGGG para as transições permitidas: a) transição $+\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$; c) transição $+\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{3}{2}$ d) transição $-\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{3}{2}$. Apresentamos as transições proibidas em e) transição $-\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}$ e f) transição $-\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{3}{2}$	102
Figura 4.19 - Espectro de RPE do Mn^{2+} no CGGG dopado com Cr^{3+} (0,1% átomos) onde estão as seis linhas hiperfinas com $g= 2,0066 \pm 0,0001$ e $A= 90$ Gauss (Para $H \parallel [111]$)	104
Figura 4.20 - Variação angular do cristal 1404 com H no plano (110). Onde se destacam as linhas finas do Cr^{3+} e as hiperfinas do centro Mn^{2+}	105
FIG. 4.21 - Espectro de RPE do Er^{3+} no CGGG; é destacada a anisotropia na variação angular entre 0° e 180°	107
FIG. 4.22 - Variação angular para o Er^{3+} no CGGG, à temperatura de 5K para o campo magnético \vec{H} no plano (110)	108
Fig. 4.23 - Espectro de RPE do íon Er^{3+} no CGGG medidos à temperatura de 5K	109
FIG. 4.24 - Variação angular os g_{ef} do Er^{3+} no CGGG, para as quatro ressonâncias observadas quando o campo magnético foi aplicado no plano (110)	110
FIG. 4.25 - Espectro de absorção do CGGG: Cr^{3+} entre 300 e 900nm, amostras 1384 e 1402 (SIMONAITIS,1986 e KOURY, 1991)	111
FIG. 5.1 - Largura de linha da transição central do Cr^{3+} em função das frequências de microondas para $H \parallel [111]$	120

FIG. 5.2 - Espectro de absorção da amostra 1404. (a) amostra não irradiada; (b) amostra irradiada por raios X à temperatura ambiente (KOURY, 1991) 123

LISTAS DE TABELAS

TABELA I. Parâmetros do Hamiltoniano de spin obtidos do espectro de RPE dos íons Mn^{2+} nas posições {c} na rede CGGG. E nas redes de vários outros "garnets" 15

TABELA II - Descrição da estrutura de um "garnet" 17

TABELA III - Classes de equivalência magnética dos 32 grupos pontuais (SAMPAIO, 1986) 36

TABELA IV - Estados Eletrônicos e Configurações dos Terras-Raras (CHANG, 1969) 48

TABELA V - Níveis de Energias do Érbio (KRUPKE & GRUBER, 1963) 49

TABELA VI - "Garnets" CGGG utilizados nas medidas de RPE (SIMONAITIS, 1986) 58

TABELA VII - Parâmetros de RPE para CGGG 1384 87

TABELA VIII - Valores dos parâmetros $g_{||}$, g_{\perp} e D, para o Cr^{3+} 97

TABELA IX- Valores dos parâmetros D obtidos a partir da transição ${}^4A_1 \rightarrow {}^4E_g$ do íon Cr^{3+} nos CGGG (refinamento com o RESS2) 101

TABELA X - Níveis de energia e parâmetros D_q e B para o Cr^{3+} no CGGG¹. (SIMONAITIS, 1986 e KOURY, 1991) 112

TABELA XI - Parâmetros do Hamiltoniano de spin (Cr^{3+} no CGGG) (amostra 1384 com 1% de Cr^{3+} e 3% de Er^{3+}) 115

¹Os valores calculados para o íon Cr^{3+} no CGGG estão em bom acordo com os valores do mesmo íon em outros garnets como mostrado na Tabela ??

TABELA XII - Parâmetros do Hamiltoniano de spin (Cr^{3+} no CGGG) (amostra 1402 com 0,1% de Cr^{3+})	115
TABELA XIII - PARÂMETROS DE RPE DO ÍON Cr^{3+} OBTIDOS EM BANDA Q	116
TABELA XIV. - Largura de linha em função da frequência para o Cr^{3+} transição $+1/2$ a $-1/2$ e $H \parallel [111]$	119
TABELA XV. Parâmetros de RPE do íon Er^{3+} nos "garnets" CGGG, YGG, YAG, LuGG e LuAG	124

RESUMO

O objetivo principal deste trabalho é o estudo por ressonância paramagnética eletrônica das impurezas Cr^{3+} , Er^{3+} e Mn^{2+} no monocristal $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{12}$ (denominado CGGG) nas frequências de 1,3, 10 e 34GHz e nas temperaturas de 4,2K a 300K.

O Hamiltoniano de spin para o Cr^{3+} alojado no sítio octaédrico com simetria C_{3i} é dado por:

$$\mathcal{H} = \beta [g_{\perp}(H_x S_x + H_y S_y) + g_{\parallel} H_z S_z] + D(S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1))$$

Os parâmetros do Hamiltoniano de spin para o íon Cr^{3+} em baixas concentrações são: $g_{\perp} = 1,9727 \pm 0,0003$, $g_{\parallel} = 1,9617 \pm 0,0008$ e $D = 16,20 \pm 0,02\text{GHz}$ para CGGG dopados com íon Cr^{3+} . Os cristais CGGG, dopados com Er^{3+} e Cr^{3+} , apresentaram os seguintes parâmetros $g_{\perp} = 1,9662 \pm 0,0003$, $g_{\parallel} = 1,9617 \pm 0,0008$ e $D = 15,82 \pm 0,02\text{GHz}$.

Os parâmetros do Hamiltoniano de spin efetivo para o íon Er^{3+} alojado no sítio dodecaédrico e com simetria D_2 são: $g_x = 2,690 \pm 0,0005$, $g_y = 4,095 \pm 0,005$ e $g_z = 5,082 \pm 0,005$.

Os centros paramagnéticos Mn^{2+} produzidos em cristais dopados com Cr^{3+} , irradiados com raios X, à temperatura ambiente, apresentam o fator-g isotrópico, $g = 2,0066 \pm 0,0001$ e a constante de interação hiperfina $A = 90$ Gauss.

Medimos, também, as dependências das larguras de linhas com a temperatura, nas três bandas e para banda X medimos nas temperaturas de 4,2K até 300K.

ABSTRACT

In this work was studied the Electron Paramagnetic Resonance (RPE) of the impurities Cr^{3+} , Er^{3+} and Mn^{2+} in $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ single crystals (known as CGGG) at frequencies of 1.3, 10 and 34GHz in the temperatures range 4.2K to 300K.

Spin Hamiltonian for the Cr^{3+} ions, located at octahedric position with symetry C_{3i} is given by:

$$\mathcal{H} = \beta [g_x(H_x S_x + H_y S_y) + g_z H_z S_z] + D(S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1))$$

The relevant parameters for CGGG lightly dopped with Cr^{3+} as determined from the EPR spectra are:

$$g_x = 1,9662 \pm 0,0003, \quad g_y = 1.9617 \pm 0,0008 \quad \text{and} \quad D = 15,82 \pm 0,02 \text{GHz.}$$

CGGG crystals simultaneously dopped with Er^{3+} and Cr^{3+} shown the following parameters:

$$g_x = 1,9662 \pm 0,0003, \quad g_y = 1.9617 \pm 0,0008 \quad \text{and} \quad D = 15,82 \pm 0,02 \text{GHz.}$$

Effective spin Hamiltonian parameters for Er^{3+} ion, located at dodecahedric position and with symetry D^2 , are:

$$g_x = 2,690 \pm 0,0005, \quad g_y = 4,095 \pm 0,005 \quad \text{and} \quad g_z = 5,082 \pm 0,005.$$

Paramagnetic centers Mn^{2+} produced in Cr^{3+} dopped crystals, X-ray irradiated, at room temperature, shown the isotropic g-factor $g = 2,0066 \pm 0,0001$ and the hyperfine interaction constant

$$A = 90 \text{ Gauss.}$$

Also, was measured the temperature dependence of the line width in the three frequency bands, in the range of liquid nitrogen to room temperature. In the case of the X-band, the measurements were extended to lower temperatures, 4.2K to 300K.

INTRODUÇÃO

É bem conhecida a utilidade da técnica de Ressonância Paramagnética de Elétrons (RPE) no estudo de diversos materiais, como nos estudos de impurezas de terras raras e de metais de transição em isolantes transparentes. Estes materiais podem ser usados como meio ativo para construção de laser ou na construção de elementos eletro-óticos.

A técnica de RPE consiste, em síntese, no estudo da absorção ressonante de ondas eletromagnéticas na região de rádio frequência e microondas, entre subníveis de energia, de centros paramagnéticos, separados pela presença de um campo magnético externo.

Dos espectros obtidos, determinam-se as constantes do Hamiltoniano de spin, o qual contém informações sobre o tipo de centro, suas interações com o cristal hospedeiro, interações magnéticas, larguras de linha, transições de fase, etc.

O objetivo desta tese é o estudo detalhado das interações que afetam os íons Cr^{3+} , Er^{3+} e Mn^{2+} , introduzidos como impurezas em monocristais $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ("garnets" CGGG). A técnica experimental que utilizaremos é a espectroscopia de RPE, para a investigação das propriedades dos centros paramagnéticos.

Monocristais com estrutura "garnet" são utilizados em ciência e tecnologia; particularmente como meio ativo na fabricação de laser de estado sólido, operando em várias regiões do espectro. Por isso o conhecimento de suas propriedades físicas, é de fundamental importância.

Há interesse em fabricarem-se lasers que operem na região de $3\mu\text{m}$, para uso médico, sendo Er^{3+} um bom candidato como

impureza, porque uma de suas linhas de emissão está em $2,9\mu\text{m}$. Para facilitar o bombeio ótico são introduzidos no mesmo cristal íons de Cr^{3+} .

O cristal em estudo é o $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, denominado CGGG, com estrutura "garnet", isto é, é um cristal cúbico de corpo centrado, grupo espacial I_{a3d} , com seus três sítios catiônicos distintos, com diferentes simetrias locais é, potencialmete, um sistema interessante para exame de várias teorias. Também o crescimento dos mesmos, dopagem e obtenção de monocristais de boa qualidade, não é demasiado complicado.

Neste cristal, os íons dopantes Er^{3+} e Cr^{3+} ocupam sítios diferentes no cristal hospedeiro. O cromo estará em sítios octaédricos (C_{3i}) substituindo o gálio. O érbio substituirá o cálcio em sítios dodecaédricos (simetria D_2).

Este material é relativamente novo, e ainda não foi exaustivamente pesquisado.

O CGGG com Er^{3+} e Cr^{3+} apresenta vantagens sobre o YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) com as mesmas impurezas, principalmente uma maior eficiência no bombeio ótico e na transferência de excitações do Cr^{3+} para o Er^{3+} . A intensidade do campo cristalino no sítio ocupado pelo íon Cr^{3+} é tal que resulta numa separação de níveis em que a banda de emissão deste íon (4T_2) está um pouco acima do nível ${}^4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} . Assim é possível fazer-se o bombeio ótico na banda 4T_2 do Cr^{3+} e utilizar-se o efeito laser da emissão entre níveis do Er^{3+} . Naturalmente o processo inverso também é possível.

O espectro de RPE do íon Cr^{3+} em CGGG está sendo investigado em três bandas de frequências: Banda Q (35 GHz), X (9 GHz) e L (1,3 GHz). Por efeito do campo cristalino o nível

de menor energia (4A_2) irá se desdobrar em dois dupletos separados por energia $2D$. Em banda L (1,3 GHz) a separação de campo zero, $2D$, é muito maior que a energia das microondas, $h\nu$; e o desdobramento dos dupletos por efeito Zeeman fica independente do valor do campo cristalino D . Nesta situação pode se determinar o valor dos parâmetros g_{\parallel} e g_{\perp} que não dependem da frequência. Já na banda X (9,5 GHz) e mais ainda em banda Q (35 GHz), $h\nu$ é comparável com D , e este parâmetro pode ser obtido mediante a confrontação dos resultados experimentais com um modelo teórico apropriado. Para tanto usamos um programa RESS1.

Analisaremos as larguras de linha e a variação das mesmas com o ângulo entre o campo magnético externo e os eixos cristalinos. Isto fornece as informações que produzem o alargamento: vizinhanças de íons magnéticos, defeitos criados pela própria impureza ou defeito do cristal.

O espectro de RPE do íon Er^{3+} em CGGG está sendo investigado em banda X, nas temperaturas de 4,2 a 300K.

No íon Er^{3+} ($4f^{11}$) o termo de menor energia é $I_{15/2}$ o qual é desdobrado pelo campo cristalino em 8 dupletos.

No sítio da Ca, ocupado pelo Er^{3+} , a simetria é cúbica distorcida; espera-se que o duplete de menor energia corresponda a um dos dupletos: Γ_6 ou a Γ_7 , o qual resulta da simetria cúbica, perturbado por uma distorção (simetria local D_2).

Efetuamos a mesma análise, detalhada no caso do Cr^{3+} .

O espectro do Er^{3+} somente é observado a baixas temperaturas ($T < 40K$), pois, em quase todas as terras raras, o tempo de relaxação spin rede é muito longo.

Algumas das propriedades físicas, e portanto a aplicação em que serão eficientes os "garnets" CGGG, depende da

presença de impurezas, e são afetadas por tratamentos térmicos, por ação de radiação ionizante ou por ação da luz.

Neste caso também foi interessante pesquisar detalhadamente as interações entre as impurezas e a rede cristalina para estudar propriedades locais dos centros paramagnéticos, verificadas nas transições eletrônicas entre estados do nível (ou termo) de mais baixa energia.

Com o objetivo de situarmos o problema das interações das impurezas Cr^{3+} , Er^{3+} e Mn^{2+} e campo cristalino dos sítios do CGGG e fornecer elementos para a discussão dos resultados relatados nos próximos capítulos, fazemos no Capítulo I uma revisão dos resultados mais significativos publicados na literatura.

No Capítulo II mostramos, de uma forma compacta, os fundamentos teóricos das técnicas utilizadas neste trabalho.

No Capítulo III apresentamos os detalhes das técnicas usadas, bem como preparação de amostras, irradiações, orientação, do programa RESS1 que resolve os vários Hamiltonianos de spin utilizados.

No Capítulo IV são apresentados os resultados experimentais.

No Capítulo V são feitas análises dos resultados, a correlação entre os vários resultados obtidos, discussão e, finalmente, apresentamos nossas conclusões.

CAPÍTULO I

REVISÃO

Muitos cristais isomorfos do "garnet" $Y_3Fe_5O_{12}$, conhecidos pelo nome YIG, tem sido crescidos nos últimos 60 anos. Os mais importantes, pelas suas aplicações e pelo grande número de publicações são os $Y_3Al_5O_{12}$, conhecido pela sigla de YAG, os $Y_3Ga_5O_{12}$, conhecidos por YGaG e centenas de outras estruturas isomorfas relacionadas por FRANKLIN F. Y. WANG (1973).

Os "garnets" são cristais de estrutura rígida e estável o que os tornam ótimos cristais hospedeiros tanto para laser de estado sólido, como é o caso do YAG, como para substratos para camadas de "garnets" magnéticos, em que o CGGG é bem indicado devido às suas propriedades de dureza e ponto de fusão, possibilitando ser aplicado em dispositivos "magnetic bubble".

Os cristais CGGG são de crescimento relativamente fácil, são quimicamente inertes e tensões internas mínimas. Para constituir um cristal ótimo para operações laser, ele deve possuir as propriedades óticas e térmicas adequadas além de um índice de refração uniforme. Além destas propriedades, a incorporação de íons ativos, sensibilizadores e dessensibilizadores dentro da rede cristalina deve ser relativamente simples.

Um "garnet" possui a fórmula $A_3B_2C_3O_{12}$, onde A é Ca, Fe, Mg, Mn ou Y, o B é Al, Cr, Fe, Ga, Ge ou Sc, e C é um dos semicondutores da IV coluna ou possivelmente Al ou Ga. O $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ (CGGG) é de estrutura "garnet". Esta estrutura cristalina tem cela unitária cúbica, isto é, apresenta as mesmas propriedades ao longo de cada um de seus eixos cristalográficos.

No CGGG cada um dos seus componentes estão associados com uma carga iônica de tal maneira que, íons diferentes de mesma carga iônica e tamanhos de raios iônicos semelhantes podem substituir dentro dos sítios A, B ou C, de tal forma que o cristal permaneça neutro no balanceamento total de cargas.

O monocristal CGGG é um interessante hospedeiro laser sobre dois aspectos. Em primeiro lugar, é um material relativamente novo e é ainda pouco conhecido. Os primeiros artigos publicados sobre este cristal como novo material são de PELLÉ, DENIS, BLANZAT & PANNEL (1977), que fizeram estudos cristalográficos e espectroscópicos de íon Eu^{3+} como dopantes de "garnets" tipo germanatos, isto é, $\text{Ca}_3\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_3\text{O}_{12}$; DAMEN, PISTORIUS & ROBERTSON (1977) e de MILL & BUTASHIN (1979 e 1980) que estudaram o CGGG como substrato para aplicações de bolhas "bubble" magnéticas.

Mas foram SMOLENSKIÏ e colaboradores (1981) quem fizeram um artigo descrevendo, pela primeira vez, um extenso estudo sobre o "garnet" CGGG o espalhamento de luz por fônons óticos e acústicos. Nesse trabalho, os autores destacaram que neste monocristal a existência de diferentes cátions (Ga^{3+} e Ge^{4+} , respectivamente) que ocupando as posições octaédricas e tetraédricas ao contrário da maioria dos demais "garnets" em que o cátion ou cátions estão no estado de valência (+3). Ficou constatada uma singularidade no CGGG causada pelo acoplamento de fônons óticos de altas frequências ($\nu > 500 \text{ cm}^{-1}$) com vibrações nos tetraedros devido ao decréscimo nos tamanhos dos tetraedros quando comparados aos demais "garnets".

NOSENKO e Colaboradores (1983) publicaram um artigo sobre o crescimento e os macrodefeitos dos monocristais CGGG em

que o interesse maior era o de obter filmes para dispositivos de bolhas magnéticas bem como o crescimento de matrizes para a produção de elementos ativos para laser. A técnica de crescimento utilizada foi a de Czochralski, como bem a descrevem DAMEN e Colaboradores (1977), mas não conseguiram obter cristais relativamente grandes sem a presença de imperfeições e por isso ainda deixaram para posteriores tentativas a obtenção de monocristais crescidos com alta perfeição e pureza.

Em outro artigo de 1983, NOSENKO e Colaboradores fizeram uma descrição do "garnet" CGGG mostrando que os íons Ca^{2+} (ocupando posições com simetria pontual D_2) ocupam as 24 posições dodecaédricas, os íons Ga^{3+} (entrando em posições com simetria pontual C_{3i}) ocupam 16 posições octaédricas e os íons Ge^{4+} ocupam as 24 posições tetraédricas (com as respectivas simetrias pontuais S_4). Os 96 oxigênios ocupam posições gerais h (simetria pontual C_1).

Nesse artigo, NOSENKO e Col.(1983), estudaram o efeito das impurezas de metais de transição e dos terra raras na rede do "garnet" e o tipo de centros paramagnéticos criados. São três os tipos de centro com impurezas paramagnéticas possíveis: centros trigonais (com o eixo $z_1(111)$), centros ortorrômnicos (com o eixo $z_1(110)$) e centros tetragonais (com o eixo $z_1(100)$).

A formação de centros paramagnéticos, de uma mesma impureza com diferentes simetrias pontuais locais é pouco provável. O número de posições magneticamente não equivalentes de íons de impurezas nas posições {c}, [a] e (d) da estrutura $\{\text{C}_3\}[\text{A}_2](\text{D}_3)\text{O}_{12}$, do "garnet" são 6, 4 e 3, respectivamente, de tal sorte que os centros paramagnéticos ortorrômnicos produziram seis espectros de RPE, aos centros trigonais produziram quatro

espectros de RPE e os centros tetragonais dariam lugar a três espectros de RPE.

Os monocristais de CGGG estudados por NOSENKO e Colaboradores (1983) foram dopados com impurezas de Cr^{3+} . Os espectros de RPE foram medidos à temperatura ambiente utilizando um espectrômetro de rf RE-1306 e um goniômetro especial, as medidas foram realizadas na frequência de 9,4GHz (banda X).

A investigação da dependência angular demonstrou a existência de quatro espectros axiais de RPE com desdobramentos iniciais idênticos, correspondendo às quatro posições magneticamente não equivalentes dos íons Cr^{3+} . Os eixos de simetrias magnéticas dos espectros denominados z_1 , z_2 , z_3 e z_4 coincidem com as direções cristalográficas [111]. Conseqüentemente os íons Cr^{3+} ocupam posições octaédricas na estrutura do CGGG, substituindo íons de Ga^{3+} .

O espectro observado, FIGURA 1.1, foi descrito pelo seguinte Hamiltoniano de spin para um spin $S = 3/2$:

$$\mathcal{H} = g\beta\vec{H}\hat{S}_z + \frac{1}{2}D\hat{O}_2^0 \quad 1.1$$

Onde as constantes foram determinadas, por solução numérica das equações, para as condições de ressonância da transição $+\frac{1}{2} \leftarrow -\frac{1}{2}$ observada nas orientações $\vec{H} \parallel [111]$, $\vec{H} \perp [111]$ e para $\vec{H} \parallel [001]$, isto é, para o ângulo $\theta = 54,7^\circ$ (onde θ é o ângulo entre o eixo z do centro paramagnético e o vetor \vec{H}), utilizando a suposição de que o fator g seja isotrópico, uma vez que o fator g, dos espectros de RPE dos íons Cr^{3+} , nos outros "garnets" variam muito pouco conforme mostrado por WOLFMEIER e Col. (1978), as constantes obtidas são:

$$g = 1,972 \pm 0,001 \text{ e } D = 0,576 \pm 0,001 \text{ cm}^{-1}.$$

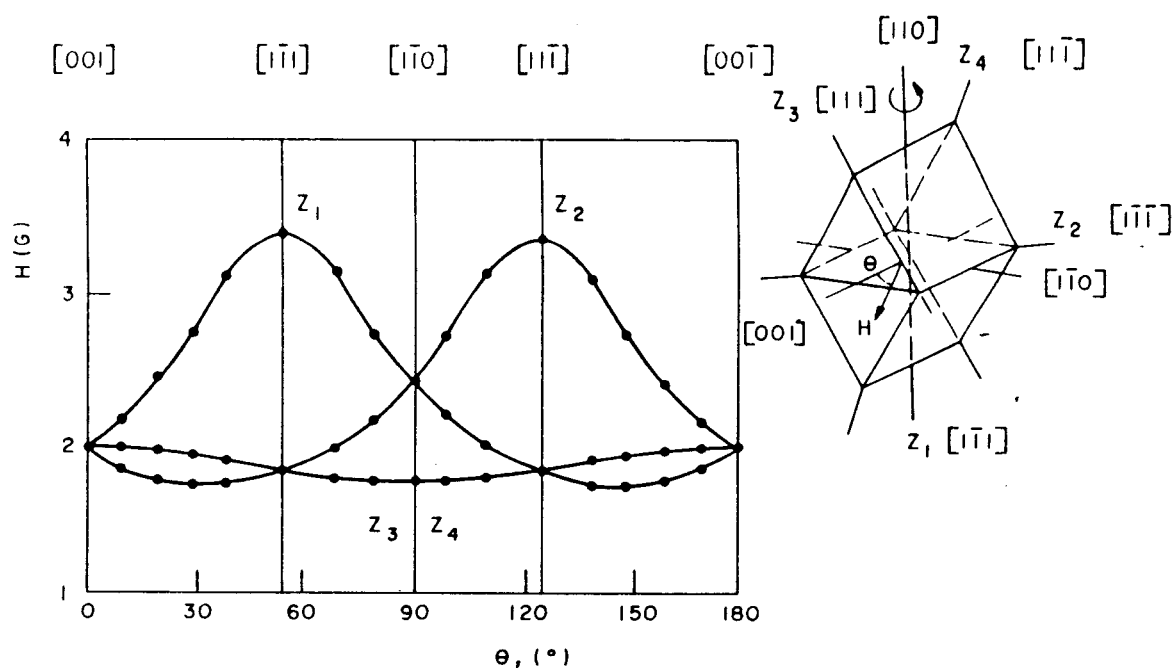


FIG. 1.1. Dependência angular dos espectros de RPE dos íons Cr^{3+} nos sítios octaédricos na rede CGGG com o campo magnético variando no plano (110) (segundo NOSENKO e Col., 1983).

Em 1984, NOSENKO e Colaboradores publicaram um artigo que tratou dos espectros óticos de emissão e absorção dos íons Cr^{3+} no CGGG. Na FIGURA 1.2 estão mostradas as três bandas de absorção dos íons Cr^{3+} em 275, 400 e 600-900nm. O estudo detalhado, dos espectros de absorção na banda de maior comprimento de onda, mostrou que esta banda é formada pela superposição de duas bandas de mesma intensidade, cujos picos estão centrados em 700nm e 785nm.

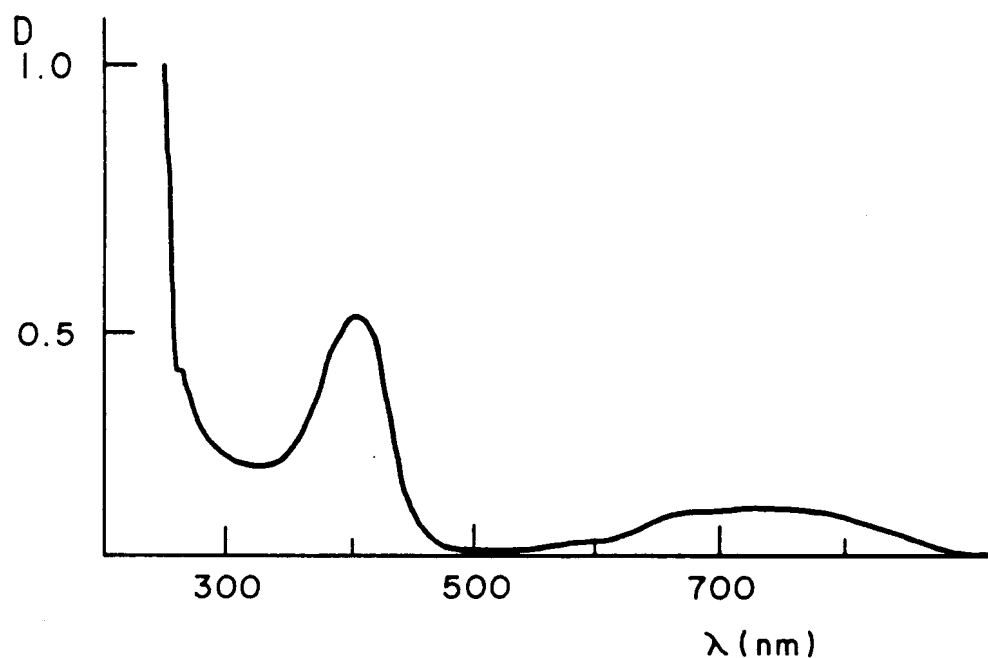


FIG. 1.2. Espectros de absorção dos íons Cr^{3+} no CGGG (segundo NOSENKO e Col., 1984).

As três bandas largas em 700, 400 e 275nm são atribuídas as transições, dos íons Cr^{3+} , do estado fundamental (${}^4\text{A}_2$) para os estados (${}^4\text{T}_2$), (${}^4\text{T}_1$) e (${}^4\text{T}_1$), respectivamente.

Além dos estudos de NOSENKO e Colaboradores, em 1984 foi publicado um artigo de ANTYUKHOV e Col., (1984) com a determinação da curva do calor específico do monocristal CGGG na faixa de temperatura de 2-320K. Foi traçada a curva característica do calor específico contra a temperatura, $C_p(T)$, e a temperatura característica de Debye, $\Theta_D(T)$. Esse estudo visou obter as propriedades termodinâmicas até então desconhecidas do cristal CGGG para conhecer melhor a natureza fisicoquímica deste

novo material com objetivo de avaliar aplicações tecnológicas.

NOSENKO, PADLYAK E KRAVCHISHIN (1985) publicaram mais um artigo sobre ressonância paramagnética eletrônica, RPE, sobre o monocristal CGGG dopado com impurezas de Mn^{4+} . O estudo foi realizado em banda-X, na frequência $\nu = 9,4$ GHz e a temperatura ambiente. A dependência angular do espectro de RPE dos íons de manganês medida com o campo magnético variando no plano cristalográfico (110) está mostrada na FIGURA 1.3. Os espectros mostrados nesta figura são formados por três sextetos hiperfinos dos isótopos magnéticos ^{55}Mn ($I = 5/2$). Os primeiros dois sextetos com eixos de simetria z_1 e z_2 , dentro do plano (110) e coincidindo com as direções $[\bar{1}\bar{1}1]$ e $[1\bar{1}\bar{1}]$, representando dois centros paramagnéticos axiais que diferem entre si por uma rotação dos eixos simetria de 70° e de 110° no plano (110). O terceiro sexteto em campo mais baixo é constituído, para qualquer ângulo α , da superposição dos espectros dos outros dois centros paramagnéticos axiais com eixos magnéticos z_3 e z_4 , os quais permanecem simétricos em relação a este plano de rotação em torno do eixo $[110]$, de maneira idêntica ao que ocorre aos íons de Cr^{3+} no mesmo cristal e, também, estudado por NOSENKO conforme já relatado acima, neste mesmo Capítulo. O Hamiltoniano de spin é o mesmo dado na Eq.1.1 com o acréscimo dos termos relativos aos momentos de spin nuclear do Mn^{4+} que substitui o Ga^{3+} nos sítios octaédricos. Os parâmetros obtidos por cálculos numéricos dos espectros mostrados estão, juntamente com os parâmetro hiperfinos, para a simetria pontual C_{3i} , dados por:

$$g=1,991(4) , D=0,968(5) cm^{-1} , A_{\parallel}=70(5) \cdot 10^{-4} cm^{-1} \text{ e } A_{\perp}=74(5) \cdot 10^{-4} cm$$

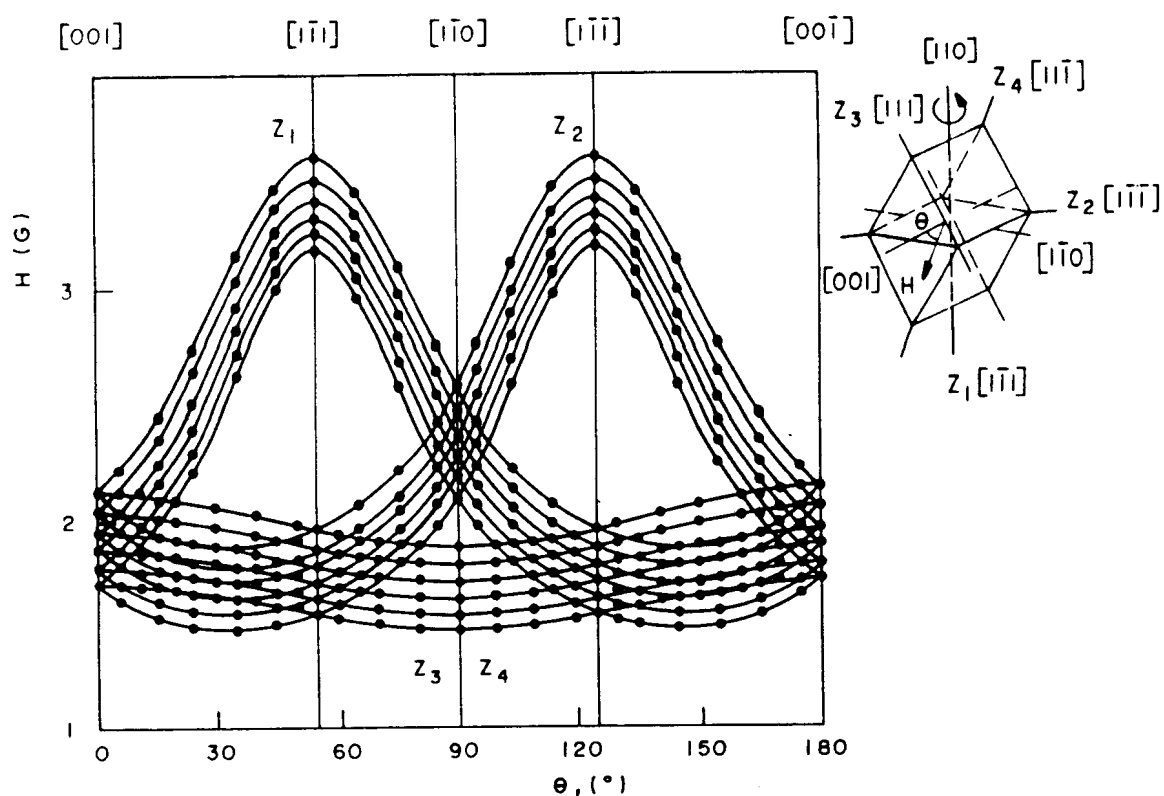


FIG. 1.3. Dependência angular do espectro de RPE dos íon Mn^{4+} no CGGG. O campo magnético está no plano (110) segundo NOSENKO e Col., (1985).

Os autores verificaram que, para concentrações de manganês superiores a 0,1% de átomos em relação aos componentes do cristal, apareciam outros espectros que são de íons Mn^{2+} nos sítios {c}, isto é, o manganês também entra em outros sítios e com valências diferentes. Este fato foi estudado em outro artigo por estes mesmos autores.

Em 1986 surgiram quatro importantes artigos sobre o CGGG, sendo que os principais são, em primeiro lugar, o de SIMONAITIS (1986), onde há uma descrição do crescimento dos "garnets" CGGG utilizados no nosso trabalho, bem como medidas óticas desses monocristais; e, em segundo lugar, o de NOSENKO, PADLYAK e KRAVCHISHIN (1986), onde encontramos um estudo feito,

a partir das medidas de RPE, em banda-X, sobre o monocristal CGGG dopado com Cr^{3+} em baixas concentrações (variando entre 0,0005% a 0,5% de átomos de cromo no CGGG). Nos capítulos seguintes faremos várias referências aos trabalhos de SIMONAITIS e, em especial ao artigo de NOSENKO e Colaboradores que trata da impureza Cr^{3+} no CGGG. O terceiro trabalho foi realizado por WOSIK e BUTASHIN (1986) que fizeram estudos por RPE e RPE ultrassonicamente modulado de íons de Cr^{3+} . Nessa referência temos as medidas dos espectros de RPE em banda-X medidos à temperatura ambiente e utilizando o Hamiltoniano de spin dado na Eq.1.1, com a condição de que o fator g não é isotrópico. O sinal do parâmetro do campo cristalino D foi determinado positivo pelas medidas de intensidades relativas feitas nas temperaturas ambiente e do hélio líquido. Os parâmetros de RPE encontrados são:

$$g_1=1,969\pm 0,002, g_2=1,973\pm 0,002 \text{ e } D=16,201\pm 0,005\text{GHz}$$

O quarto trabalho é, também, de NOSENKO e Col., (1986), que tratam do crescimento do "garnet" CGGG dopado com impurezas de Mn^{4+} e de suas propriedades óticas nesse cristal.

KAMINSKII e Colaboradores (1987) publicaram um artigo com investigações das propriedades óticas. Onde os destaques foram os índices de refrações no CGGG, bem como sua microdureza juntamente com a emissão estimulada de íons de Er^{3+} como impureza nesses monocristais. No estudo das emissões estimuladas dos íons Er^{3+} chegaram ao resultado de que estes íons formam vários centros ativadores (no mínimo três), onde os íons de Er^{3+} substituem os íons Ca^{2+} no CGGG; nestas substituições há necessidade de compensação do excesso de cargas, e isto afeta sobre a

quantidade de íons Ga^{3+} que irão ser incorporados nas posições tetraédricas nos lugares dos Ge^{4+} para que a carga total do cristal fique nula.

Em artigo de 1988, PADLYAK & NOSENKO (1988) continuando seus estudos sobre o CGGG, descreveram as características do isomorfismo de íons de manganês no cristal. Comprovando, então, que existem substituições de manganês quadrivalente e trivalente nas posições [a] e {c} do CGGG e estas substituições são governadas pelas concentrações de ativadores. O espectro de RPE de íons de Mn^{2+} nas posições {c}, uma vez que há predominância do isomorfismo do $\text{Mn}^{2+}-\text{Ca}^{2+\{c\}}$, foi identificado e descrito por um Hamiltoniano de spin, com simetria ortorrômbica, dado na EQUAÇÃO 1.2.

$$\mathcal{H} = \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + \sum_{n=2,4} \sum_{m=0,2,4} B_n^m O_n^m + \vec{I} \cdot \vec{A} \cdot \vec{S} \quad 1.2$$

Os espectros de RPE foram obtidos em banda-X na frequência $\nu = 9,4$ GHz e à temperatura ambiente. Os espectros foram obtidos nos planos cristalográficos (110) e (100). As constantes do campo cristalino B_n^m e os componentes dos tensores \vec{g} e \vec{A} estão dados na TABELA I, juntamente com outros resultados de RPE do Mn^{2+} como impurezas em outras estruturas "garnets". PADLYAK e NOSENKO observaram, para concentrações de manganês maiores do que 0,1 % de átomos no CGGG, os espectros de RPE do Mn^{4+} isomorfo do Ga^{3+} , e também outros espectros intensos do manganês que não podem ser observados para concentrações menores deste ativador. Nesse mesmo artigo os autores fazem uma hipótese da possível incorporação de íons Mn^{3+} nas posições [a] ocupadas pelos íons Ga^{3+} e que não poderiam verificar por RPE

essa suposição devido aos íons Mn^{3+} serem não Kramers.

TABELA I. Parâmetros do Hamiltoniano de spin obtidos do espectro de RPE dos íons Mn^{2+} nas posições {c} na rede CGGG. E nas redes de vários outros "garnets".

PARÂMETROS DE RPE	COMPOSIÇÃO DE ALGUNS "GARNETS"				
	CGGG	YAG	CScGG	CdGGG	CScSiG
g_y	1,999(1)	2,001(1)	≈ 2	≈ 2	≈ 2
g_z	1,999(1)	2,001(1)	≈ 2	≈ 2	≈ 2
$B_{2,0}$	181,5(4)	-97,5(4)	177(2)	178(2)	113(2)
$B_{2,2}$	-6,7(2)	-146,8(6)	16(5)	49(5)	15(5)
$B_{4,0}$	-0,011(3)	-0,006(3)			
$B_{4,2}$	-0,620(3)				
$B_{4,4}$	-0,064(5)				
$B_{4,2+B_{4,4}}$	0,556(4)	0,09(4)			
A_y	-85,4(5)	-85,9(6)	85(1)	86(2)	86(1)
A_z	-82,3(5)	-85,1(6)	85(1)	86(2)	86(1)
T, K	295	295	77	77	77
Ref.	(a)	(b)	(b)	(b)	(b)

Nota: Os parâmetros de campo cristalino $B_{n,m}$ e as constantes g_y , g_z , A_y e A_z estão dados em unidades de 10^{-4} cm^{-1} . As referências são: (a) PADLYAK e NOSENKO (1988) e (b) NOVAK e VOSICA (1983).

NOSENKO & PADLYAK, (1988) mediram por RPE, a 9,53GHz a temperatura ambiente, o espectro dos íons Mn^{2+} nos três sítios do CGGG. As intensidades relativas dos espectros nos sítios tetraédricos, octaédricos e dodecaédricos estão na seguinte razão 3:2:30, respectivamente.

Os dados da literatura de acordo com PADLYAK & NOSENKO (1988) e HODGES e Col. (1969) para o Mn^{2+} são:

a) sítios tetraédricos;

$$g_2 = 2,001, B_2^0 = -170,6 \text{ cm}^{-1}, B_4^0 = 0,062 \text{ cm}^{-1}, A_2 = -69,1 \text{ cm}^{-1}$$

b) sítios octaédricos;

$$g_z=2,001, B_2^0=-139,3\text{cm}^{-1}, B_4^0=-0,088\text{cm}^{-1}, A_z=-82,3\text{cm}^{-1}$$

c) sítios dodecaédricos:

$$g_z=g_y=2,002,$$

$$B_2^0=-102,2\text{cm}^{-1}, B_{sup2^2}=-167,8\text{cm}^{-1}, B_4^0=-0,006\text{cm}^{-1}$$

$$(B_4^0+B_4^4) = 0,11\text{cm}^{-1}, A_z=-85,1\text{cm}^{-1} \text{ e } A_y=-85,9\text{cm}^{-1}$$

Para concluir este Capítulo de Revisão sobre os principais estudos já realizados sobre os "garnets" CGGG vamos citar o artigo de PADLYAK (1991) que estudou por RPE, em banda-X e nas temperaturas de 77 e 293K, os espectros dos íons Fe^{3+} como impureza em cristais nominalmente puros, (concentrações da ordem de $10^{-3}\%$ de átomos), que entram em todos os cristais crescidos e estudados pelo grupo de NOSENKO na Ivan Franko university. Lvov. O autor averiguou que, nessas concentrações mínimas perceptíveis pelo espectrômetro PE-1306, os íons Fe^{3+} estão alojados nas posições [a] da estrutura do CGGG e apresentam espectros para os oito sítios octaédricos e numa posição geral são 40 linhas de ressonância o que torna o seu estudo muito complexo.

CAPÍTULO II

CONSIDERAÇÕES GERAIS

2.1 - Estrutura de $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

De acordo com estudos cristalográficos de Geller & Gilleo (1957), Euler & Bruce (1965) a estrutura do "garnet" CGGG pertence ao grupo espacial número 230 ou seja- $O_h^{10} - I_{a3d}$, podendo ser convenientemente expressa pela fórmula química $\{C_3\}[A_2](D_3)O_{12}$, onde O representa os átomos de oxigênio, C, A e D representam cátions. Existem 8 unidades de fórmula por cela unitária. De acordo com as definições de GELLER & GILLES (1957), { } representa um sítio dodecaédrico, [] representa um sítio octaédrico e () um sítio tetraédrico. Na Tabela II estão apresentados , segundo EULER & BRUCE (1965), dados da estrutura "garnet".

TABELA II - Descrição da estrutura de um "garnet" (EULER & BRUCE, 1965).

Simetria Pontual	D_2	C_{2i}	S_6	$\bar{1}$
Sítio no garnet	{c}	[a]	(d)	-
Posições na Cela Unitária	24C	16A	24D	96H
Núm. Coordenação	8	6	4	-
Tipo de poliedro	Dodecaedro	Octaedro	tetraedro	-

A disposição de um conjunto de poliedros na rede cúbica de um «garnet» está mostrada na FIGURA 2.1 conforme esquema de GILLES & GELLER (1958).

Na Fig 2.1 temos a representação dos poliedros do

"garnet" CGGG onde os cátions {C} estão nas posições $(\frac{1}{2}, \frac{1}{8}, \frac{1}{2})$ e em $(0, \frac{1}{4}, \frac{5}{8})$, os cátions [A] em $(0, 0, \frac{1}{2})$ e, finalmente, os cátions (D) em $(0, \frac{1}{4}, \frac{3}{8})$. Cada átomo de oxigênio está compartilhado por um cátion (D), um cátion [A] e dois cátions {C} de acordo com NOVAK & GIBBS (1971). Para melhor visualização o segundo dodecaedro que compartilha do oxigênio (denominado 1), não está esboçado na Fig 2.1.

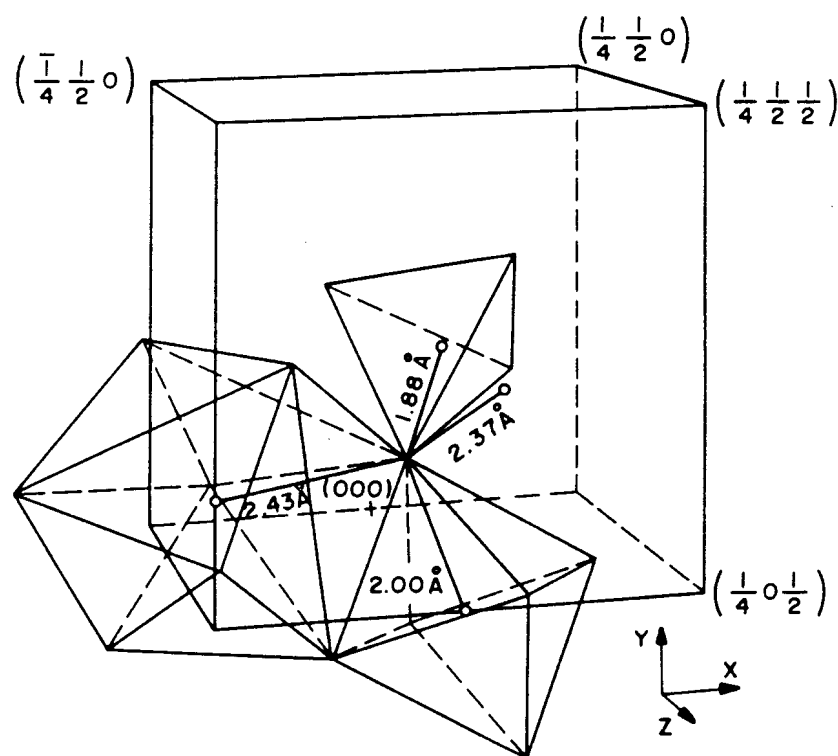


FIGURA 2.1 - Os poliedros são construídos com os íons de oxigênios. Os oxigênios estão envolvendo os cátions A, B e C. Para melhor visualização os oxigênios de um dodecaedro foram omitidos (GILLES & GELLER, 1958)

O "garnet" CGGG é isomorfo do "garnet" conhecido pelo nome de grossulário, cuja composição química é $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, sendo que ambos são encontrados, na forma de gemas, em estado natural nos montes Pirineus (França) juntamente com $\text{Ca}_3\text{Al}_2[(\text{Ge}, \text{Si})\text{O}_4]_3$

conforme estudos mineralógicos de JOHAN & OUDIN (1986).

Uma descrição detalhada da estrutura cristalina foi feita por TOLKSDORF & WOLFEMEIR (1978).

De acordo com EULER & BRUCE (1965) os sítios octaédricos distorcidos, com simetria pontual C_{3i} . Os ligantes estão localizados a igual distância do cátion, ou seja

$R_a = a_0(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{1}{2}}$ onde a_0 é o parâmetro da cela unitária; onde x , y e z são as coordenadas fracionárias.

Os sítios octaédricos distorcidos estão dispostos como mostra a FIGURA 2.2, ao longo das quatro diagonais do cubo. A distorção de cada octaedro é devida ao alongamento axial na direção do eixo de ordem três que, neste caso, está na direção $[111]$, isto é, os octaedros giram em torno do eixo $[111]$ do cristal.

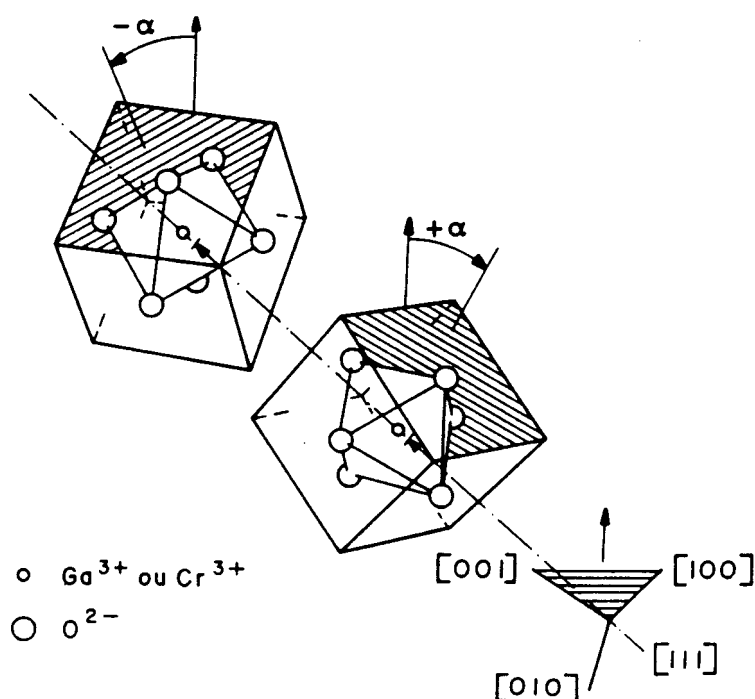


FIGURA 2.2. Posições de dois sítios octaédricos não equivalentes na estrutura dos "garnet" (segundo GESCHWIND, 1961)

Da mesma forma, os sítios tetraédricos têm distâncias iguais entre cátion oxigênio dadas pela seguinte expressão:

$R_d = a \cdot [(\frac{1}{8} + x)^2 + y^2 + (\frac{1}{2} - z)^2]^{\frac{1}{2}}$. A simetria dos sítios (d) é S_4 com eixo local alinhado com um dos eixos do cristal, conforme está mostrado na FIGURA 2.3. Existem os tetraedros que estão distorcidos por um alongamento ao longo do eixo [001]. Os eixos dos tetraedros estão girados de $\pm\beta$, dando dois tipos de sítios não equivalentes ao conjunto mostrado.

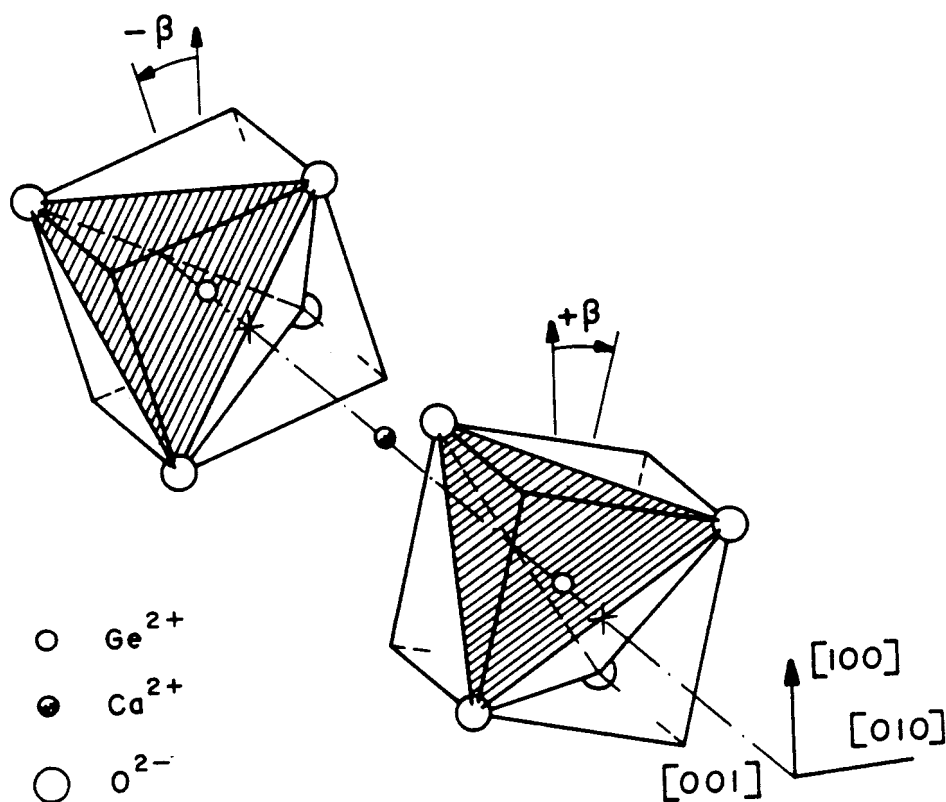


FIGURA 2.3. Posições dos sítios tetraédricos no "garnet" alinhadas à direção [001] (segundo GESCHWIND, 1961).

A simetria dos dodecaedros, {c}, é dada pelo grupo pontual D_2 , com duas distâncias cátion-ligante diferentes, dadas pelas seguintes expressões:

$$R_c = a \cdot (u^2 + p^2 + q^2)^{\frac{1}{2}},$$

$$R'_c = a \cdot (v^2 + r^2 + s^2)^{\frac{1}{2}},$$

com

$$u = \frac{1}{2} - x, p = \left(\frac{1}{4} - y - z\right) \frac{1}{\sqrt{2}}, q = \left(\frac{1}{4} + y - z\right) \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\text{e } v = -\frac{1}{8} + z, r = \left(\frac{1}{4} - x - y\right) \frac{1}{\sqrt{2}}, s = \left(\frac{1}{4} + x - y\right) \frac{1}{\sqrt{2}},$$

respectivamente.

Os oito átomos de oxigênios primeiros vizinhos de um sítio dodecaédrico, estão arranjados nos vértices de um cubo ligeiramente distorcido conforme mostrados na FIGURA 2.4. Para um sítio os eixos locais estão alinhados as direções [001], [110] e $[\bar{1}\bar{1}0]$. Existem seis sítios {c} não equivalentes de acordo com PHILLIPS & WHITE (1967).

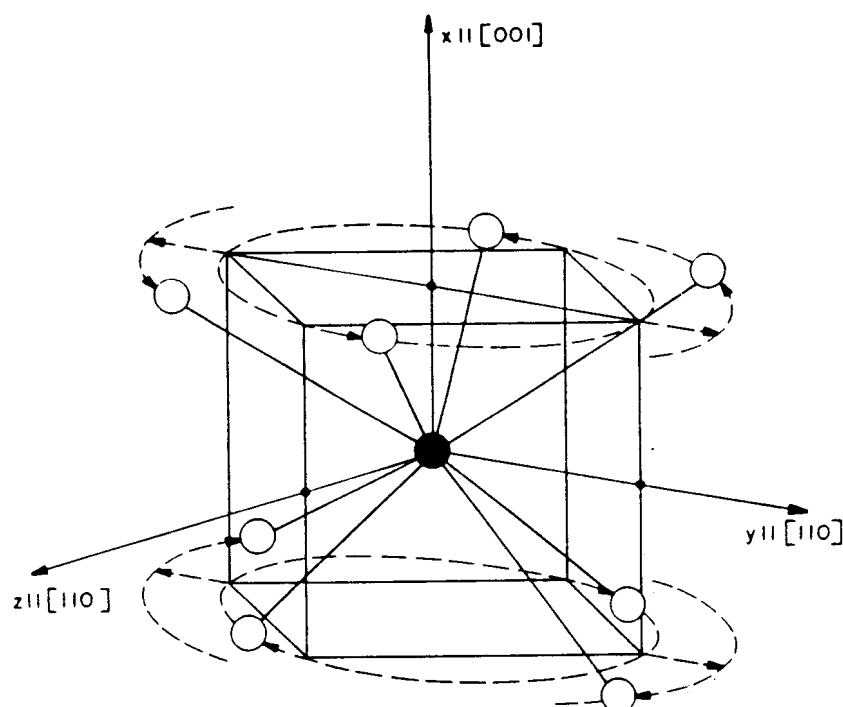


FIGURA 2.4. Representação esquemática da distorção de um dodecaedro no "garnet" (segundo NOVAK & VOSIKA, 1983).

Como estamos estudando o íon Cr^{3+} , como prioridade, vamos destacar a posição ocupada por este íon num esquema proposto por GAO e Colaboradores (1992) mostrando um octante da cela unitária visto na FIGURA 2.5, nesta figura está mostrada a posição ocupada pelo íon Cr^{3+} substituindo o íon Ga^{3+} , no "garnet" CGGG.

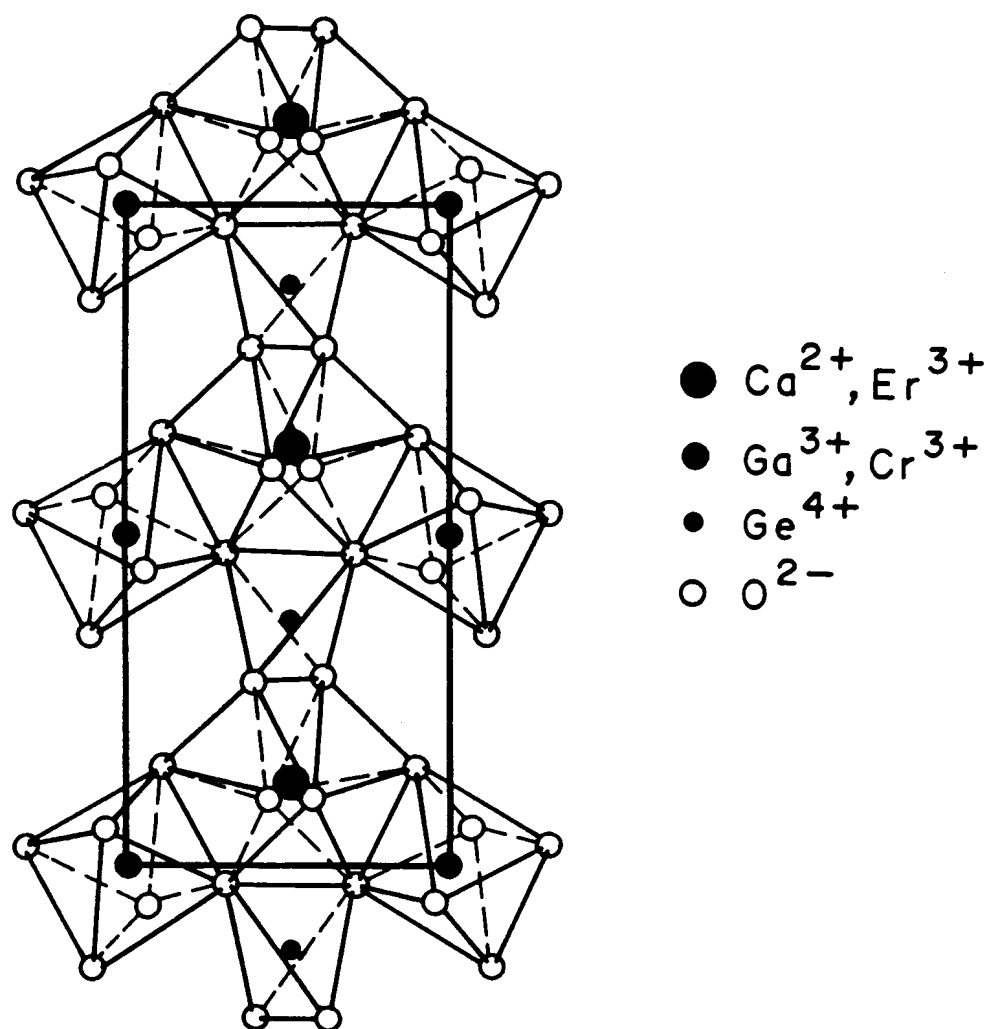


FIGURA 2.5 - Diagrama de um octante de um "garnet". No CGGG o íon Cr^{3+} ocupa a posição central do octaedro substituindo o íon Ga^{3+} no sítio a (GAO e Col., 1992).

2.2 - Íon Cr^{3+}

O cromo é um metal de transição pertencente à série do grupo do ferro, que é constituída pelos elementos de número atômico desde $Z=21$ (Sc) até $Z=30$ (Zn), os quais têm configuração eletrônica do tipo: $[\text{Ar}]^{18} 3d^n 4s^m$, com $m=1,2$ e $n=1,2,3,\dots,10$.

Essa série de metais de transição, quando constituem íons trivalentes, tem configuração eletrônica do tipo: $[\text{Ar}]^{18} 3d^n$, com $n=1,2,3,\dots,9$, sendo a camada 3d incompleta a mais-externa. Por isso, ao residir num sítio de cristal, os elétrons da camada 3dⁿ são fortemente afetados pela interação com o campo cristalino.

No caso do íon livre Cr^{3+} (configuração 3d³), pela regra de Hund o termo de menor energia é ${}^4F_{3/2}$, o qual tem uma degenerescência orbital de ordem 7 e 4 de spin. Os outros termos em ordem crescente, são: ${}^4F < {}^4P < {}^2G < {}^2H < {}^2P < {}^2D < {}^2D$ mostrados no diagrama correlação na FIGURA 2.6, onde do lado esquerdo temos os termos do íon livre Cr^{3+} , no centro temos os níveis num campo cristalino octaédrico e a direita os termos num campo forte conforme SUGANO & TANABE (1970) e HARRIS & BERTOLUCCI (1989). O estado de menor energia em campo forte corresponde à configuração $t_2^3 g$.

Ainda que o campo octaédrico seja considerado na aproximação de campo forte ou de campo intermediário, o nível de menor energia será o mesmo 4A_2 porque os níveis de energias orbitais de cada elétron d serão desdobrados num tripleto inferior (t_{2g}) e num dubleto superior (e_g), com energia de separação de $10D_q$, onde " D_q " é o parâmetro de desdobramento do campo cúbico.

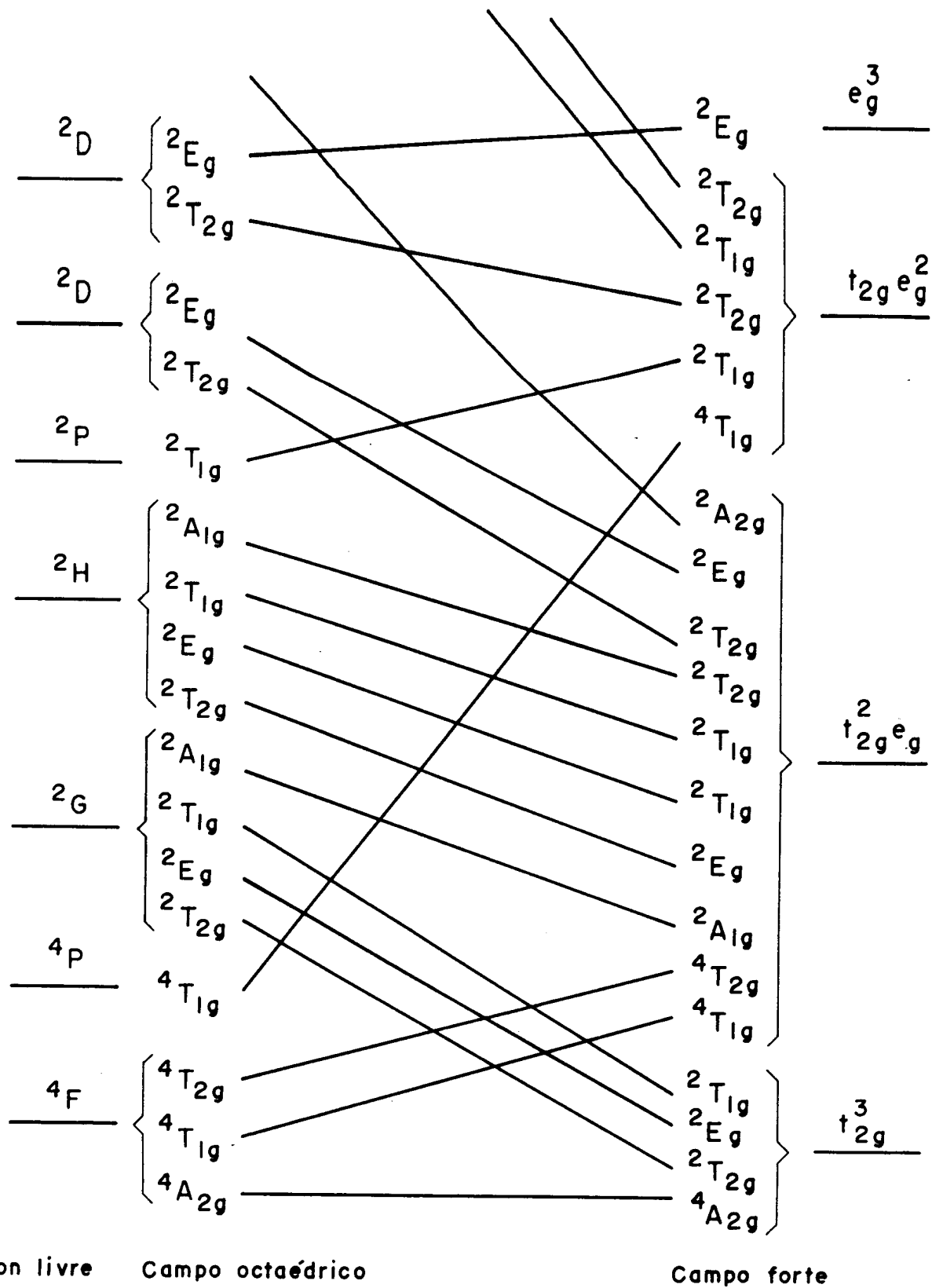


FIG.2.6 - Diagrama de correlação para íons d^3 num campo octaédrico. Que é o caso do Cr^{3+} no "garnet" CGGG (HARRIS & BERTOLUCCI, 1989).

Os estados tripletos são denominados $d\epsilon$ e os estados dubletos de $d\gamma$. Os símbolos $d\epsilon$ e $d\gamma$ são atribuídos aos estados de elétrons d puros; quando as misturas com orbitais pertencentes aos íons ligantes for consideradas, uma classificação mais geral devido à simetria usa $(t_2)_g$ para os estados tripletos e (e_g) para os dubletos. Nós adotaremos esta nomenclatura.

Para o caso do cromo iniciamos a preencher os estados t_{2g} de mais baixa energia tomando em conta a regra de Hund a qual estabelece que o estado fundamental é aquele estado de spin máximo; assim somente três elétrons podem ser colocados nos orbitais t_2 com spins paralelos sem violar o princípio de exclusão de Pauli. A multiplicidade orbital (momento angular orbital efetivo L') do estado fundamental, é dada pelo número de arranjos nos quais os elétrons são distribuídos entre os orbitais de mesma energia. Para uma configuração $3d^3$ dps íons Cr^{3+} os três elétrons são colocados nos orbitais t_2 e dão uma multiplicidade de spin igual a 4 (um quarteto de spin corresponde a um spin efetivo $S' = 3/2$). Como existe uma única maneira de distribuir os três elétrons entre os orbitais t_2 então este orbital é um orbital singleto (ou seja o momento orbital efetivo é $L' = 0$). Este quarteto de spin e singleto orbital é denominado ${}^4A_2(t_{2g}^3)$. Os outros arranjos para os três elétrons nos estados (t_2) e (e) estão dados para os estados excitados seguintes: ${}^4T_1(t_2^2e)$ e ${}^4T_2(t_2^2e)$, dois orbitais tripletos em $10Dq$; ${}^4T_1(t_2e^2)$, um orbital tripleto em $18Dq$. A Figura 2.7 é uma representação dos níveis de energia dos estados fundamental e excitados dos íons Cr^{3+} .

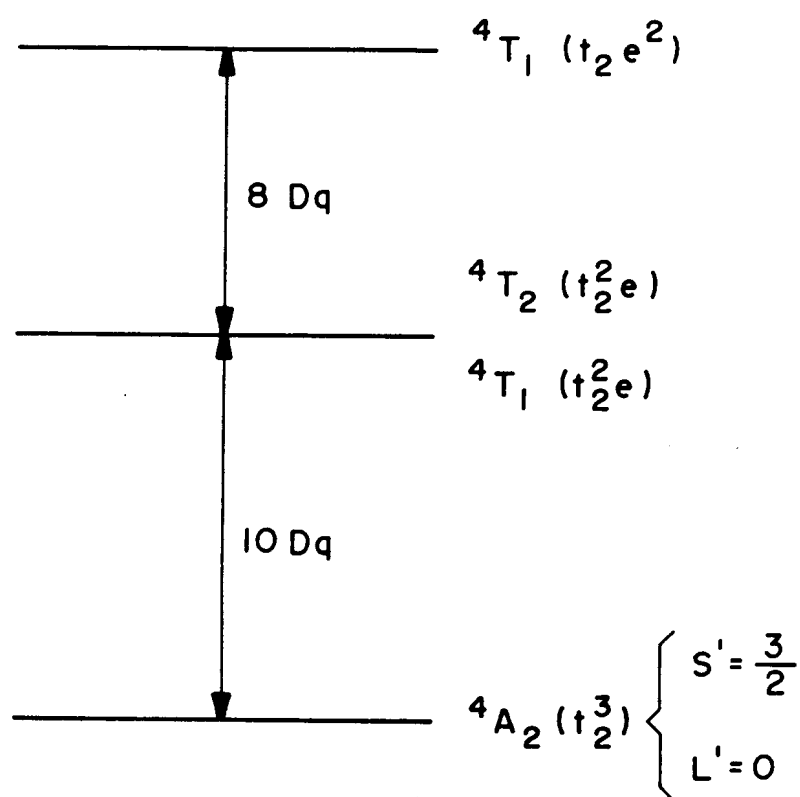


FIG.2.7 - Níveis de energias dos íons Cr^{3+} . O estado fundamental (4A_2) está em 0 e os estados excitados (4T_1 , 4T_2 estão em $10Dq$ e 4T_1 está em $18Dq$)

2.3 - Interação da Radiação com a Matéria via Ressonância Paramagnética Eletrônica.

A Ressonância Paramagnética de Elétrons -RPE, é um dos métodos mais poderosos da Física para o estudo de defeitos em cristais. Estuda as propriedades locais de um determinado material em torno de um centro paramagnético constituído por (átomo, molécula, íons, radical, etc), por meio das transições

eletrônicas de dipolos magnéticos entre os estados do multipletto de mais baixa energia. Essas transições são causadas pela interação do momento magnético do centro paramagnético com o campo magnético de uma radiação eletromagnética que incide sobre esse centro.

Em geral os centros paramagnéticos apresentam degenerescências de ordem, no mínimo, igual a dois (Teorema de Kramer) e, para levantar estas degenerescências aplica-se um campo magnético \vec{H} .

As radiações eletromagnéticas utilizadas em RPE estão na faixa de radiofrequências até microondas, sendo que os espectrômetros mais comuns são os de banda X e Q operando nas frequências em torno de 10 e 35GHz, respectivamente. Em casos especiais utilizam frequências mais baixas como a de banda L, que é da ordem de 1 a 2GHz.

Nos espctrômetros de microondas, devido às dificuldades intrumentais de se variar a frequência, ela é mantida constante e varia-se o campo magnético externo, de modo que as diferenças de energia entre os níveis variam, passando pelo valor $\Delta E = hv$, onde ocorrerá a ressonância.

Desta forma a varredura do espectro de RPE será a variação do campo magnético \vec{H} .

2.4 - HAMILTONIANO DE SPIN - GENERALIDADES

O Hamiltoniano de spin, introduzido por ABRAGAM & PRICE, (1951), é uma poderosa ferramenta que permite a descrição concisa dos dados de RPE.

Neste formalismo os n estados de mais baixa

energia para elétrons de um centro paramagnético, na presença de um campo externo \vec{H} , podem ser descritos por um Hamiltoniano de spin efetivo S , que não precisa necessariamente coincidir com o spin do sistema (ABRAGAM & BLEANEY, 1970), mas deve ser tal que $2S + 1$ seja igual a n (número de estados). Os operadores S_x , S_y e S_z que representam as componentes de \vec{S} em um dado sistema de coordenadas podem ou não se transformar como as componentes de momentum angular, quando se faz uma operação de inversão do tempo, ou uma operação de mudanças dos eixos de coordenadas.

Este trabalho se limitará apenas aos casos em que \vec{S} é semelhante a um momentum angular, ou seja, ímpar em relação à inversão do tempo, par à inversão de coordenadas, e se transforma como um vetor qualquer sob uma operação própria.

Assim $2s + 1 = n$ estados constituem uma base para a representação D_s das rotações no espaço tridimensional e podem ser representados por $|S m\rangle$, onde m varia de $-S$ a $+S$, tais que $|S m\rangle$ e $|S -m\rangle$ sejam conjugados de Kramer. Neste caso o Hamiltoniano do sistema, que certamente depende do campo magnético \vec{H} , bem como dos campos magnéticos dos núcleos próximos de centro paramagnético ou a ele pertencentes, poderá se expressar por uma soma de termos do tipo $H^p S^q I^r$, de acordo com PAKE & ESTLE, (1973). Isto é, as componentes do vetor \vec{H} aparecerão em ordem p , as de \vec{S} em ordem q e as de spin nucleares \vec{I} em ordem r . Devido à invariância à inversão do tempo e à hermiticidade do Hamiltoniano de spin, a soma $p + q + r$ deve ser par. Os coeficientes de cada termo no Hamiltoniano de spin são determinados pelas interações elétricas e magnéticas inter e intra iônica e, portanto, refletem a simetria local do sítio onde ele se situa. O expoente q não deve ultrapassar o valor $2S$ bem como r , deve

ser menor que ou igual a $2I$, devido às regras de somas das componentes S e I .

O Hamiltoniano mais comum e que se aplica a um grande número de casos é o seguinte (WERTZ & BOLTON, 1972; ABRAGAM & BLEANEY, 1970):

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_F + \mathcal{H}_{hf} + \mathcal{H}_{shf} + \mathcal{H}_{ZN} + \mathcal{H}_Q \quad 2.1$$

Onde,

$\mathcal{H}_Z = \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} \equiv$ efeito Zeeman eletrônico e $\beta =$ magneton de Bohr

$\mathcal{H}_{ZN} = -\beta_N \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{I} \equiv$ efeito Zeeman nuclear e $\beta_N =$ magneton nuclear

$\mathcal{H}_{hf} = \vec{I} \cdot \vec{A} \cdot \vec{S} \equiv$ interação hiperfina com o núcleo central.

$\mathcal{H}_{shf} = \sum_n^N \vec{I}_n \cdot \vec{A}_n \cdot \vec{S} \equiv$ interações superhiperfinas com N

núcleos vizinhos.

$\mathcal{H}_Q = \vec{I} \cdot \vec{Q} \cdot \vec{I} \equiv$ interação quadrupolar ($I > 1/2$).

$\mathcal{H}_F = \sum_{n(\text{par})}^{2S} \sum_{m=-n}^n B_n^m P_n^m(S) \equiv$ interação fina, com ($B_n^{-m} = B_n^{*m}$).

Os parâmetros representados por \vec{g} , \vec{g}_N , \vec{g}_I , \vec{A} e \vec{Q} são tensores de 2^{a} ordem, enquanto que os $P_n^m(S)$ são polinômios de ordem n nas componentes de \vec{S} , proporcionais a operadores tensoriais irreduzíveis $T_{nm}(S)$:

$$P_{nm} = \frac{T_{nm}}{a_{nm}}$$

Os operadores T_{nn} e as constantes a_{nn} conforme encontramos nas referências POOLE & FARACH, (1972) e SAMPAIO, (1986) onde foram definidos de modo que os operadores

O_n^m e O_{nm}^a , mais comuns na literatura (ELLIOT & STEVENS, 1952; ABRAGAM & BLEANEY, 1970; HUTCHINGS, 1964), se relacionem com os P_{nn} da seguinte forma:

$$O_{n,0} = P_{n,0} \text{ se } m = 0 \text{ e}$$

$$O_{nm} = P_{nm} + P_{n,-m}, \quad O_{nm}^a = i(P_{nm} - P_{n,-m}) \quad (m \neq 0)$$

É interessante ressaltar que, o uso dos operadores T_{nn} ao invés dos P_{nn} facilita muito a aplicação de operações de simetria sobre os Hamiltonianos (BUCMASER, 1964), pois os T_{nn} se transformam como os harmônicos esféricos ou representações irredutíveis.

Entretanto, devido a existência de muitas formas para expressar os operadores, usaremos os P_{nn} para que os coeficientes B_{nn} do Hamiltoniano de spin possam ser comparados diretamente com os da literatura, sem o uso das constantes a_{nn} . Deve-se notar que, da maneira como os operadores O_{nn}^0 e O_{nn}^a misturam as componentes $\pm m$ dos operadores tensoriais irredutíveis, seus coeficientes serão sempre reais; enquanto que os coeficientes de P_{nn} (ou T_{nn}) podem ser complexos, exceto para $m = 0$. Como \mathcal{H}_p só inclui operadores de ordem par não superior a $2S$, então Hamiltonianos de sistemas com spin $1/2$ não contém o termo de interação fina; se $S > 1/2$ cada termo de ordem n contribuirá com $2n + 1$ parâmetros independentes. Assim o número de parâmetros de \mathcal{H}_p será:

$$N^{\circ} \text{ de Parâmetros } (\mathcal{H}_p) = \sum_{n=2}^{2S} (2n+1) = S(2S+1) \text{ e } (2S-1)(S+1)$$

respectivamente para S inteiro e S semi-inteiro.

Muitas vezes a interação fina de 2ª ordem ($n = 2$ em \mathcal{H}_f) se expressa por uma forma quadrática em \vec{S} :

$$\mathcal{H}_{F,2} = \vec{S} \cdot \vec{D} \cdot \vec{S} \quad 2.2$$

É claro então que os parâmetros representados por \vec{D} se relacionam com os B_2^m . Mas estes são em número de cinco, no caso particular de elétrons d, enquanto que o tensor \vec{D} representa geralmente nove parâmetros D_{ij} ($i, j = 1, 2, 3$). Para compatibilizar isto vamos decompor \vec{D} da seguinte maneira:

$$\vec{D} = \vec{D}_{iso1} + \vec{D}_{a,a} + \vec{D}_{a,s}$$

Onde

$$D_{iso1} = \frac{\text{Tr}D}{3} \equiv \text{parte isotrópica.}$$

$$D_{a,a} = \frac{(D - D^T)}{2} \equiv \text{parte anisotrópica antissimétrica.}$$

$$D_{a,s} = \frac{(D + D^T)}{2} - D_{iso1} \equiv \text{parte anisotrópica simétrica.}$$

Tendo-se em vista operações de simetria, esta é uma decomposição natural, porque a parte isotrópica é invariante a qualquer operação, a parte antissimétrica se transforma como um vetor axial (ou operador tensorial irredutível de 1ª ordem) e a parte anisotrópica simétrica se transforma como um operador tensorial irredutível de 2ª ordem (como os B_2^m). Assim estas três parcelas contém respectivamente um, três e cinco parâmetros. No caso da

interação $\mathcal{H}_{F,2}$, que é quadrática em S , a hermiticidade do Hamiltoniano e as regras de comutação das componentes de S obrigam a parte antissimétrica do tensor \vec{D} ser nula, isto é, $D_{ij} = D_{ji}$, reduzindo o tensor a 6 parâmetros independentes. Além do mais, a contribuição para o Hamiltoniano devido à parte isotrópica, $\vec{S} \cdot (\vec{D}_{iso1}) \cdot \vec{S} = D_{iso1} S(S+1)$, não pode ser detetada no experimento, pois contribui igualmente para todos os níveis, não influenciando nas suas diferenças de energias. Assim, a única parte do tensor que aparece no Hamiltoniano é $D_{a,s}$ que será chamada simplesmente de \vec{D} , devendo-se lembrar então que: $\text{Tr}D = 0$ e que $D_{ij} = D_{ji}$. Desta forma o número de parâmetros independentes do tensor \vec{D} é cinco, igual ao número de coeficientes B_2^m . Para relacionar os parâmetros de \vec{D} com os B_2^m vamos escrever $\mathcal{H}_{F,2}$ da Eq.2.4, com D do tipo $D_{a,s}$ de modo a aparecer explicitamente os operadores $P_{2n}(S)$.

$$\mathcal{H}_{F,2} = D_{zz} \frac{\{3S_z^2 - S(S+1)\}}{2} + [2(D_{xz} + iD_{yz}) \left\{ \frac{(S_z S_- + S_+ S_z)}{4} \right\} + \left(\frac{1}{2} \right) (D_{xx} - D_{yy} + i2D_{xy}) \left\{ \frac{S_-^2}{2} \right\} + c.h.] \quad 2.3$$

Os três termos em chaves $\{ \}$ são os operadores P_{20} , $P_{2,-1}$ e $P_{2,-2}$; uma comparação com \mathcal{H} da Eq.2.1 mostra que :

$$B_2^0 = \frac{D_{zz}}{2}, \quad B_2^1 = 2(D_{xz} + iD_{yz})$$

$$B_2^2 = \frac{(D_{xx} - D_{yy})}{2} + iD_{xy}$$

Os tensores de interação hiperfina e Zeeman não aparecem em formas quadráticas e podem ter suas nove componentes diferentes. Entretanto os modelos de cálculos de tais tensores levam a resultados desprezíveis de suas partes antissimétricas,

quando comparadas com as simétricas. Além do mais não se tem na literatura relatos da necessidade de se usar tensor assimétricos nos ajustes de resultados de RPE. Portanto eles serão considerados simétricos, apresentando então seis parâmetros independentes cada um. O Hamiltoniano de Zeeman eletrônico então pode se expressar na seguinte formas.

$$\mathcal{H}_Z = \beta (g_{zz}H_z + g_{xz}H_x + g_{yz}H_y) S_z + \beta \{ [g_{xx}H_x + S_x + g_{yy}H_y S_y + 2.4 \\ + g_{xy}H_x S_y + g_{yx}H_y S_x + g_{zy}H_z S_y + g_{zx}H_z S_x] \}$$

Para se obter o termo de Zeeman nuclear substitui-se g por $-g_I$ e S por I na Eq. 2.4; para a interação hiperfina troca-se βg por A e H por I .

Um tensor de 2ª ordem T se expressa de maneira muito simples no seu sistema de eixos principais $\hat{X}, \hat{Y}, \hat{Z}$:

$$T = T_{xx}\hat{X}\hat{X} + T_{yy}\hat{Y}\hat{Y} + T_{zz}\hat{Z}\hat{Z} \quad 2.5$$

Assim o número de parâmetros aparentemente se reduz a três (ou dois se o traço é nulo), que são os valores principais T_{xx} , T_{yy} e T_{zz} . Mas deve-se lembrar que, para definir a orientação dos eixos principais em relação a um sistema de referência (X, Y, Z) , mais três parâmetros serão necessários. O mais comum é usar os três ângulos de Euler. Uma relação completa entre os componentes de um tensor no sistema de referência e seus valores principais, mais os ângulos de Euler, é dada por SAMPAIO, (1986).

No sistema de eixos principais de \vec{g} a Eq. 2.4 se simplifica para:

$$\mathcal{H}_Z = \beta \{ g_{zz}H_z S_z + [(g_{xx}H_x + ig_{yy}H_y) \frac{(S_z)}{2} + c.h.] \} \quad 2.6$$

Com analogias óbvias para os termos de Zeeman nuclear e interação hiperfinas. Nos casos dos tensores D e Q , cujos traços são

nulos, os três valores principais se expressam através de apenas dois parâmetros independentes. Para D se definem:

$$D = \frac{3}{2} D_{zz} \text{ e } E = \frac{1}{2} (D_{xx} - D_{yy}) \quad 2.7$$

então $\tilde{D} = (E - \frac{D}{3}) \hat{X}\hat{X} - (E + \frac{D}{3}) \hat{Y}\hat{Y} + (\frac{2}{3}D) \hat{Z}\hat{Z}$. Assim a interação fina de 2ª

ordem será:

$$\mathcal{H}_{F,2} = D(S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)) + E \frac{(S_x^2 + S_y^2)}{2} \quad 2.8$$

Note-se que E representa a assimetria no plano XY; se D tiver simetria axial então $E = 0$.

Levando-se em conta que cada tensor de 2ª ordem apresenta cinco ou seis parâmetros independentes além dos parâmetros de interação fina (Eq. 13), vemos que o Hamiltoniano de spin pode, em princípio, apresentar um número muito grande de parâmetros:

Nº Parâmetros = 6 (Zeeman eletrônico) + 12 X N nº de núcleos com

$$I \neq 0 (\mathcal{H}_{zN} + \mathcal{H}_{hf}) + 5 \times I > 1/2 (\mathcal{H}_q) + \text{Nº par.} (\mathcal{H}_p).$$

Este elevado número de parâmetros nos leva a crer que um estudo de RPE pode também fornecer um número muito grande de informações sobre o centro paramagnético e sua vizinhança. Mas, por outro lado, um número tão elevado de parâmetros envolvidos na análise dos resultados de um experimento pode tornar o trabalho impraticável. Felizmente em cada problema este número se reduz substancialmente. Muitas vezes os eixos principais dos vários tensores envolvidos são os mesmos, ou quase paralelos a ponto de não serem detetadas suas diferenças, às vezes os núcleos envolvidos

com o centro não possuem momento magnético e então os termos de Zeeman nuclear, hiperfina e quadrupolar não figuram em \mathcal{H} ; na maioria dos casos ainda algumas interações são muito mais fortes que outras permitindo que estas sejam tratadas como perturbações. Outro fator muito importante na redução dos termos de \mathcal{H} é a simetria do sítio onde se situa o centro paramagnético.

Para encontrar o Hamiltoniano de spin adequado a cada grupo de simetria pontual, deve-se levar em conta que estamos considerando apenas operadores \vec{S} que se transformam como momentum angular, sendo invariantes em relação à inversão de coordenadas e ímpares em relação à inversão do tempo. Assim, quando se faz uma inversão de coordenadas, os termos de \mathcal{H} que contém o campo externo \vec{H} trocam de sinal e os que não o contém ficam invariantes. Mas o Hamiltoniano transformado é o conjugado temporal do primeiro, conduzindo a resultados experimentais idênticos a este. Ambos são, portanto indistintos, permitindo-nos concluir que Hamiltonianos que se relacionam pela operação de inversão de coordenadas, apresentam resultados idênticos, ou que, um experimento de RPE é insensível à inversão de coordenadas. Então um grupo de simetrias G_1 que contenha a inversão e outro grupo G_2 que se obtém de G_1 através da supressão de todas as operações impróprias (isto é, a inversão e os produtos dela com rotações), corresponderão ao mesmo Hamiltoniano de spin. Neste caso diremos que os grupos G_1 e G_2 são magneticamente equivalentes. Além do mais, se um grupo não contém outras rotações impróprias, basta multiplicá-las pela inversão, transformando-as em rotações próprias, que se obtém um grupo magneticamente equivalente ao primeiro. Esta equivalência magnética entre grupos de simetrias, devido à invariância do

Hamiltoniano à inversão de coordenadas e tempo, diminui bastante a tarefa de encontrar os Hamiltonianos de spin dos 32 grupos de simetria do ponto, porque estes estarão agrupados em apenas onze classes magneticamente inequivalentes (PAKE e ESTLE, 1972). Assim terão que ser encontrados os Hamiltonianos correspondentes a apenas 11 grupos de simetrias; conforme fez SAMPAIO (1986) em seu excelente trabalho de tese.

No nosso trabalho temos necessidade de escrever Hamiltonianos de spin para as seguintes simetrias pontuais D_2 , S_6 , e S_4 que correspondem às classes de equivalências magnéticas 3, 4 e 6 dadas na Tabela III.

TABELA III - Classes de equivalência magnética dos 32 grupos pontuais (SAMPAIO, 1986).

CLASSE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
GRUPO	C_1 S_2	C_2 C_{1H} C_{2H}	D_2 C_{2V} D_{2H}	C_3 S_6	D_3 C_{3V} D_{3D}	C_4 S_4 C_{4H}	D_4 C_{4V} D_{2D} D_{4H}	C_6 C_{6H} C_{3H}	D_6 C_{6V} D_{3H} D_{6H}	T T_H	O T_D O_H

2.5- HAMILTONIANOS PARA OS SÍTIOS DO CGGG.

2.5.1 - Simetria pontual do sítio dodecaédrico D_2

Portanto para a classe 3 da Tabela III temos o grupo pontual de simetria $D_2 = \{E, C_{2z}, C_{2x}, C_{2y}\}$ e como este grupo contém a operação C_{2z} , o Hamiltoniano pode ser obtido com a imposição de que $g_{xy} = g_{yx} = 0$.

O Hamiltoniano de spin para esta simetria, envolvendo

as interações Zeeman eletrônica, finas de 2ª, 4ª e 6ª ordem e hiperfinas é definido pela seguinte expressão:

$$\mathcal{H} = \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + D \left(S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right) + E \frac{(S_+^2 + S_-^2)}{2} + \sum_{n=4,6} \sum_{m(\text{par})=0}^n B_n^m O_n^m + \vec{I} \cdot \vec{A} \cdot \vec{S} \quad 2.9$$

2.5.2 - Simetria pontual octaédrica distorcida C_{3i} (S_6).

Esta simetria pontual S_6 , (4ª classe da Tabela III), onde $C_3 = \{E, C_{3z}, C_{3z}^{-1}\}$.

Para estes sítios octaédricos com simetria pontual S_6 o Hamiltonianos de spin para as interações Zeeman, finas e hiperfinas pode, de um modo geral, ser escrito como:

$$\mathcal{H} = \beta \{ g_{\parallel} H_z S_z + g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y) \} + D \left(S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right) + \vec{I} \cdot \vec{A} \cdot \vec{S} + \sum_{n=4,6} \sum_{m(\text{par})=-n}^n B_n^m P_n^m(S), \quad 2.10$$

para m múltiplo de 3

2.5.3 - Simetria pontual tetraédrica S_4

O terceiro sítio do CGGG tem a relação de simetrias dadas por $C_4 = \{E, C_{4z}, C_{2z}, C_{4z}^3\}$.

O Hamiltoniano para os sítios tetraédricos na simetria pontual S_4 , para as interações Zeeman, finas e hiperfinas tem a seguinte forma:

$$\mathcal{H} = \beta \{ g_{\parallel} H_z S_z + g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y) \} \\ D S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) + \vec{I} \cdot \vec{A} \cdot \vec{S} \\ B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4 + B_6^0 O_6^0 + B_6^4 O_6^4 + B_6^6 O_6^6 \quad 2.11$$

Este Hamiltoniano não foi utilizado em nosso trabalho porque nenhum dos íons paramagnéticos como o Cr^{3+} , o Er^{3+} e o Mn^{2+} estavam alojados nesse sítio tetraédrico.

2.6 - PROBABILIDADES DE TRANSIÇÕES - NÚMERO DE LINHAS.

Se o Hamiltoniano de spin contém o termo de efeito Zeeman, então a radiação eletromagnética pode causar transições dipolares magnéticas entre seus autoestados, e a interação da radiação com o sistema pode ser representada, em primeira aproximação, pelo seguinte Hamiltoniano:

$$\mathcal{H}_R = \mathcal{H}_1 \cos \omega t, \text{ com } \mathcal{H}_1 = \beta (\vec{H}_1 \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} - \vec{H}_1 \cdot \vec{g}_r \cdot \vec{I}) \quad 2.12$$

Ele expressa a interação do campo magnético $H_1 \cos \omega t$ da radiação com o sistema. Daqui por diante a parte independente do tempo (\mathcal{H}_1) será chamada de Hamiltoniano de radiação.

A probabilidade de transição entre dois estados $|a\rangle$ e $|b\rangle$ será, em primeira ordem de perturbação, proporcional a

$$P = |\langle a | \mathcal{H}_1 | b \rangle|^2 \quad 2.13$$

2.7 - ZEEMAN ELETRÔNICO.

Quando o tensor g é isotrópico e o Hamiltoniano (Eq.2.1) contém apenas o termo Zeeman eletrônico, este será diagonal se a direção de H é escolhida como eixo de quantização,

($\equiv Z$): $\mathcal{H} = g\beta HS_z$, $E_m = g\beta Hm$ p/ um autoestado $|m\rangle$. Os autovalores E_m dependem linearmente de H . O Hamiltoniano da radiação (Eq.2.12), se simplifica para $\mathcal{H}_1 = g\beta H_1 \cdot S$. usando este resultado em (2.13), conclui-se que ocorrerão transições para $\Delta m = \pm 1$, provenientes dos termos em S_x e S_y , de \mathcal{H}_1 , enquanto que a parte de \mathcal{H}_1 proporcional a S_z não causará transições entre os níveis E_m . Isto mostra que, para se obter maior eficiência da radiação, seu campo magnético deve ser ortogonal ao campo externo H ; neste caso a probabilidade de transição entre os níveis $|m\rangle$ e $|m+1\rangle$, proveniente da Eq.2.13 será:

$$P_{m,m+1} = \left(\frac{g\beta H_1}{2}\right)^2 [S(S+1) - m(m+1)]. \quad 2.14$$

Se g for anisotrópico, pode-se diagonalizar \mathcal{H} definindo-se um eixo de quantização Z e uma constante g tais que $H \cdot g = gHZ$. A constante g representa um valor efetivo de g ; seu valor e a direção de quantização são dados por

$$g^2 = \hat{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{g}^T \cdot \hat{H}, \quad \hat{Z} = \hat{H} \cdot \frac{\vec{g}}{g} \quad 2.15$$

O Hamiltoniano e os níveis de energia tomam as mesmas formas dadas na Eq.2.13, com a única diferença que g dependerá da orientação de H . Para analisar as probabilidades de transições, deve-se expressar o Hamiltoniano \mathcal{H}_1 (Eq.2.12) em termos de coordenadas S_x , S_y e S_z , onde Z é a direção do campo magnético efetivo (Eq.2.15) e X e Y são quaisquer dois eixos ortogonais entre si e ao eixo Z . Para tal basta fazer uma transformação que leve o sistema de referência (x,y,z) , no qual se expressou o tensor g , para o sistema (X,Y,Z) . Podem-se escolher os seguintes

ângulos de Euler (ϕ, θ, ψ) para esta transformação:

$$\psi=0, \quad \cos\theta = \hat{H} \cdot \vec{g} \cdot \frac{\hat{z}}{g}, \quad 0 \leq \theta \leq \pi, \quad \cos\phi = \hat{H} \cdot \vec{g} \cdot \frac{\hat{x}}{g \sin\theta},$$

$$\sin\phi = \hat{H} \cdot \vec{g} \cdot \frac{\hat{y}}{g \sin\theta}$$

Após a transformação o Hamiltoniano \mathcal{H}_1 poderá se expressar na seguinte forma:

$$\mathcal{H}_1 = \beta H_1 (g_t \cdot S + g_z S_z), \quad \text{com } g_z = \hat{H}_1 \cdot \vec{G} \cdot \frac{\hat{H}}{g}, \quad 2.16$$

$$\vec{g}_t = \hat{H}_1 \cdot \vec{g} - g_z \hat{z}, \quad \vec{G} = \vec{g} \cdot \vec{g} \tau$$

O vetor g_t é perpendicular a Z e a parte de \mathcal{H}_1 que o contém será responsável pelas transições entre $|m\rangle$ e $|m+1\rangle$, cujas intensidades (Eq.2.13) serão proporcionais a

$$P_{m, m+1} = \left(\frac{g_t \beta H_1}{2} \right)^2 [S(S+1) - m(m+1)] \quad 2.17$$

Pode-se mostrar (ABRAGAM e BLEANEY, 1970) que a condição para máxima eficiência da radiação (maior valor de g_t^2) é novamente que H_1 seja ortogonal a H. Por isso os espectrômetros são construídos de modo que a amostra fique sempre em uma posição onde H_1 e H sejam ortogonais entre si. Neste caso em que o sistema apresenta apenas Zeeman eletrônico, o termo g_z não causará transição, porque é diagonal. Portanto as regras de seleção continuam sendo $\Delta m = \pm 1$. O sistema apresentará apenas uma linha, pois todas as transições acontecerão em um mesmo H_0 , tal que $g\beta H_0 = h\nu$, onde ν é a frequência da radiação.

2.8 - INTERAÇÃO FINA.

Se o sistema, além do efeito Zeeman, apresenta também interação fina, seus níveis não serão todos degenerados para $H = 0$ e seus intervalos de energias entre os vários pares de níveis $|m\rangle$, $|m+1\rangle$ serão diferentes, para $H \neq 0$. Desta forma as 2S transições entre tais pares, não mais coincidirão, e o espectro apresentará, ao invés de uma linha, no mínimo 2S linhas. Dissemos no mínimo porque o Hamiltoniano de interação fina pode misturar os níveis de modo que os autoestados de S_z não possam mais ser considerados autoestados de \mathcal{H} ; neste caso, mais de 2S transições serão detetáveis.

2.9 - Hamiltoniano de Spin do Cr^{+3} no CGGG.

No caso do CGGG, as ligações deste íon com seus primeiros vizinhos é de carácter iônico e o acoplamento spin-órbita, segundo NOSENKO e Col., (1986), comprova um alto grau de covalência do íon Cr^{+3} com o complexo octaédrico de oxigênios e o campo cristalino provoca uma significativa separação inicial ($D = 0,576 \text{ cm}^{-1}$) dos dubletos de Kramers.

Tomando o eixo-z como o eixo de ordem três [111], a expressão para o campo octaédrico distorcido é:

$$\mathcal{H}_{\text{cr}} = -\frac{2}{3} B_4^0 (O_4^0 + 20\sqrt{2} O_4^3) + (b_2^0 O_2^0 + b_4^0 O_4^0) \quad 2.18$$

sendo que os O_n^m são chamados de operadores equivalentes e o segundo termo representa a distorção trigonal.

O efeito do campo cristalino sobre um estado fundamental degenerado, como é o caso $3d^3$ mostrado na Figura 2.8, é o desdobramento em 2 dubletos e 3 singletos. Para temperaturas

usuais, nas quais as medidas de RPE são realizadas, pode-se dizer que os níveis termicamente populados são os que correspondem ao singlete do estado fundamental, que possuem uma degenerescência $2S + 1 = 4$ em relação ao estado de spin.

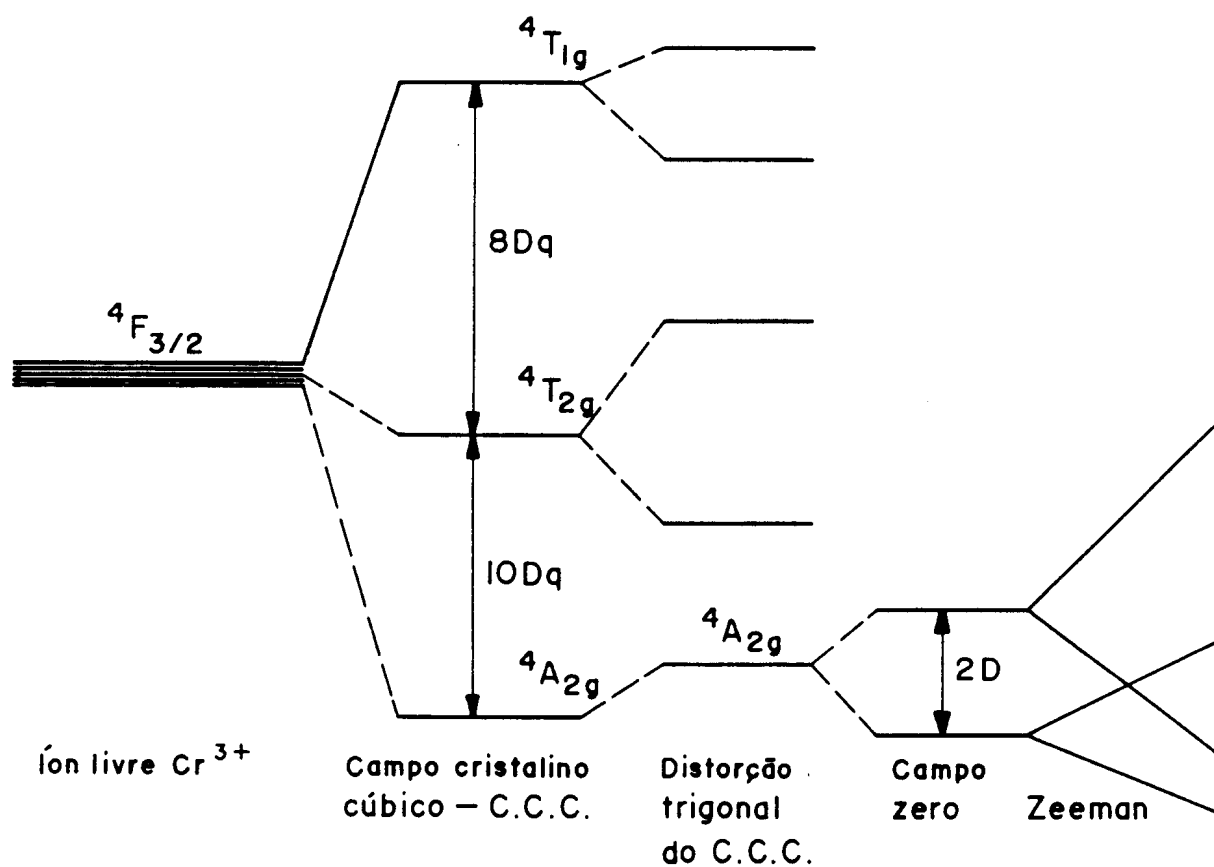


FIG. 2.8 - Efeito do campo cristalino, desdobramento a campo zero e efeito Zeeman sobre os níveis do íon Cr^{3+} (Abragham e Bleaney, 1970).

Para escrever o Hamiltoniano de spin pode-se usar o mesmo procedimento de (ZEIGER & PRATT, 1973 e Du BOIS, 1959) que conduz à seguinte expressão do Hamiltoniano efetivo numa aproximação de segunda ordem

$$\mathcal{H}_{\text{ef}} = \beta \vec{S} \cdot \vec{g} \cdot \vec{H} + \vec{S} \cdot \vec{D} \cdot \vec{S} \quad 2.19$$

onde o primeiro termo representa uma interação Zeeman anisotrópica caracterizada pelo tensor \vec{g} , e o segundo termo produz o levantamento parcial da degenerescência de spin no desdobramento a campo zero e \vec{D} é o tensor do campo cristalino.

Ao deduzir a Eq. 2.19 se desprezou a interação hiperfina uma vez que o isótopo magnético do cromo, Cr^{53} é pouco abundante (9,4% de abundância). Por outro lado é conhecido, (Du BOIS, 1959), que o spin efetivo do Cr^{+3} , como ocorre também nas esmeraldas, coincide com o spin verdadeiro.

$$\begin{aligned} g_{\perp} &= g_{xx} = g_{yy}, \quad g_{\parallel} = g_{zz} \quad e \\ D &= D_{zz} - D_{xx} = D_{zz} - D_{yy} \end{aligned}$$

Dado o sistema escolhido dos eixos e a simetria trigonal, os tensores \vec{g} e \vec{D} são diagonais e axialmente simétricos. De tal modo que a expressão (2.19) toma a seguinte forma:

$$\mathcal{H} = \beta [g_{\parallel} H_z S_z + g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y)] + D [S_z^2 - \frac{1}{2} S(S+1)] \quad 2.20$$

Na Figura 2.8 estão indicados os efeitos dos desdobramentos a campo zero e Zeeman, quando H está paralelo ao eixo z e para intervalo de campo de varredura, do campo estático que foi usado.

Para obter-se os parâmetros da Eq. 2.20 podemos utilizar aproximações a partir do método experimental. Uma dessas aproximações é utilizar do mais amplo intervalo de

freqüência disponível em nossos laboratórios e por isso utilizamos as três freqüências 1,3 GHz, 10 GHz e 35 GHz.

Como em baixa freqüência o parâmetro de campo zero representa uma perturbação do fator g_{ef} que afeta este valor na última casa da precisão permitida pelo espectrômetro utilizado, isto nos permite utilizar a freqüência de 1,3 GHz (banda-L) para obtermos os parâmetros $g_{||}$ e g_{\perp} sem considerar a mistura entre níveis de energia do Cr^{3+} , conforme o esquema da Figura 2.9 onde $D \gg \beta g H$, ou seja, este parâmetro pode ser desprezado para efeito de cálculos.

No caso de $D \gg \beta g H$ conforme mostra a Figura 2.9 podemos escrever o Hamiltoniano de spin dado em (2.1) em termos do spin efetivo $S_{ef} = 1/2$ e do fator g_{ef} , ou seja:

$$\mathcal{H} = g_{ef} \beta \vec{H} \cdot \vec{S} \quad 2.21$$

como o Hamiltoniano completo para a simetria axial está dado na Eq.2.20, com $S = 3/2$ e H fazendo um ângulo θ com z (no plano xz), podemos reescrevê-la na seguinte forma:

$$\mathcal{H} = \beta H [g_{||} \cos \theta S_z + g_{\perp} (\sin \theta S_x + \sin \theta S_y)] + D [S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1)] \quad 2.22$$

GEUSIC e Col., (1959) e mais recentemente PILBROW (1978), utilizando teoria de perturbação de 3ª ordem, obtiveram a partir da Eq.2.22, a expressão para o fator-g efetivo em função da variação angular para $|\pm 1/2\rangle$ na seguinte forma:

$$g_{ef} = [g_{||}^2 + (4g_{\perp}^2 - g_{||}^2) \sin^2 \theta]^{1/2} [1 - \frac{1}{2} (\frac{h\nu}{2D})^2] \cdot \frac{\{3 \sin^2 \theta (\sin^2 \theta - \frac{1}{3})\}}{\sin^2 \theta + \frac{1}{3}} \quad 2.23$$

Na expressão 2.23 utilizando a freqüência de 1,315 GHz

encontramos que o termo $(h\nu/2D)^2$ corresponde a uma pequena fração com valores na quarta casa decimal. Como observamos, a contribuição do fator D, para o cálculo do g_{ef} em banda L está dentro do limite de erro experimental e, por isso, não afetará significativamente os valores de g_{\parallel} e g_{\perp} , os quais poderão ser obtidos considerando o spin $S_{ef} = 1/2$.

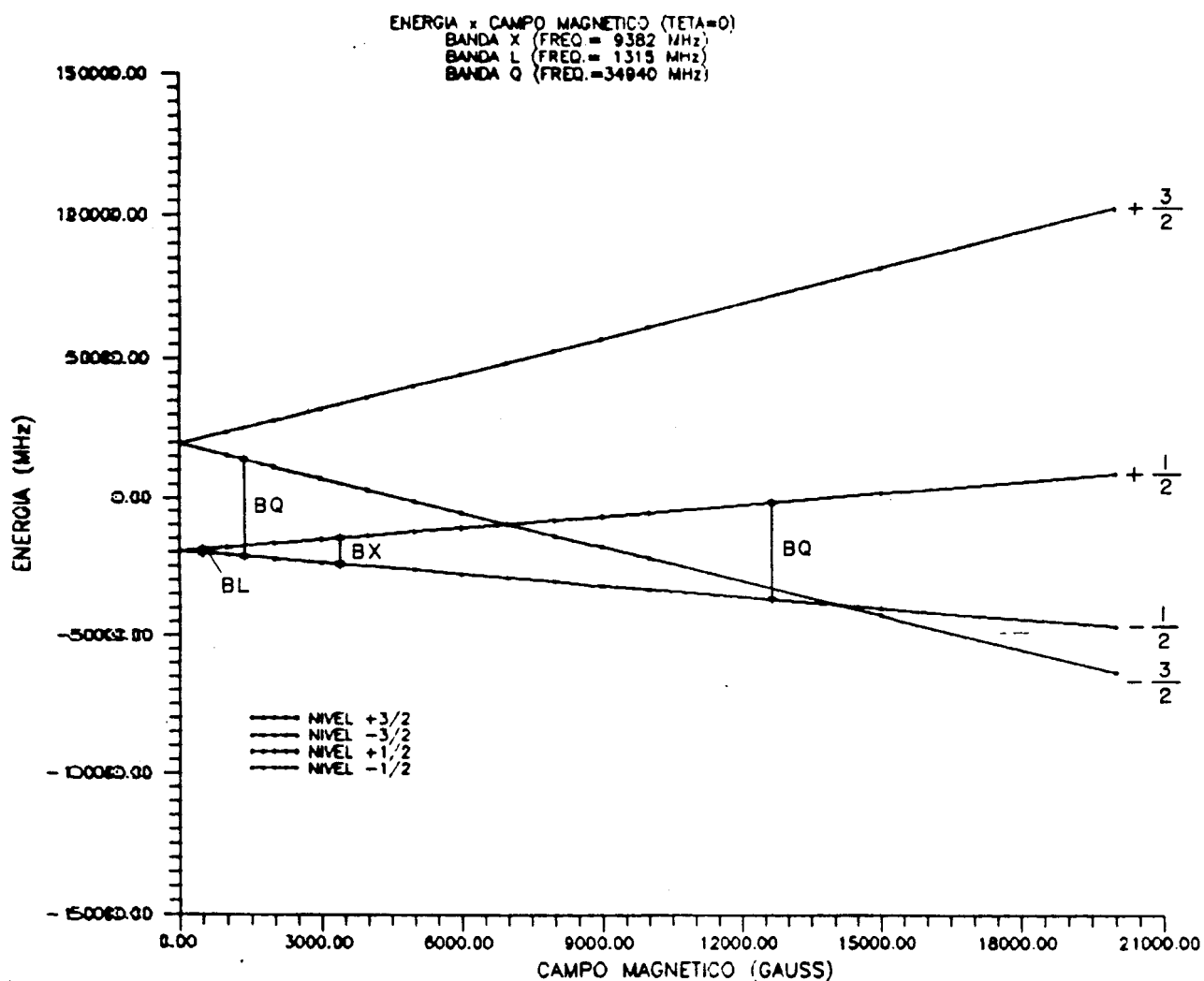


FIGURA 2.9 - Níveis de energia do Cr^{3+} no CGGG para $\vec{H}_{\parallel} [111]$.

2.10 - Larguras de linhas do Cr^{3+} no CGGG por RPE.

Geralmente, as propriedades dos íons de impurezas magnéticas alojadas em cristais, são bastante afetadas pelas propriedades do cristal hospedeiro.

No caso do $\text{Ga}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ dopados com impurezas de Cr^{3+} conforme estudos de NOSENKO e Col., (1986) observaram que a linha de transição $+\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$ do íon Cr^{3+} para $\vec{H} \parallel [111]$ é uma linha que obedece a distribuição gaussiana. Mas quando o campo \vec{H} inicia a girar no plano (110) em relação ao eixo [111], a largura de linha será alargada, homogeneamente pelas interações spin fônon. A ausência de alargamento por variação da temperatura no intervalo [150, 450K] de ΔH da transição central conforme observações de NOSENKO e col., (1986) confirma que a principal contribuição do spin fônon se deve a modulação de campos cristalinos internos pelos de vibração da rede cristalina.

Os estudos das dependências angulares da forma de linha, mostram que nas orientações diferentes de $\vec{H} \parallel Z$ a linha de RPE dos íons Cr^{3+} no CGGG sofre um alargamento heterogêneo e ela tem uma forma intermediária entre as distribuições Lorentziana e Gaussiana.

A dependência angular observada para $\Delta H(\theta)$ no plano (110) pode ser descrita por dois mecanismos:

1º) Efeito mosaico magnético do cristal uma vez que para os espectros axiais os campos de ressonância dependem diretamente do ângulo θ .

2º) Pelas tensões mecânicas internas que são observadas para $\Delta H(90^\circ) \gg \Delta H(0^\circ)$. A variação da largura de linha em banda X é descrita por uma distribuição Gaussiana da quantidades ΔH_0 , Δa

e ΔH_H a largura de linha de RPE é determinada pela equação:

$$\Delta H(\theta) = \sqrt{\Delta H_0^2 + \left[\frac{dH_p}{d_0(\theta)}\right]^2 \Delta \theta^2 + \Delta H_H^2(\theta)} \quad 2.24$$

Onde: ΔH_0 , é a parte da largura de linha que não depende do ângulo; $\Delta \theta$, é o parâmetro de desorientação dos blocos mosaicos e $\Delta H_H(\theta)$, é a largura da linha devido às tensões mecânicas internas. Se fizermos ΔH_0 como a largura de linha residual da largura de linha observada em $\theta = 0$ e que os mecanismos de alargamentos de linhas sejam independentes entre si, podemos expressar a largura de linha total ΔH_t pela relação 2.25

$$(\Delta H_t)^2 = (\Delta H_0)^2 + (\Delta H_m)^2 \quad 2.25$$

onde a largura de linha devido ao efeito mosaico é dada por:

$$\Delta H_m = \left(\frac{dH}{d\theta}\right) \Delta \theta \quad 2.26$$

Das equações 2.25 e 2.26 podemos construir um gráfico de $(\Delta H_t)^2$ versus $\left(\frac{dH}{d\theta}\right)$ dando uma curva linear cuja inclinação da o ângulo mosaico $\Delta \theta$. Tal aproximação só é válida para valores pequenos de θ onde os espectros e as larguras de linhas não são altamente anisotrópicos. No caso das larguras de linhas dos íons Cr^{3+} os valores de θ estão no intervalo de $[0 - 18^\circ]$.

No capítulo IV mostraremos as medidas nas bandas L, X e Q das larguras de linhas do íon Cr^{3+} no CGGG.

2.11.1 - Características dos Íons Terras-Raras.

Os íons terras-raras tem sido utilizados, em larga escala, como íons ativos em monocristais, destinados a serem meios ativos para laser de estado sólido; devido ao fato de possuírem uma quantidade bastante elevada de transições fluorescentes bastante estreitas nas regiões do visível e do infravermelho próximo.

As linhas são bastante estreitas, mesmo quando existe um campo cristalino intenso, isto é, os elétrons opticamente ativos $4f^n$, estão blindados pelos elétrons mais externos $5s$ e $5p$, que são camadas cheias. As impurezas de terras-raras se apresentam, em compostos ou monocristais, como íons trivalentes embora outros estados de oxidações sejam possíveis, como está mostrado na Tabela IV

TABELA IV - Estados Eletrônicos e Configurações dos Terras-Raras (CHANG, 1969).

Configuração e estado de oxidação dos Terras-raras		
Z	Elemento	Configuração
58	Ce	$[Ce^{2+}, 4f^2]$, $[Ce^{3+}, 4f^1]$, $[Ce^{4+}, 4f^0]$
59	Pr	$[Pr^{2+}, 4f^3]$, $[Pr^{3+}, 4f^2]$, $[Pr^{4+}, 4f^1]$
60	Nd	$[Nd^{2+}, 4f^4]$, $[Nd^{3+}, 4f^3]$
61	Pm	$[Pm^{3+}, 4f^4]$
62	Sm	$[Sm^{2+}, 4f^6]$, $[Sm^{3+}, 4f^5]$
63	Eu	$[Eu^{2+}, 4f^7]$, $[Eu^{3+}, 4f^6]$
64	Gd	$[Gd^{2+}, 4f^8]$, $[Gd^{3+}, 4f^7]$
65	Tb	$[Tb^{2+}, 4f^9]$, $[Tb^{3+}, 4f^8]$, $[Tb^{4+}, 4f^7]$
66	Dy	$[Dy^{2+}, 4f^{10}]$, $[Dy^{3+}, 4f^9]$
67	Ho	$[Ho^{2+}, 4f^{11}]$, $[Ho^{3+}, 4f^{10}]$
68	Er	$[Er^{2+}, 4f^{12}]$, $[Er^{3+}, 4f^{11}]$
69	Tm	$[Tm^{2+}, 4f^{13}]$, $[Tm^{3+}, 4f^{12}]$
70	Yb	$[Yb^{2+}, 4f^{14}]$, $[Yb^{3+}, 4f^{13}]$

2.11.2- Características do Érbio.

O érbio é o elemento terra-rara de número atômico 68 na tabela Periódica e sua estrutura eletrônica é $[\text{Xe}] 4f^{12}5d^06s^2$. No estado trivalente, sua estrutura eletrônica passa a ser $4f^{11}$ e os níveis de energia, dentro desta configuração, foram calculados por KRUPKE & GRUBER (1963), Tabela V.

Como estes íons, terras-raras, tendem a não interagir fortemente com o cristal hospedeiro e, portanto, manter suas características eletrônicas com pequenos desvios nas energias de seus termos fundamental e excitados, em relação as energias do íon livre.

Da Tabela IV temos que a configuração eletrônica do Er^{3+} ($4f^{11}$) tem o termo $^4I_{15/2}$ como estado fundamental.

TABELA V - Níveis de Energias do Érbio (KRUPKE & GRUBER, 1963).

Níveis de energia do íon livre Er^{3+} e suas energias	
Nível ($^{25+1}L_I$)	Energias calculadas para o Er^{3+} (cm^{-1})
$^4I_{15/2}$	0,0
$^4I_{13/2}$	6540,2
$^4I_{11/2}$	10123,2
$^4I_{9/2}$	12328,4
$^4F_{9/2}$	15265,7
$^4S_{3/2}$	18432,9
$^4H_{11/2}$	19166,4
$^4F_{7/2}$	20523,9
$^4F_{5/2}$	22065,1
$^4F_{3/2}$	22476,8
$^4H_{9/2}$	24539,2
$^4G_{11/2}$	26615,3
$^4K_{15/2}$	27041,0
$^4G_{9/2}$	27663,2
$^4G_{7/2}$	28109,2

2.11.3 - Efeitos do Campo Cristalino sobre o Er^{3+} .

Quando um íon magnético é diluído num cristal, ele experimenta uma interação eletrostática com os outros átomos que

compõem o cristal. Este potencial, que chamamos de $V(\vec{r})$, é produzido por uma distribuição de cargas $\rho(\vec{r})$ em volta dele, a qual possui a simetria da rede cristalina.

No caso dos "garnets" CGGG, que constituem o centro deste estudo, a estrutura cristalina é cúbica e a disposição dos átomos em torno do érbio, que substituem parcialmente íons de Ca^{2+} , é um sítio dodecaédrico com simetria local D_2 . Como a cela unitária contém seis sítios, preferencialmente ocupados por íons terras-raras, magneticamente não equivalentes com esta simetria local D_2 conforme mostra a Figura 2.10, onde estão dadas as relações de rotação por 90° entre cada um dos seis sítios.

Vejamos, então, como é determinado o potencial cristalino. Consideremos um íon terras-raras numa rede cristalina, onde os elétrons $4f^n$ do íon sofrem um potencial eletrostático $V(\vec{r})$, produzido por uma distribuição de carga $\rho(\vec{r})$ devida aos íons O^{2-} circunvizinhos. Se considerarmos que o potencial $V(\vec{r})$ satisfaz a equação de Laplace ($\nabla^2 V(\vec{r}) = 0$), segundo BALHAUSSEN (1962), significa que o potencial pode ser expandido em harmônicos esféricos (HUTCHINGS, 1964) como:

$$V(\vec{r}) = \sum_{l,a} r^{-l} \gamma_{la} Z_{la}(\theta, \phi)$$

Onde γ_{la} é um coeficiente que depende da densidade de cargas ρ e θ e ϕ são os ângulos polares, $a = m, c, s$ e $Z_{la}(\theta, \phi)$ pode ser escrito em função dos harmônicos esféricos como:

$$Z_{10} = Y_1^c \quad 2.25$$

$$Z_{1m}^c = \frac{i}{\sqrt{2}} [Y_1^{-m} + (-1)^m Y_1^m] \quad 2.26$$

$$Z_{1m}^s = \frac{i}{\sqrt{2}} [Y_1^{-m} - (-1)^m Y_1^m] \quad 2.27$$

Os valores de l em (equ. 2.25, 2.26 e 2.27), para os íons terras-raras, estão limitados a $1 \leq L = 6$. Isto ocorre devido ao fato de que multipletos maiores não provocam transições entre estados $4f$, uma vez que, no máximo, conforme mostram FULDE e LOEWENHAUPT (1986), o momento angular orbital $L = 6$.

A maneira mais simples de tratar o potencial cristalino é pelo método dos operadores equivalentes de Stevens, em que o potencial $V(\vec{r})$, que é função das coordenadas (x, y, z) pode ser expresso usando o teorema de Wigner-Eckart, como um polinômio em J (onde J é o momento angular total). Normalmente na interpretação de experimentos é suficiente considerar o nível J de mais baixa energia e os outros níveis representam perturbações que podem ser desprezadas a fim de simplificar, e muito, os cálculos. Utilizando este método dos operadores equivalentes é possível obter uma expressão simples para o Hamiltoniano de campo cristalino $\mathcal{H}_{cc} = e \sum_i V(\vec{r}_i)$, que pode ser expresso como:

$$\mathcal{H}_{cc} = \sum_{l,m} B_l^m O_l^m \quad 2.28$$

onde O_l^m são os operadores equivalentes de Stevens que estão tabelados por HUTCHINGS (1964) e dependem da simetria do sítio na rede cristalina B_l^m são parâmetros que determinam a escala de desdobramento do campo cristalino e podem ser medidos experimentalmente ou calculados do modelo de cargas pontuais. Primeiramente utilizaremos os resultados obtidos, com o modelo

de cargas pontuais, para \mathcal{H}_{cc} com a simetria pontual cúbica (uma vez que o sítio dodecaédrico é cúbico com distorção) e depois veremos o método proposto por LEA, LEASK & WOLF-LLW (1962). No nosso caso particular, estamos interessados em sistemas com simetria cúbica e, portanto, o potencial $V(\vec{r})$ deve ser invariante ante operações do grupo de simetria do cubo. Isto impõem restrições a \mathcal{H}_{cc} , que somadas à restrição de que $l \leq 6$, implica que este pode ser expresso como [LLW]:

$$\mathcal{H}_{cc} = b_4^0 [O_4^0 + 5O_4^4] + B_6^0 [O_6^0 - 21O_6^4] = B_4^0 O_4 + B_6^0 O_6 \quad 2.29$$

No modelo de cargas pontuais, a densidade de carga é descrita por:

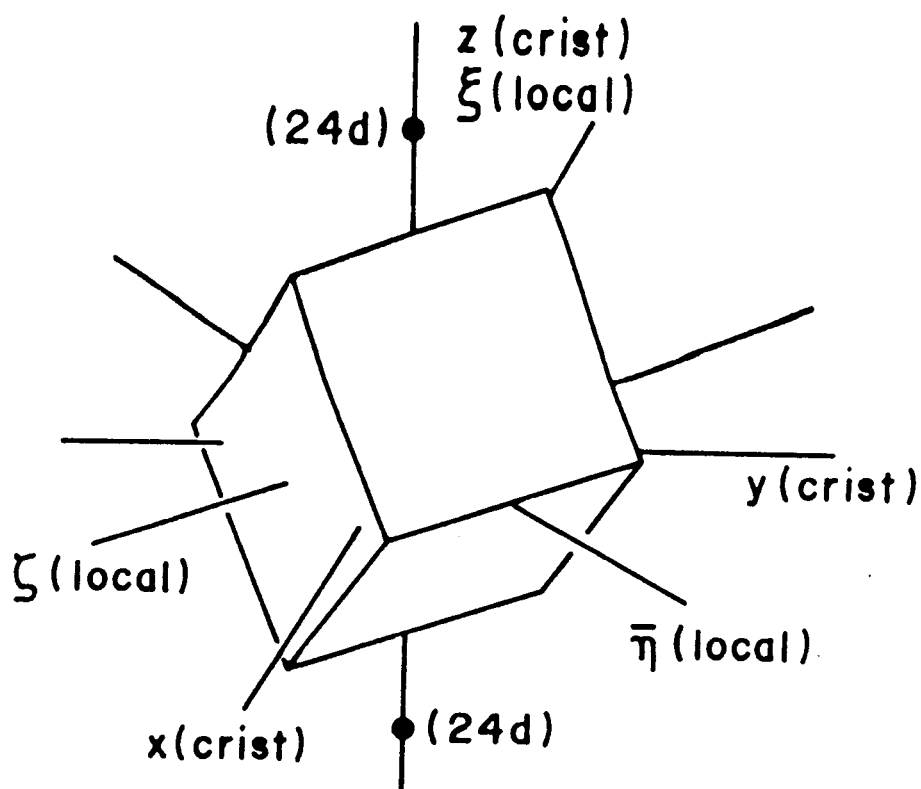
$$\rho(\vec{r}) = \sum_j q_j \delta(\vec{R}_j - \vec{r}) \quad 2.30$$

Onde R_j e q_j são a posição e a carga dos íon vizinhos. Os valores de B_4^0 e B_6^0 são dados por:

$$B_4^0 = b_4 \frac{|e|}{a^5} q \beta_j \langle r^4 \rangle \quad 2.31$$

$$B_6^0 = -b_6 \frac{|e|}{a^7} q \gamma_j \langle r^7 \rangle \quad 2.32$$

Onde os valores de b_4 e b_6 variam em função da distribuição particular de cargas no cubo. Quando temos oito cargas nos vértices do cubo, $b_4 = 7/18$ e $b_6 = -1/9$, quando temos seis cargas situadas nas faces do cubo, $b_4 = -7/16$ e $b_6 = 3/64$ e quando temos quatro cargas formando um tetraedro dentro de um cubo, $b_4 = -7/36$ e $b_6 = 1/18$; $\langle r \rangle$ é o raio médio dos elétrons magnéticos (4f), β_j e γ_j são os coeficientes de Wigner-Eckart tabelados por LLW, (1962). E $q|e|$ é a carga efetiva do primeiro vizinho.



Sítios magneticamente nao equivalentes

eixos locais	1	2	3	4	5	6	valores-g
ξ	001	001	100	100	010	010	g_z
η	$\bar{1}\bar{1}0$	$1\bar{1}0$	011	$0\bar{1}1$	$\bar{1}01$	101	g_x ou g_y
ζ	$1\bar{1}0$	110	$01\bar{1}$	011	101	$10\bar{1}$	g_y ou g_x

FIGURA 2.10 - Orientação dos eixos de simetrias locais ($\xi\eta\zeta$) relativos aos eixos cristalinos cúbicos (X,Y,Z) num sítio tipo 1 das terras-raras. Eixos para os outros cinco tipos de sítios estão dados na tabela. Os cantos do cubo mostram as posições aproximadas dos 8 O^{2-} primeiros vizinhos e os pontos marcados com $(24d)$ são as posições dos dois íons metálicos mais próximos, (WOLF, 1964).

O modelo de cargas pontuais serve como uma aproximação limitada em que se deve tomar cuidado. Apesar da origem dos efeitos de campo cristalino não ser bem esclarecida (segundo BARNES, 1981), sabe-se que são efeitos importantes tais como a extensão finita das cargas iônicas, a sobreposição entre a função de onda do íon terra-rara e dos íons vizinhos e os efeitos de hibridização. É um fato aceito (BARNES, 1981) que a principal fonte de campo cristalino é a interação eletrostática do íon magnético com os íons vizinhos da rede cristalina, porém, a hibridização é importante em alguns íons 3d e 4f sendo considerada como uma segunda fonte de campo cristalino. Os parâmetros de campo cristalino podem-se mudar de sinal e de magnitude pelo efeito da hibridização, quando comparados com o de cargas pontuais.

O cálculo dos parâmetros B_4^0 e B_6^0 , levando todos efeitos envolvidos, é extremamente complexo o que torna bastante complicado esta tarefa. O que se faz normalmente para obtê-los é usar o método proposto por LLW, o qual permite, de maneira mais simples, chegar aos parâmetros usando de informações obtidas do experimento. Para isso, o \mathcal{H}_{cc} pode ser expresso como:

$$\mathcal{H}_{cc} = \omega \left[x \frac{O_4}{F(4)} + (1 - |x|) \frac{O_6}{F(6)} \right] \quad 2.33$$

Onde

$$B_4 F(4) = \omega x ; B_6 F(6) = \omega (1 - |x|) \quad 2.34$$

e ω , representa um fator de escala de energia, x pode variar entre -1 e +1 e determina a razão entre os coeficientes de 4ª e 6ª ordem, de modos que:

$$\frac{B_4}{B_6} = \frac{F(6)}{F(4)} \frac{x}{(1-|x|)} \quad 2.35$$

Onde B_4/B_6 , pode assumir valores que vão de zero para $x = 0$ até $\pm\infty$ para $x = \pm 1$. $F(4)$ e $F(6)$, são fatores numéricos comuns a todos os elementos de matriz de O_4 e O_6 (tabelados por LLW).

A expressão 2.33 para o \mathcal{H}_{cc} , representa a combinação mais geral de termos de quarta e de sexta ordem, cujos autovalores estão relacionados as energias do campo cristalino pelo fator de escala ω . O Hamiltoniano de campo cristalino pode ser diagonalizado numericamente e os seus autovalores e autoenergias estão tabeladas por LLW. Tendo os autovalores para cada valor de x , estes podem ser utilizados para calcular o espectro de ressonância, de onde os parâmetros de campo cristalino são obtidos por comparação.

2.12 - Íon Mn^{2+} .

Os íons Mn^{2+} , ($3d^5$, ${}^6S_{5/2}$, $fL = 0$, $I = 5/2$ e $S = 5/2$), aparecem neste estudo devido à radiação, por raios-X, de íons Mn^{3+} , configuração ($3d^4$, 5D_0 , $J = 2$, $I = 5/2$ e $S = 2$).

Geralmente os desdobramento de íons estado S em cristais são, usualmente considerados na teoria de campo cristalino, em termos das misturas com estado fundamental de maior multipletos e configurações às quais são por si mesmas diretamente desdobradas pelo campo cristalino. Entre os íons com estado S, o manganês divalente tem uma relativamente bem conhecida disposição dos níveis de energias o que o torna mais fácil de calcular com precisão os desdobramentos de campo cristalino.

A estrutura do "garnet" com seus três sítios catiônicos distintos com diferentes simetrias locais, é potencialmente um sistema interessante para exame de várias teorias. É geralmente encontrado, contudo, que um determinado íon paramagnético entrará somente em um dos três sítios e só existem dados de um único íon com estado S trivalente (Fe^{3+}) ter sido encontrado nos três sítios disponíveis conforme relatam GESCHWIND, (1964) e RIMAI & KUSHIDA, (1966). Gadolínio trivalente tem sido encontrado apenas nos sítios dodecaédricos e manganês divalente como impureza no YAG tem sido encontrado apenas nos sítios octaédricos.

Os resultados apresentados aqui no que se refere à análise por RPE mostram que os íons Mn^{2+} substituem cada um dos três sítios do YAG. Os resultados, em particular os observados em segunda ordem do desdobramento a campo zero, estão de acordo com as teorias correntes; conforme observações de NOSENKO & PADLYAK (1988) os íons de manganês entram na estrutura do CGGG de maneira análoga à dos íons de manganês no YAG.

De todas as teorias revistas chegamos à conclusão de que os íons de manganês entram na estrutura do CGGG com o seguinte Hamiltoniano de spin:

$$\mathcal{H} = \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + \sum_{m,n} B_n^m O_n^m + \vec{I} \cdot \vec{A} \cdot \vec{S} \quad 2.36$$

Para cada sítio temos os termos dados por:

$$\begin{aligned} \text{Tetraédrico} & \rightarrow B_2^0, B_4^0 \text{ e } B_4^4 \\ \text{octaédrico} & \rightarrow B_2^0, B_4^0 \text{ e } B_4^3 \\ \text{dodecaédrico} & \rightarrow B_2^0, B_2^2, B_4^0 \text{ e } B_4^4 \end{aligned}$$

CAPÍTULO III

Materiais e Métodos.

3.1 - Introdução

Neste capítulo daremos uma breve descrição dos espectrômetros usados nos experimentos de RPE, de absorção ótica e da orientação e das preparações dos monocristais de CGGG.

Em nossas investigações utilizamos microondas nas frequências em torno de 1,3 GHz, 10 GHz e 34 GHz. As medidas foram realizadas nas temperaturas ambiente, nitrogênio líquido e para a banda X fizemos medidas, para algumas das amostras, indo da temperatura ambiente até a temperatura de hélio líquido.

3.2 - Cristais usados no trabalho.

Os monocristais de $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (que chamaremos de CGGG), foram crescidos pelo grupo do Dr. Hans Jenssen no Laboratório de Física dos Cristais e Óptica Eletrônica do Instituto de Tecnologia de Massachusetts-MIT e gentilmente cedidos pelo Prof. Dr. Vanderley Bagnato do IFQSC-DFCM. A técnica utilizada para o crescimento foi "top-seeded solution" descrita em detalhes por SIMONAITIS, (1986).

Os cristais que utilizamos são os 1378, 1384, 1402, 1404, 1436 e um sem o número de identificação.

Na Tabela I estão dados as concentrações, as dopagens, as cores e a pureza de acordo com Simonaitis (1986).

TABELA VI - "Garnets" CGGG utilizados nas medidas de RPE (SIMONAITIS, 1986)

CRISTAL (NÚM.)	DOPANTES (nominal)	COMENTÁRIOS
1378	não dopado	cor verde claro
1384	Cr(1%), Er(3%)	cor verde
1402	Cr(0.1%), Y(4%)	cor verde fraco
1404	Cr(0,1%), Y(4%) e Eu(1%)	cor verde fraco
1436	Er(>3%)	cor rosa
1391	Cr(1%), Er(3%)	cor verde forte

3.3 - Orientação por raios-X

Para realizar a orientação dos cristais que estão relacionados na Tabela VI, realizamos o procedimento:

Previamente registramos espectros de RPE destas amostras, com o propósito de verificar a criação de novos sinais de RPE devido a radiação por raios-X nos cristais.

Os cristais foram orientados por raios-X, utilizando o método de retrodifração de Laue. O processo de orientação consistiu de obtenção do padrão de um cristal cúbico corpo centrado orientado no plano (001) conforme mostra a Figura 3.1 e na Figura 3.2 estão os padrões da mesma estrutura cristalina orientado segundo o plano (110) a partir de diagramas de Laue construídos por DAVENPORT & BOOTH (1970).

Após colocarmos o cristal de CGGG num goniômetro da câmara de Laue, onde o mesmo é girado de maneira a variar a sua posição espacial em relação ao feixe de raios-X, posição esta verificada através de filmes expostos por um tempo médio de 1,5 horas. Ao obtermos o padrão idêntico ao apresentado na figura

3.1 tínhamos o plano (001) perpendicular ao feixe. Para confirmar a orientação realizamos um giro de 90° em torno do eixo de rotação [010] para, então, obtermos um segundo filme idêntico ao primeiro. Assegurada a precisão da orientação dentro de $\pm 0,5^\circ$, que é a precisão do goniômetro, giramos o cristal por 45° para, finalmente, obter a orientação do plano (110), mostrado na figura 3.2, para podermos efetuar as medidas de RPE.

O cristal orientado foi retirado da câmara de Laue e montado em suporte preparado para ser colocado na cavidade de ressonância dos espectrômetros de RPE. Alguns cristais, amostras 1384, 1391 e 1402, foram orientados e cortados de tal modo que uma de suas faces ficasse paralela ao plano (110). Este procedimento facilitou as operações de montagens e de medições. Nas medidas de espectros de RPE observamos, para cristais bem orientados, a perfeita superposição dos sinais correspondentes aos centros cujos eixos de simetria são z_3 e z_4 , conforme mostra o capítulo IV (ver figuras 4.2 e 4.6). Isto ajuda a confirmar que o cristal ficou bem orientado. Estes procedimentos foram seguidos para todas as amostras estudadas.

Notou-se, também, que as amostras número 1402 e 1404 (veja tabela VI) tiveram suas cores alteradas do verde claro para marrom claro ao receberem a radiação de raios-X. Foram realizadas medidas de absorção ótica para identificar o tipo de centro criado, num trabalho paralelo ao nosso, realizado por KOURY, (1991) no grupo de Ótica do DFCM, enquanto que as demais amostras não apresentaram modificações, perceptíveis, em suas cores após serem irradiados durante a orientação por raios X.

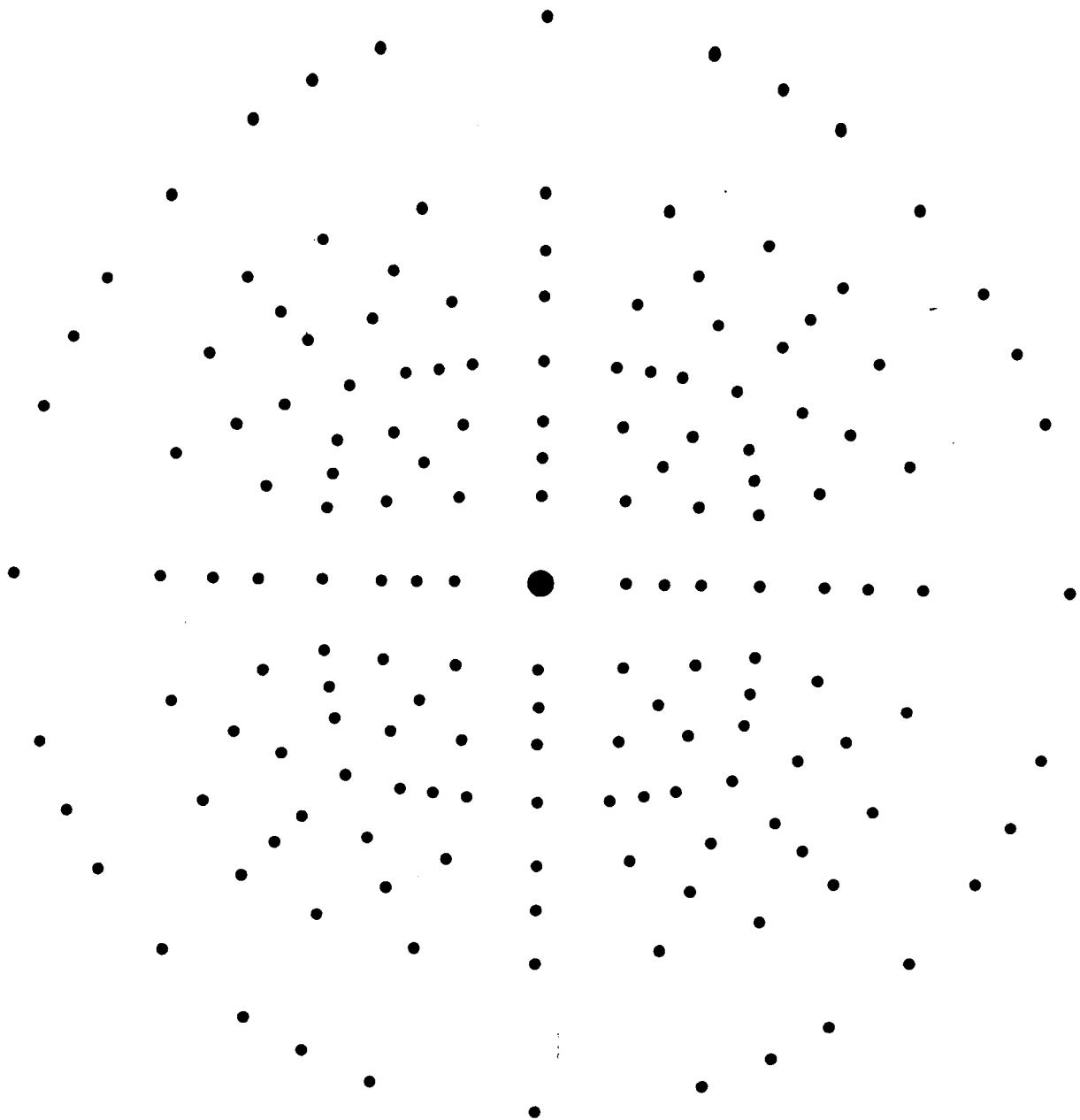


Fig. 3.1. Padrão de um cristal cúbico corpo centrado do plano (001). Orientado por feixes de raios X paralelo ao eixo [001] (segundo DAVENPORT e BOOTH, (1970)).

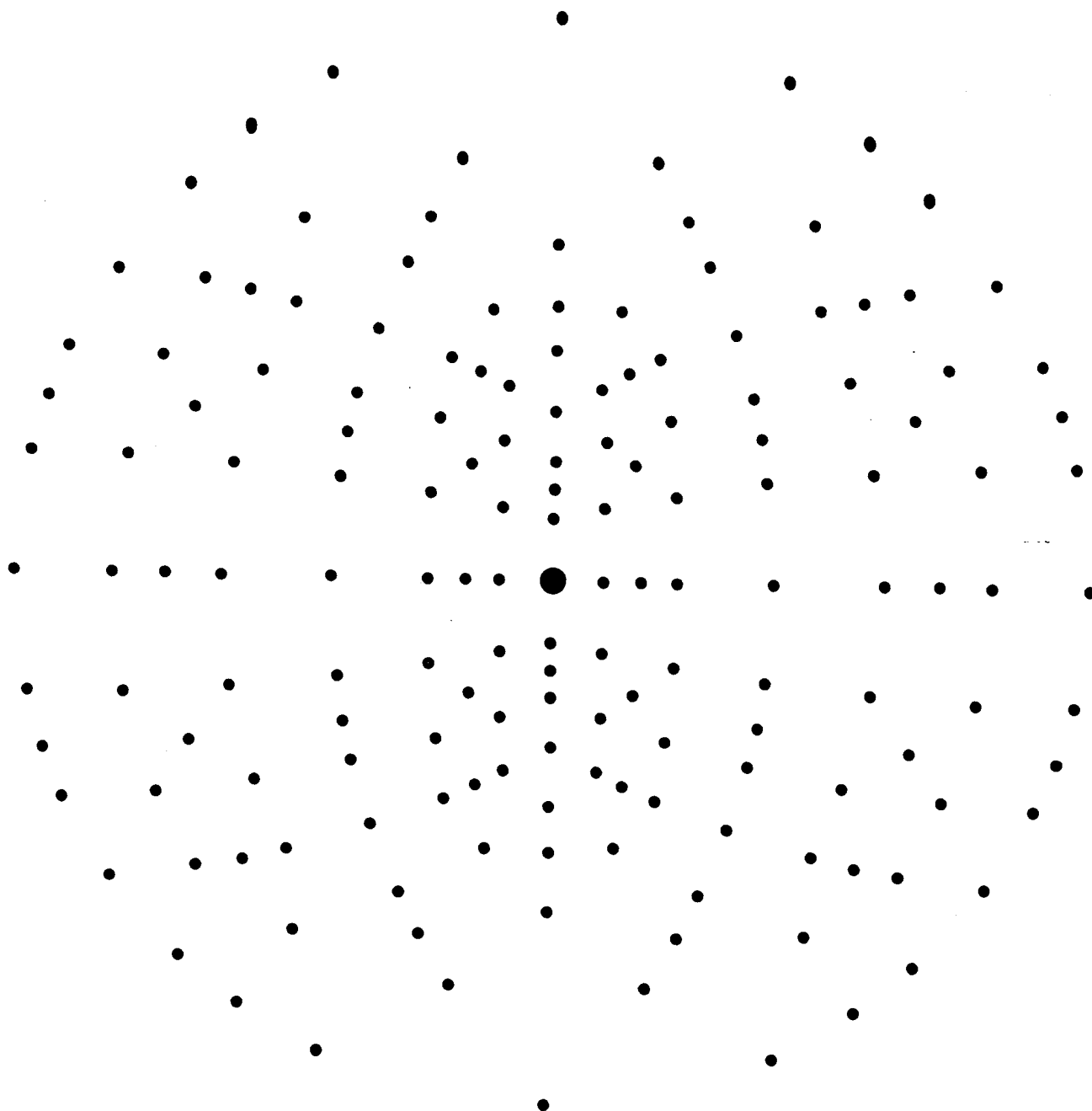


Fig. 3.2 - Padrão de um cristal corpo centrado plano (110). Orientado por feixe de raios X paralelo ao eixo [110] (segundo DAVENPORT e BOOTH , (1970)).

Comparamos os espectros de RPE medidos após a orientação (os cristais receberam uma dose relativamente grande de raios-X; porque ficaram expostos a 20 KV e 10 mA por cerca de 60 horas em média). Houve diferenças notáveis para as amostras número 1402 e 1404 com o surgimento de espectros dos íons Mn^{2+} originados do Mn^{3+} alojados nos sítios [a], isto é, nos octaedros do CGGG, que quando irradiados por raios-X, mesmo à temperatura ambiente, mudam a valência para Mn^{2+} . Estes espectros dos centros, instáveis ao tempo e a temperatura ambiente, criados após a irradiação serão analisados no capítulo V.

3.4 - Preparação das amostras.

As amostras foram cortadas em formas adequadas para cada tipo de medições (banda L, banda X e banda Q) utilizando uma máquina de cortar cristais do laboratório de vidros do Departamento de Física do IFQSC. Esta máquina possui uma base goniométrica e um disco de carborundum diamantado de espessura 0,16mm que gira a 2000 rpm, e é refrigerada com óleo vegetal para evitar o superaquecimento da amostra durante o corte. Após cortadas as amostras foram colocadas em solução sulfocrômica, lavadas com água destilada e em seguida submetidas a uma limpeza com acetona sendo, então, secadas.

As amostras foram cortadas como paralelepípedos de lados 1,5x2x5mm, para medições em banda L e banda X, para banda Q cortamos nas dimensões 1x1x5mm. Esses formatos dos cortes dos cristais são adequados para se encaixar em suportes construídos de tubo de quartzo, placa de rexolite e haste de cobre. O

suporte de cobre foi utilizado para colocar a amostra na cavidade de banda Q.

O tubo de quartzo com a amostra em uma de suas extremidades, foi encaixado num goniômetro Varian, para as medições em banda X. O suporte de rexolite foi adaptado à extremidade do tubo de quartzo para, então, ser colocado dentro do suporte do heli-tran previamente montado dentro da cavidade retangular de banda X para as medidas a baixas temperaturas até a temperatura ambiente.

As amostras preparadas para medidas em banda L foram montadas nas extremidades de tubos de quartzo.

Nas montagens das amostras usamos cola durepox 5 minutos. Uma das vantagens desta cola é não possuir sinal de RPE e por isso não houve superposição de sinais dos portas amostras sobre os sinais medidos dos cristais CGGG.

3.5 - Irradiação das amostras por raios-X.

Todas as amostras, usadas em nosso trabalho, tiveram algumas fatias irradiadas. A irradiação usada foi raios-X produzidos por um tubo de cobre da Philips, modelo W2164/10, operando com 20 KVolts de tensão de anodo e 20 mA de corrente de filamento. As amostras, de todos os cristais dados na Tabela VI, foram colocadas diretamente sobre a janela do tubo de cobre e o tempo de irradiação variou de 20 minutos a 2 horas de exposição ao feixe de raios-X, sem o uso de nenhum filtro.

3.6 - Ressonância Paramagnética de Elétrons - RPE.

3.6.1 - Banda-L.

Utilizamos a cavidade com ressoador "loop-gap" projetada e construída por SARTORI (1990). A frequência utilizada foi de 1,315 GHz. O dispositivo da cavidade de banda-L permitiu fazer variações angulares, girando o eletroímã e também fazer medições de RPE na temperatura do nitrogênio líquido, utilizando um dedo frio imerso num recipiente cheio de nitrogênio líquido.

3.6.2 - Banda-X.

As experiências em banda-X foram realizadas, em sua maior parte com um espectrômetro Varian, série "Line Century", modelo E - 109, operando em banda-X, frequência de modulação 100 KHz. A variação angular dos espectros foi obtida utilizando a cavidade retangular "multipurpose" E - 321 e um goniômetro Varian, montado no Laboratório de Biofísica do Departamento de Física e Ciências de Materiais do IFQSC, que opera no modo homodino. Quanto às medidas que dependeram da variação de temperatura de 300 a 4K utilizamos um espectrômetro banda-X (9 GHz), montado no Laboratório de Ressonância Magnética do mesmo departamento. Este espectrômetro utilizando uma cavidade cilíndrica, também da Varian modelo V-4535 e o klystron, Varian modelo V-58 opera nos modos homodino e superheterodino.

3.6.2.1 - Sistema de resfriamento da amostra

O sistema para resfriar a amostra no intervalo de 4,2 a 300 K, foi o criostato de fluxo contínuo, cujo esquema é mostrado na Figura 3.3, acoplado a linha de transferência de hélio, foi produzido por "APD Cryogenics Heli-Tran" e o controlador de temperatura é da "Scientific Instruments Inc" série 5500.

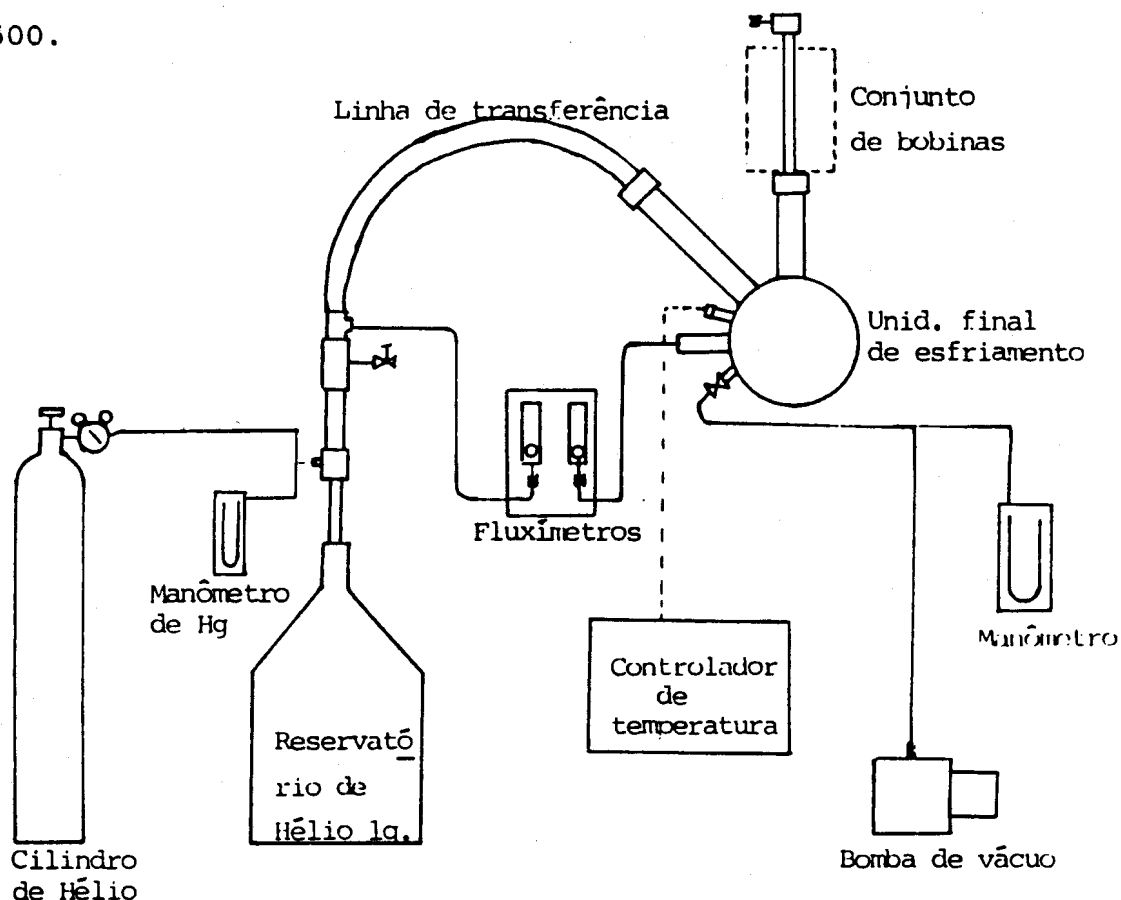


FIG. 3.3 - Sistema de transferência de hélio (Heli-tran).

O sistema (HELI-TRAN) é constituído de duas componentes principais mostradas na Figura 3.3, uma delas é uma linha flexível de transferência de hélio líquido que possui, em uma das extremidades, um adaptador para o reservatório de hélio líquido, e uma unidade de resfriamento que fica na outra

extremidade do sistema "cold end assembly" na qual está localizado o porta amostra.

Na linha de transferência, mostrada na Figura 3.4, temos duas blindagens térmicas. Uma é feita com uma parede evacuada e a outra é feita pelo fluxo de hélio paralelo ao fluxo de hélio líquido que vai para a unidade final de resfriamento. Esta blindagem feita com fluxo de hélio tem a finalidade de absorver radiações térmicas do ambiente e manter constante o fluxo de hélio na unidade final de resfriamento.

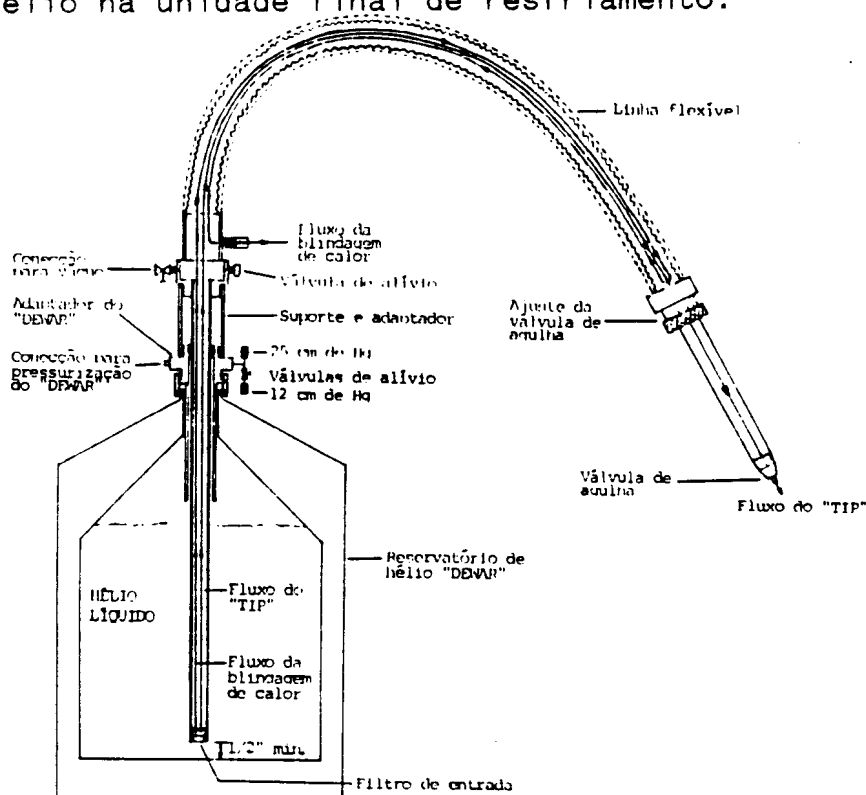


FIG. 3.4 - Linha de transferência com adaptador para o "dewar".

A linha de transferência possui nesta extremidade final uma válvula de agulha que serve para controlar o fluxo de hélio. Na outra extremidade há um filtro para evitar que o gelo ou outras impurezas, contidas no reservatório de hélio, obstruam a passagem do hélio na linha de transferência.

Na unidade final de resfriamento, Figura 3.5, há dois termopares e um aquecedor. Um dos termopares, que registra a temperatura T_1 , fica com a extremidade junto ao aquecedor mantido em vácuo, e não está em contato com o hélio. Este termopar é usado, em conjunto com o aquecedor, para controlar a temperatura e também para a leitura. O outro termopar, para registrar a temperatura T_2 , está localizado um pouco abaixo do porta amostra, na região onde há fluxo de hélio, ele é usado para a leitura da temperatura da amostra.

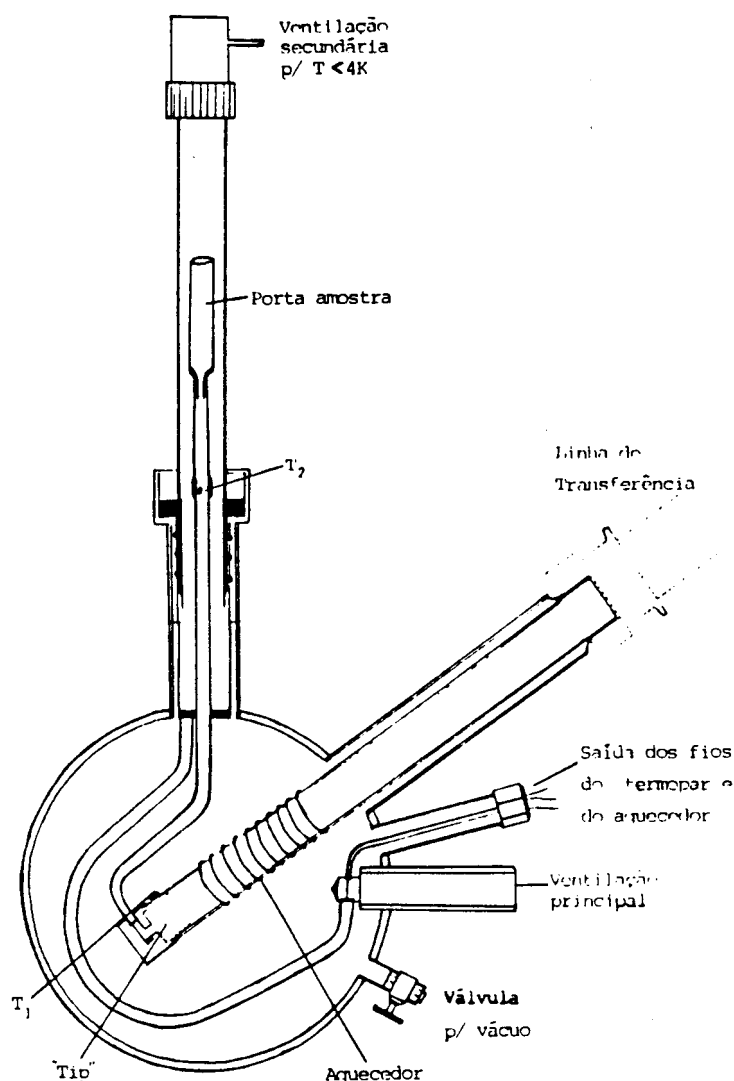


FIG. 3.5 - Unidade final de resfriamento do sistema heli-tran.

Este sistema foi desenhado para esfriar amostras de materiais paramagnéticos em um espectrômetro de RPE.

Este sistema de resfriamento não permite girar o eletroímã.

Para efetuar medidas com variação angular do campo magnético, construímos um goniômetro com um eixo de quartzo, em cuja extremidade colocamos uma base de rexolite, sobre a qual montamos o cristal em que fizemos a variação angular. Os ângulos foram controlados por um transferidor que permitiu medir com precisão de $0,5^\circ$.

Os cristais foram montados nos suportes e colocados nas cavidades ressonantes com o plano cristalográfico (110) na posição horizontal de tal modo a permitir obter entre as medidas de RPE, nas variações angulares realizadas, os três eixos do cristal [001], [110] e [111].

3.6.3 - Banda Q.

Para os experimentos na frequência de 34 GHz utilizamos o espectrômetro banda-Q Varian modelo "E-line Century", do Laboratório de Biofísica do Departamento de Física e Ciências de Materiais de IFQSC. Usamos o sistema de refrigeração Varian para medições na temperatura de nitrogênio líquido, utilizando um dedo frio entre a cavidade cilíndrica em banda-Q e uma garrafa térmica Varian cheia de nitrogênio líquido de tal forma que a temperatura medida por termopares na posição da amostra na cavidade ressonante é de 77K.

A calibração do campo magnético externo foi feita usando os marcadores de campo: DPPH ($g = 2,0036$) e o cromo (Cr^{3+}) em matriz sólida de MgO ($g = 1,9797$).

3.7 - Medida de Absorção Ótica

As medidas foram realizadas por KOURY(1991), usando um espectrofotômetro Cary-17 (300nm - 900nm), do grupo de Ótica do DFCM-IFQSC.

As amostras utilizadas foram as 1384 e 1402 antes de serem orientadas e cortadas para as medidas de RPE. Novas medidas de absorção ótica foram feitas na amostra 1402, após ser irradiada por raios X.

3.8 - Programas utilizados no trabalho

O principal programa que utilizamos foi o RESS2 adaptado do programa RESS1 a nós cedido, gentilmente, por J. F. SAMPAIO (1986) que o fez, inspirado no MAGNSPEC, desenvolvido por MACKEY e Col.,(1969). Os objetivos do programa são: Determinar as posições das linhas de RPE ou as autoenergias do Hamiltoniano de spin, a partir de um conjunto preestabelecido de parâmetros.

O programa RESS2 monta a matriz do Hamiltoniano de spin, e diagonaliza esta matriz para obter os autovetores e/ou autovalores.

Para executar o programa o usuário deverá saber como

estabelecer as unidades lógicas de comunicação com o computador e como entrar com os dados, como originalmente foi montado, ou usar a versão para microcomputadores pessoais (PCs) que foi adaptada por BERNARDI JR, L.J,(1991) na versão denominada RESS2 que utilizamos em nossos cálculos de linhas de ressonância e dos níveis de energia.

Utilizamos um programa de simulação da função $g_{\theta}(\theta)$ escrito por MELO, W.L.B.,(1990).

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

4.1 - Resultados obtidos com a Técnica de RPE

Apresentamos, neste capítulo, os espectros de RPE para os sinais dos íons:

a) Cr^{3+} , como impureza alojada nos sítios [a] octaédricos do "garnet" CGGG, obtidos nas frequências de 1,3 GHz, 10 GHz e 34 GHz;

b) Er^{3+} , como impureza nos sítios {c} dodecaédricos do "garnet" CGGG, medidos na frequência de 10 GHz;

c) Mn^{2+} , introduzido como impureza acidentalmente nos sítios [a] octaédricos do "garnet" CGGG, medidos na frequência de 10 GHz.

Os resultados obtidos a partir dos espectros de RPE foram usados para determinação dos parâmetros utilizando simulações com o programa RESS.

Gráficos dos níveis de energia para o íon Cr^{3+} , calculados numericamente, e juntamente com os autovetores associados, são apresentados em função dos campos magnéticos aplicados, para várias orientações do campo relativas aos eixos de simetria do CGGG.

A discussão mais detalhada é dedicada aos níveis de energia, aos autovetores e às probabilidades de transição para os ângulos 0° , $54,74^\circ$ e 90° , entre o campo magnético aplicado no

plano (110) e o eixo (001) do cristal, onde encontramos relações simples devido a simetria local do cristal.

Em geral, o perfil da Ressonância Paramagnética de Elétrons, de um íon dentro de uma matriz cristalina, pode ser descrito por um Hamiltoniano de spin que contenha um número relativamente pequeno de parâmetros.

Para os três íons estudados, os autovalores dos Hamiltonianos de spins correspondentes, descrevem as energias para cada um dos três íons paramagnéticos a partir de suas interações com o cristal hospedeiro juntamente com o envolvimento do campo magnético aplicado. Obedecendo as leis quânticas, o íon pode estar em um dos vários estados associados com os níveis de energia discretos. Transições entre tais estados podem ocorrer se a variação de energia, $\Delta E = h\nu$, é fornecida ou extraída do íon. Se ocorrerem transições, para os estados de mais altas energias, absorções resultantes serão observadas, tal como acontece normalmente num espectrômetro. Se houver transições para estados de mais baixas energias, ou seja, emissões estimuladas de energia serão observadas tais como as utilizadas para a amplificação de laser.

No caso dos íons de Cr^{3+} como impurezas no CGGG, temos os fatores de desdobramentos espectroscópicos g_{\parallel} e g_{\perp} em relação ao eixo de simetria dos sítios octaédricos [111] do cristal e, também, o parâmetro de campo cristalino D (desdobramento a campo magnético zero). As interações hiperfinas são observadas apenas nas amostras 1402 e 1404 com o campo magnético alinhado paralelamente ao eixo [111].

Durante este estudo trataremos especialmente das linhas finas do Cr^{3+} , porque o isótopo mais abundante, é o ^{52}Cr ,

(com $I = 0$) enquanto que o isótopo ^{53}Cr , (com $I = 3/2$) tem uma abundância pequena (9,5%) e produz apenas alargamentos de linhas que são desprezíveis já que nossos "garnets" possuem concentrações altas desta impureza, estas sim, influenciam grandemente as larguras de linha.

Para os íons Er^{3+} , alojados nos sítios dodecaédricos do CGGG, os parâmetros obtidos são os fatores g_x , g_y e g_z . Os fatores do desdobramento hiperfino, pelo motivo destes íons, também, se apresentarem em concentrações altas não puderam ser medidos por RPE.

Os íons Mn^{2+} aparecem devido as irradiações das amostras de CGGG 1402 e 1404, ver Tabela VI, com a captura de um elétron pelos íons Mn^{3+} nos sítios octaédricos. Observamos apenas os espectros de RPE da transição central $+\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$ devido o sinal ser de pouca intensidade.

4.2 - RESSONÂNCIA DE SPIN DO ÍON Cr^{3+}

Inicialmente apresentaremos as posições geométricas dos sítios octaédricos, na estrutura do CGGG, que alojam o íon Cr^{3+} objeto principal deste trabalho.

Para melhor analisar os espectros do íon Cr^{3+} alojado no sítio octaédrico com simetria C_{3i} e com eixo axial ao longo da direção [111], construímos a Figura 4.1. Nesta figura observamos a existência dos quatro sítios equivalentes na ausência de um campo magnético aplicado.

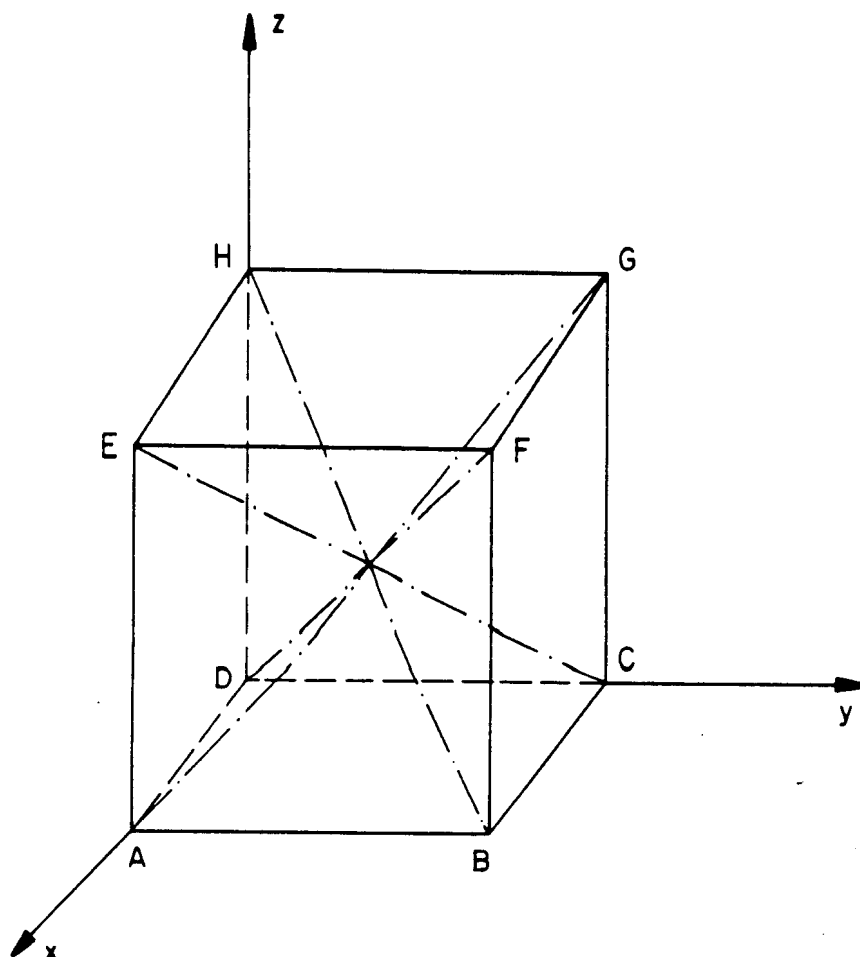


FIG.4.1 - Cella cúbica, destacando, as quatro diagonais principais.

Iremos identificar a simetria dos sítios octaédricos, seguindo as notações utilizadas pela grande maioria dos autores, até agora publicados, pelos símbolos z_1 , z_2 , z_3 e z_4 de acordo com a convenção:

Número do sítio	diagonal do cubo
z_1	DF
z_2	EC
z_3	HB
z_4	AG

Ao aplicarmos o campo magnético sobre a cela cúbica teremos para as direções das diagonais principais as seguintes situações:

- i) Campo apontando na direção do eixo $[100]$, isto é, paralelo ao eixo z .

Quando o campo magnético \vec{H} está na direção [100] todos os quatro sítios são equivalentes, todos fazem ângulo de $54,73^\circ$ em relação ao campo aplicado e no espectro de RPE aparecerá uma linha de ressonância como superposição de quatro linhas.

ii) Campo apontando na direção [110], paralelo à diagonal da face dada pela reta DB mostrada na Fig. 4.1.

Quando \vec{H} está alinhado à direção [110] os quatro sítios ficam repartidos em dois grupos:

Sítios: z_1 (DF) e z_3 (HB) com $\theta = 36,26^\circ$.

Sítios: z_2 (EC) e z_4 (AG) com $\theta = 90^\circ$.

iii) Campo apontado na direção [111], paralelo à diagonal principal DF.

Quando \vec{H} está paralelo à direção [111] os quatro sítios estão separados em dois grupos:

Sítio: z_1 (DF) com $\theta = 0^\circ$.

Sítios: z_2 (EC), z_3 (HB) e z_4 (AG) com $\theta = 70,52^\circ$.

A seguir faremos a descrição dos espectros do íon Cr^{3+} no sítio octaédrico axialmente distorcidos no CGGG.

4.2.1 - Banda L

Inicialmente fizemos as medidas de RPE utilizando a frequência de 1,315 GHz. Nesta frequência o espectro do Cr^{3+} em cada um dos quatro sítios consistiu de uma única linha anisotrópica e na Figura 4.2 apresentamos alguns dos espectros medidos para quatro ângulos envolvendo a simetria do cristal e o campo magnético H . Nesta banda $h\nu \ll 2D$, a única transição observada é a $+\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$.

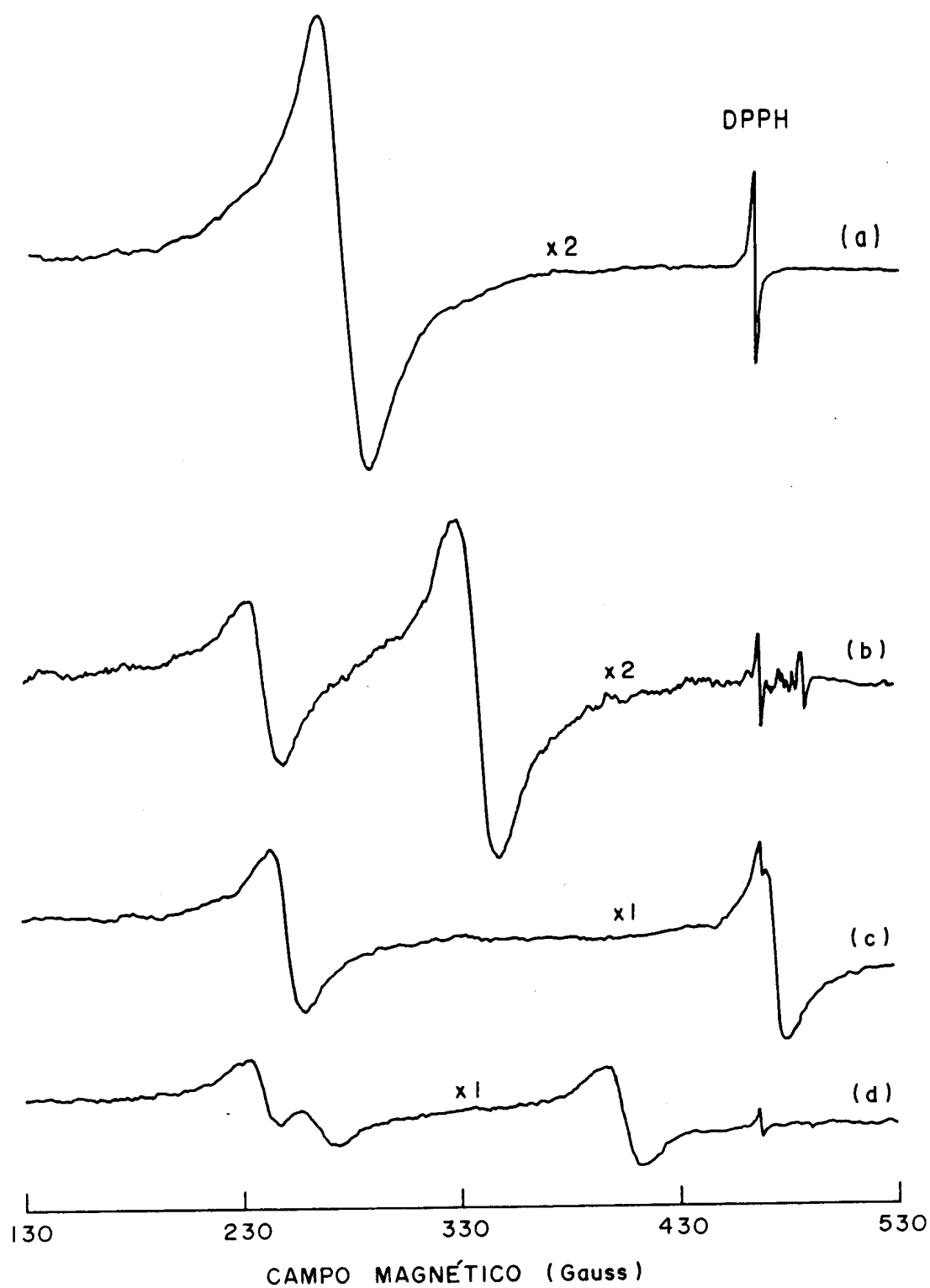


FIG. 4.2 - Espectros de RPE do Cr^{3+} no CGGG 1384 em banda-L, com o campo magnético H : (a) paralelo a $[001]$, (b) paralelo a $[110]$, (c) paralelo a $[111]$ e (d) perpendicular a $[111]$.

Na Figura 4.2 estão mostrados os espectros da amostra 1384 (ver Tabela VI), medidos à temperatura ambiente, destacando as três direções cristalográficas [001], [110] e [111] e a direção perpendicular a [111] onde fica evidente a anisotropia da largura de linha com a variação angular juntamente com a anisotropia do fator-g.

Na figura 4.2.a) temos o espectro, em banda L, do íon Cr^{3+} que é constituído por uma linha, porque há, para o campo magnético, paralelo ao eixo [001], a superposição de todas as linhas de ressonância em $\theta = 0^\circ$.

Nesta figura 4.2, mostramos que as linhas de ressonância são anisotrópicas.

Medimos o valor de $g_{\text{ef}}(\theta)$ (= g efetivo), desta linha em função de θ , onde θ é o ângulo entre o campo magnético \vec{H} e o eixo de simetria z_1 do cristal. Aplicando um campo magnético externo H , que foi girado no plano (110), e variando o ângulo θ entre H e um dos quatro eixos de simetria, nomeados de z_1 , z_2 , z_3 e z_4 medimos as linha de estrutura fina num intervalo de 180° de varredura onde obtemos os espectros de 5 em 5° .

A partir da variação angular com o campo magnético no plano (110) construímos o gráfico, Figura 4.3. Neste gráfico mostramos os 3 campos de ressonância que correspondem às quatro posições magneticamente não equivalentes, sendo dois coincidentes para qualquer θ . Os eixos de simetria dos sítios, denominados z_1 e z_2 , coincidem com o campo magnético \vec{H} em intervalos angulares de $70,52^\circ$ e $109,46^\circ$, respectivamente, de tal modo que a dependência angular da estrutura fina do espectro RPE desses centros têm valores extremos no ângulos $\theta_1 = 54,73^\circ$ e $\theta_2 = 144,73^\circ$ para z_1 e para z_2 $\theta_1 = 36,26^\circ$ e $\theta_2 = 144,73^\circ$.

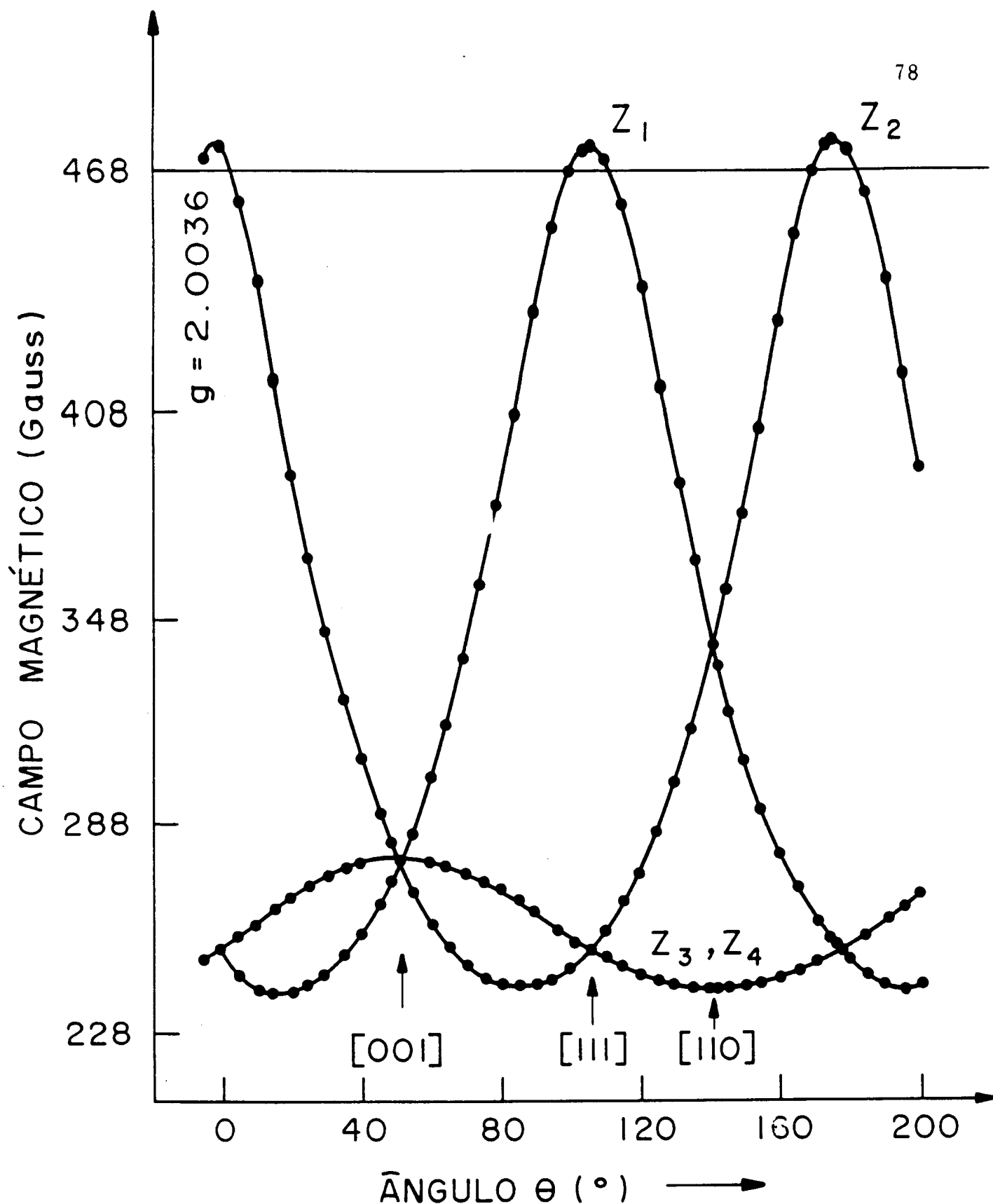


FIG. 4.3 - Dependência angular dos espectros de RPE do Cr^{3+} em sítios octaédricos na rede CGGG. Medidas feitas no plano (110) na frequência de 1315 MHz. Os pontos representam valores experimentais e as curvas contínuas valores calculados para a transição $-\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}$.

Esta figura destaca a variação angular, em banda L, dos espectros do íon Cr^{3+} no CGGG na condição em que $h\nu \ll 2D$.

Nas próximas figuras e nos cálculos dos parâmetros do Hamiltoniano de spin, em particular o g_{ef} em função do ângulo θ , ficou evidente, a importância desta variação angular em banda L, para o cálculo de g_{\parallel} e g_{\perp} .

Os valores extremos de g_{ef} medidos a 1.315 GHz, são $g_{ef}(0^\circ) = 1,973 \pm 0,002$ e $g_{ef}(90^\circ) = 3,933 \pm 0,004$.

O fato de que $g_{ef}(90^\circ) \approx 4$ sugere que a frequência, $\nu = 1,315$ GHz, tem valor muito menor do que o desdobramento dos níveis de energia a campo magnético zero. Sob a condição de que $h\nu$ é um valor muito menor do que D e partindo da solução da matriz do Hamiltoniano de spin (Eq.2.23), proposta por GEUSIC e Col., (1959) calculamos os parâmetros g_{\parallel} , g_{\perp} e D . A expressão para g_{ef} em função do ângulo θ , da transição do Cr^{3+} , ela é dada pela Eq. 2.23, onde substituindo $\theta = 0^\circ$ e $\theta = 90^\circ$ obtemos:

$$g_{ef}(0^\circ) = g_{\parallel},$$

$$g_{ef}(90^\circ) = 2g_{\perp} \left[1 - \frac{3}{4} \left(\frac{h\nu}{2D} \right)^2 \right]$$

Na figura 4.4 mostramos a dependência angular de $g_{ef}(\theta)$ em função do ângulo θ para os sinais de RPE do íon Cr^{3+} alojados no CGGG. Estes resultados foram simulados utilizando a Eq.2.23 e obtivemos boa concordância entre os valores calculados quando comparados aos valores medidos.

Este fato mostrou que o modelo utilizando teoria de perturbação em segunda ordem, proposto por GEUSIC e Col., 1959 e PILBROW, 1978, permite simular, os valores experimentais.

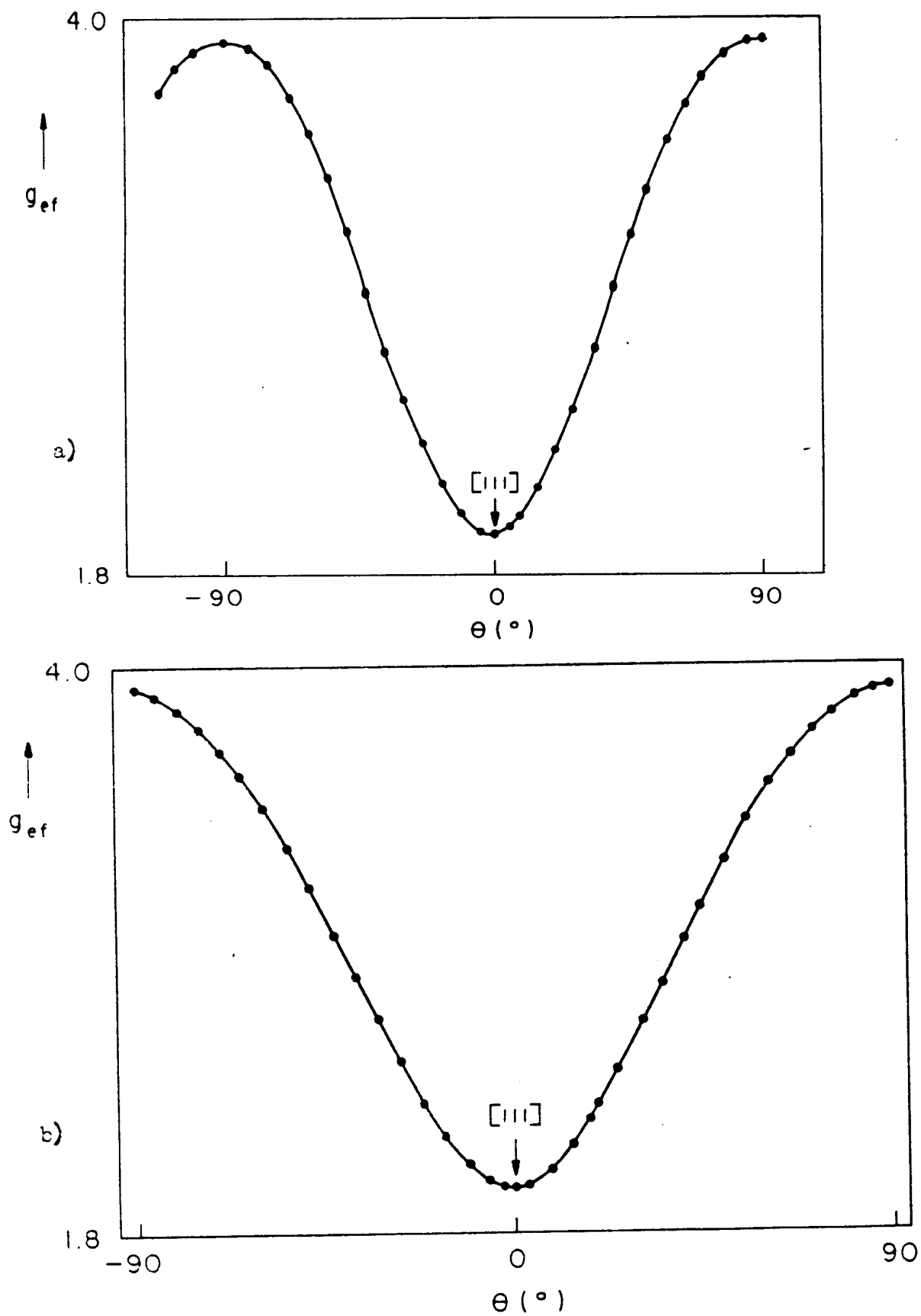


FIG. 4.4 - $g_{ef}(\theta)$ em banda-L. (a) amostra 1384 e (b) amostra 1391.

Utilizando a Eq. 2.23 encontramos os valores dos parâmetros g_{\parallel} , g_{\perp} , cujos valores estão na Tabela VII.

Com os espectros obtidos calculamos numericamente os parâmetros g_{\parallel} e g_{\perp} , ver Tabela VII, usando um programa para ajustar a função $g_{ef}(\theta)$. Construímos a Figura 4.4 onde mostramos os valores dos fatores-g axiais.

Os cálculos teóricos da dependência angular dos espectros de RPE foram realizados usando, também, o programa RESS, com o objetivo de comparar os resultados experimentais e na Figura 4.3 verificamos que houve bom acordo entre valores calculados e medidos das linhas de ressonância.

Fizemos, também, medidas em banda L nas amostras 1384 e 1391 na temperatura de 77K. A variação observada um ligeiro aumento nas intensidades das linhas, de ambos os cristais, da transição $\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$ dos espectros de ressonância, as larguras de linha não sofreram alteração relativa ao valor medido à temperatura ambiente.

4.2.2 - Banda X

Na Figura 4.5 temos alguns dos espectros de RPE, na frequência $\nu = 9,382$ GHz e à temperatura ambiente, dos íons Cr^{3+} obtidos variando o campo magnético H em relação ao eixo de simetria z_1 no plano (110) do CGGG 1384 (ver Tabela VI), onde mostramos a ressonância, linhas finas, dos sítios com z_1 para o campo magnético \vec{H} paralelo aos eixos $\{001\}$, $[110]$, $[111]$ e perpendicular a $[111]$, respectivamente. Fica bem caracterizado nestes espectros a anisotropia do fator-g, como das larguras de linha ΔH .

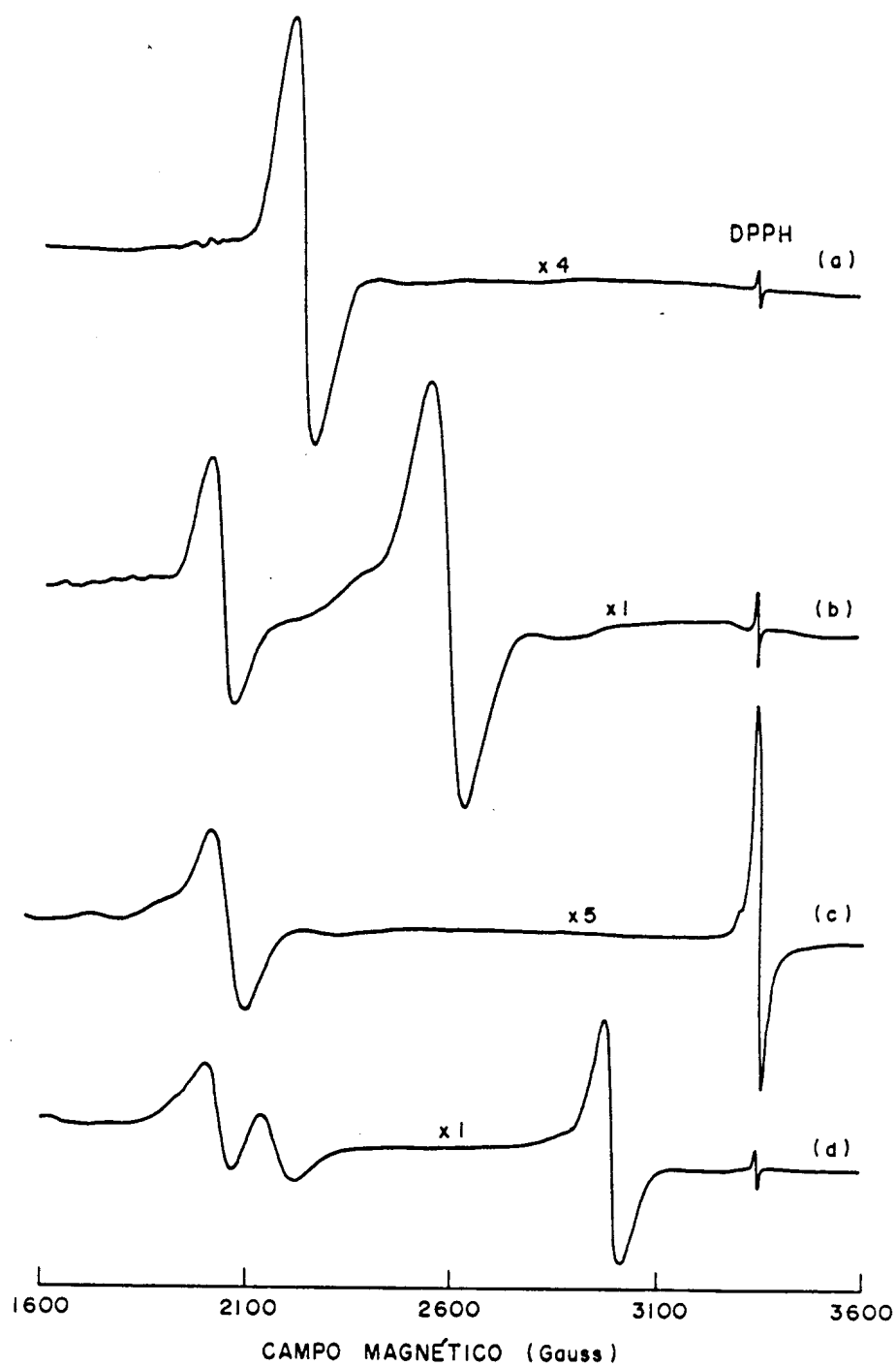


FIG.4.5 - Espectros de RPE em banda-X, para H: a) paralelo à [001], b) paralelo à [110], c) paralelo à [111] e d) perpendicular à [111].

Em banda X somente são observados os espectros das transições $+\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$ dos íons Cr^{3+} .

Entre as 3 amostras que medimos em banda X, uma delas, amostra 1402 (0,1% de Cr^{3+}), mostrou 4 linhas, com a estrutura hiperfina bem resolvidas. Estas 4 linhas hiperfina são observadas apenas para H paralelo ao eixo [111], posição que corresponde a um mínimo na largura de linha fina do íon Cr^{3+} no CGGG. Para ângulos diferentes deste, a linha central alarga e não podemos mais observar as linhas hiperfinas. Na figura 4.6, mostramos o espectro das linha hiperfinas juntamente com a transição central e o parâmetro hiperfino, $A_{\parallel} = 18,02 \pm 0,01$ Gauss.

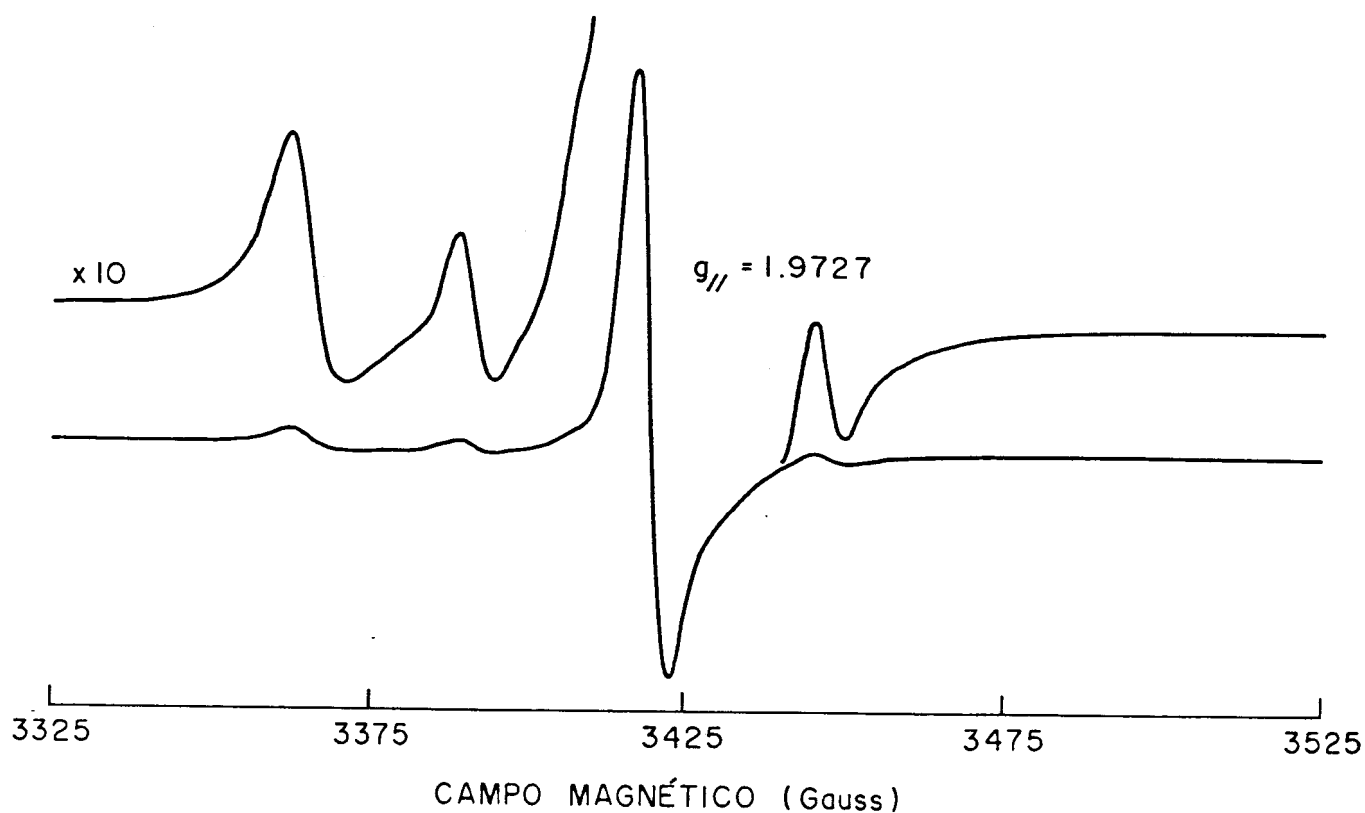


FIG.4.6 - Espectro de RPE do íon Cr^{3+} para H \parallel [111] na amostra 1402.

As transições hiperfinas foram observadas tanto para o sítio com eixo de simetria z_1 como para o sítio com eixo z_2 na condição em que o campo magnético $H \parallel [111]$.

Para fazer, numericamente, os cálculos do fator g_{\perp} e o cálculo do parâmetro de campo cristalino D , utilizamos a expressão dada em (Eq.2.23). Construimos, a partir dos dados medidos e dos calculados, a figura 4.7 onde mostramos as linhas de estrutura fina do íon Cr^{3+} .

A função $g_{ef}(\theta)$ versus ângulo θ , para a rotação do campo magnético H no plano (110) em relação ao eixo de simetria [111] para a linha de ressonância teórica e juntamente com os pontos experimentais do Cr^{3+} na amostra 1384, está desenhada no gráfico mostrado na Figura 4.8.

O fato do parâmetro de campo cristalino (ver Tabela VII) ser da ordem de $D = 15,82\text{GHz}$ e sendo os valores de $h\nu$ em banda X e L respectivamente $9,358\text{GHz}$ e $1,515\text{GHz}$, a contribuição para o 2º termo entre colchetes da Eq. 2.23 dará respectivamente para $(h\nu/2D)$ os valores $0,0738$ e $0,0014$.

Isto faz com que em banda L a contribuição deste termo na correção de g_{ef} ocorra na quarta casa decimal, enquanto que para banda X a correção aparece na 2ª casa do valor de g_{ef} .

As medidas em banda L permitem portanto, fazer um ajuste no valor de g_{ef} e obter os valores de g_{\parallel} , g_{\perp} desprezando a contribuição do parâmetro de campo cristalino D .

Na Figura 4.9 apresentamos a variação angular de $g_{ef}(\theta)$ em função do ângulo de rotação, θ , nas bandas L e X onde podemos verificar o efeito do campo cristalino sobre os valores de g_{ef} para as duas frequências com ajustes feitos por mínimos quadrados, MELO, W.L.B., (1990).

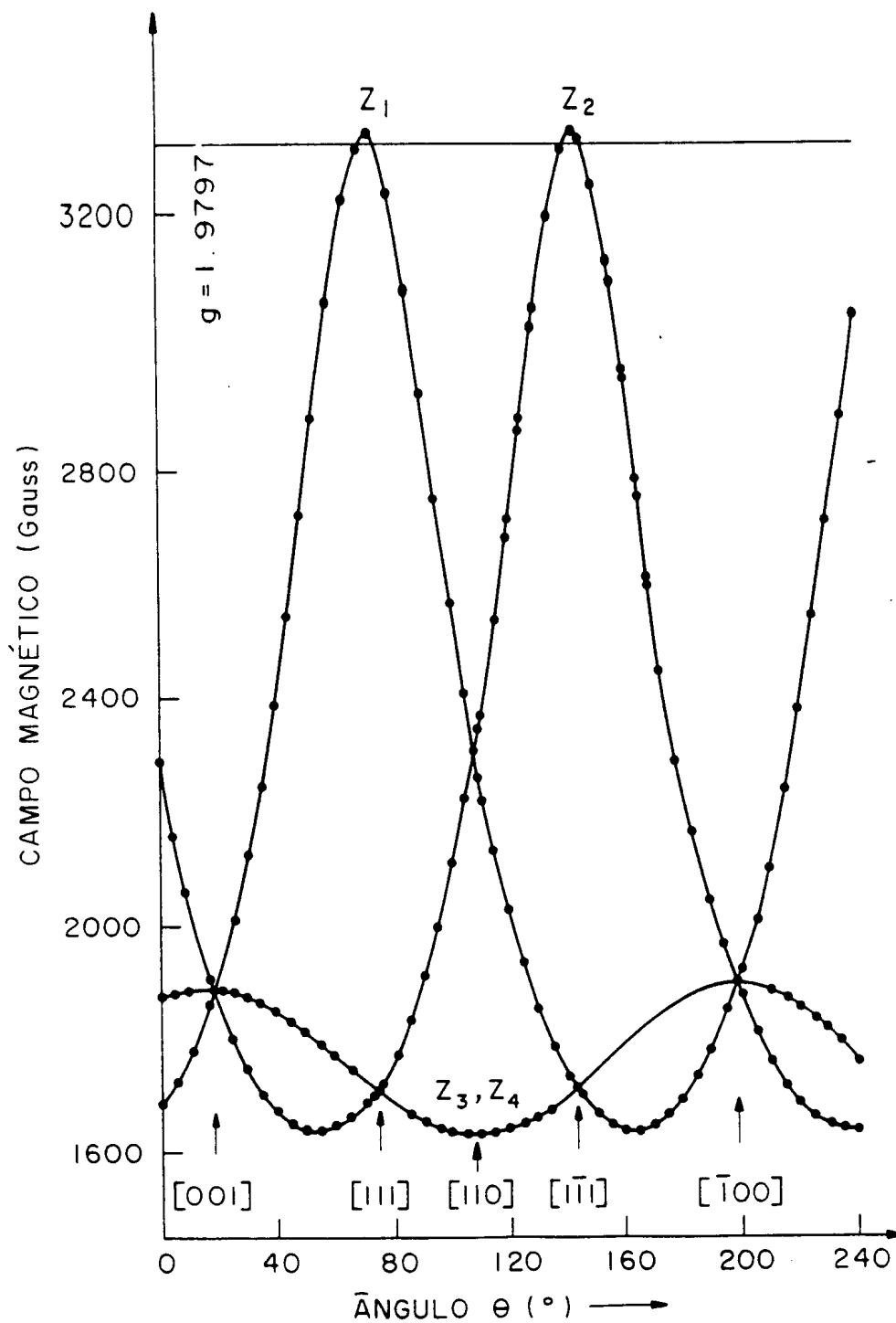


FIG. 4.7 - Campo de ressonância H versus ângulo θ , no plano (110) do CGGG para o íon Cr^{3+} na amostra 1384. Os círculos representam pontos experimentais e as curvas contínuas os valores teóricos calculados pelo programa RESS2.

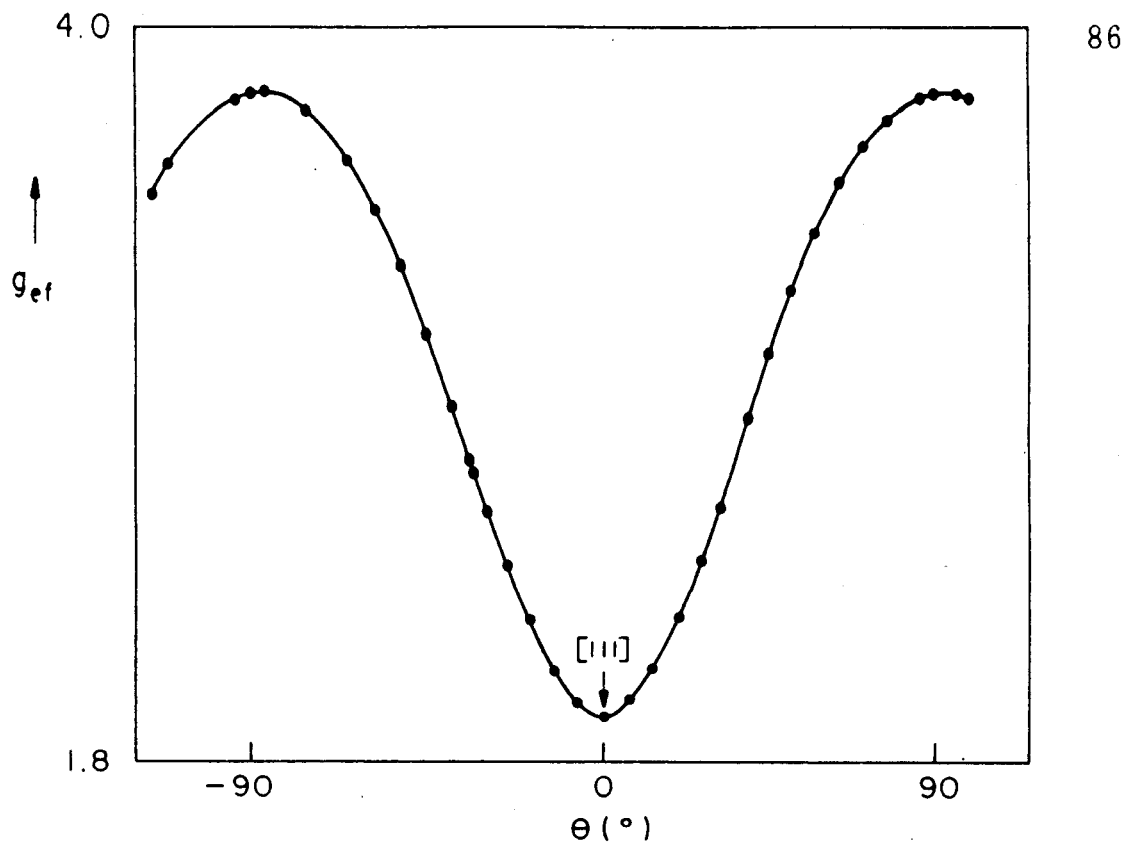


FIG. 4.8 - $g_{ef}(\theta)$ para o Cr^{3+} no CGGG, amostra 1384. em banda-X. Os pontos são valores experimentais e a linha contínua o valor calculado teoricamente.

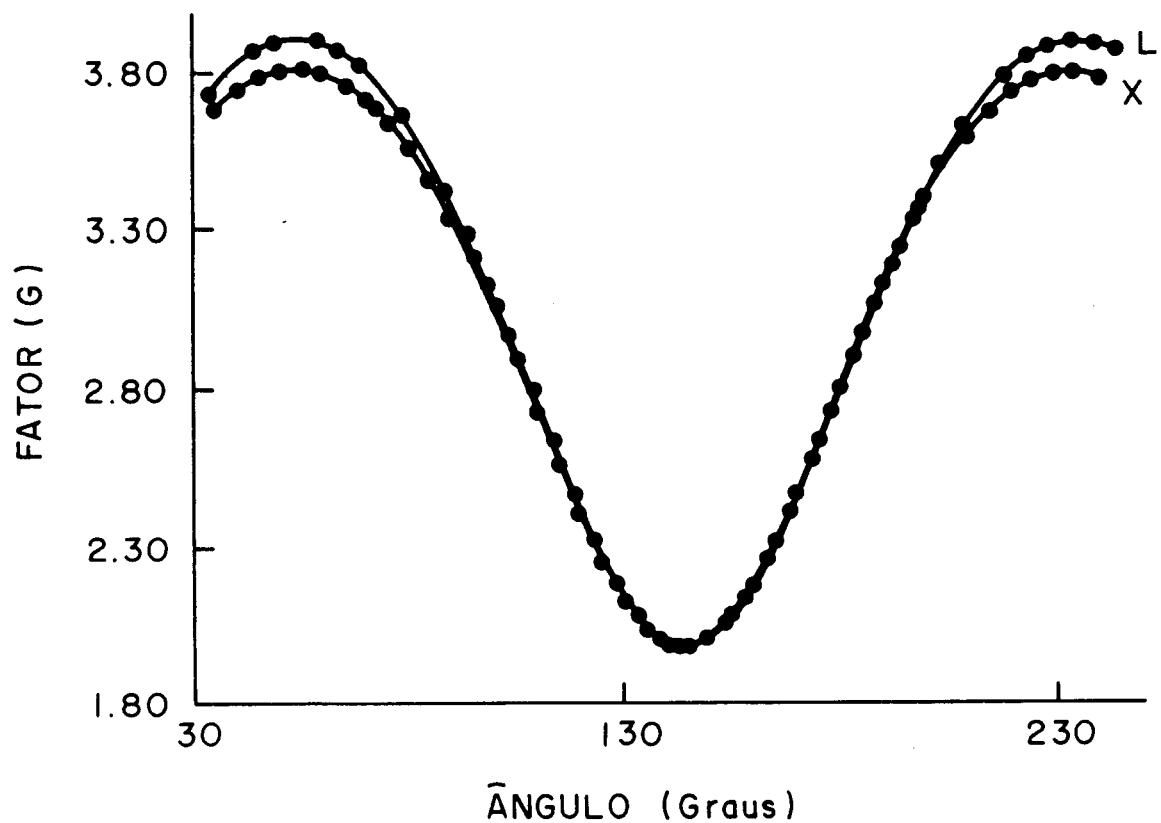


FIG 4.9 - Variação angular de g_{ef} em banda X e L. Amostra 1384.

Notamos, em especial, a compressão do máximo da curva (Eq. 2.23) para $H \perp [111]$, medida em banda X quando D já não é muito menor do que $g\beta H$, como é o caso das medidas em banda X. Com os valores de g_{\parallel} e g_{\perp} extraídos das medidas em banda L e das medidas em banda X, é possível obter por ajuste de $g_{ef}(\theta)$ o valor de D. Os parâmetros g_{\parallel} , g_{\perp} e D, juntamente com os dados obtidos em banda L, estão dados na Tabela VII. Fizemos as mesmas medições para as amostras 1402 e 1391 em banda L e banda X e os resultados para os parâmetros g_{\parallel} e g_{\perp} não apresentaram variações em relação aos da amostra 1384 mostrados na Tabela VII. Os parâmetros de campo cristalino D, das três amostras, serão discutidos em detalhe, no capítulo V.

TABELA VII-Parâmetros de RPE para CGGG 1384

Parâmetros do Hamiltoniano de spin do Cr^{3+} no CGGG			
g_{\parallel}	g_{\perp}	D (GHz)	Frequência-GHz
1,96 \pm 0,02	1,962 \pm 0,03	—	1,315
1,9662 \pm 0,0003	1,9617 \pm 0,0008	15,82 \pm 0,2	9,382

4.2.3- Largura de linha do íon Cr^{3+}

Além do estudo dos $g_{ef}(\theta)$ fizemos, também, a análise das larguras de linha na frequência de banda L e com os valores medidos construímos a figura 4.10, ΔH em dependência com o ângulo de giro, θ , nesta figura colocamos as larguras de linhas das amostras 1384 e 1391. A amostra 1391 possui concentração maior de íons de Cr^{3+} (concentração $>1\%$ de átomos); de tal forma que podemos comparar, ao mesmo tempo, a anisotropia das larguras de linhas e o efeito das concentrações dos íons Cr^{3+} .

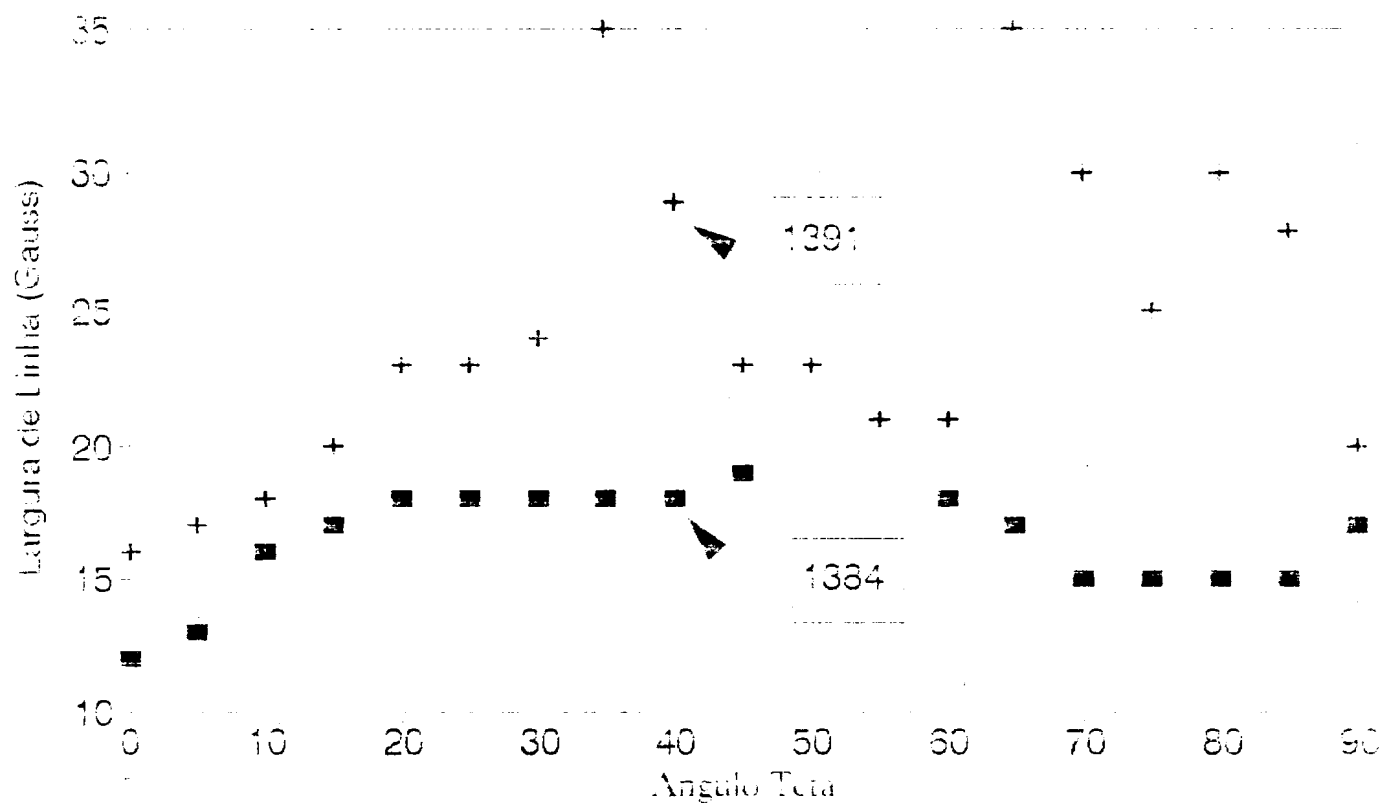


FIG. 4.10 - Largura de linha do Cr^{3+} no CGGG, em banda L. Medidas obtidas nas amostras 1384 e 1391 (ver Tabela I), à temperatura ambiente.

Realizamos medidas das larguras de linhas do íon Cr^{3+} , em banda X (9,382 GHz) e obtivemos, para os três cristais, os gráficos dados na Figura 4.11. Nesta figura mostramos as larguras de linha versus θ , para \vec{H} , no plano (110).

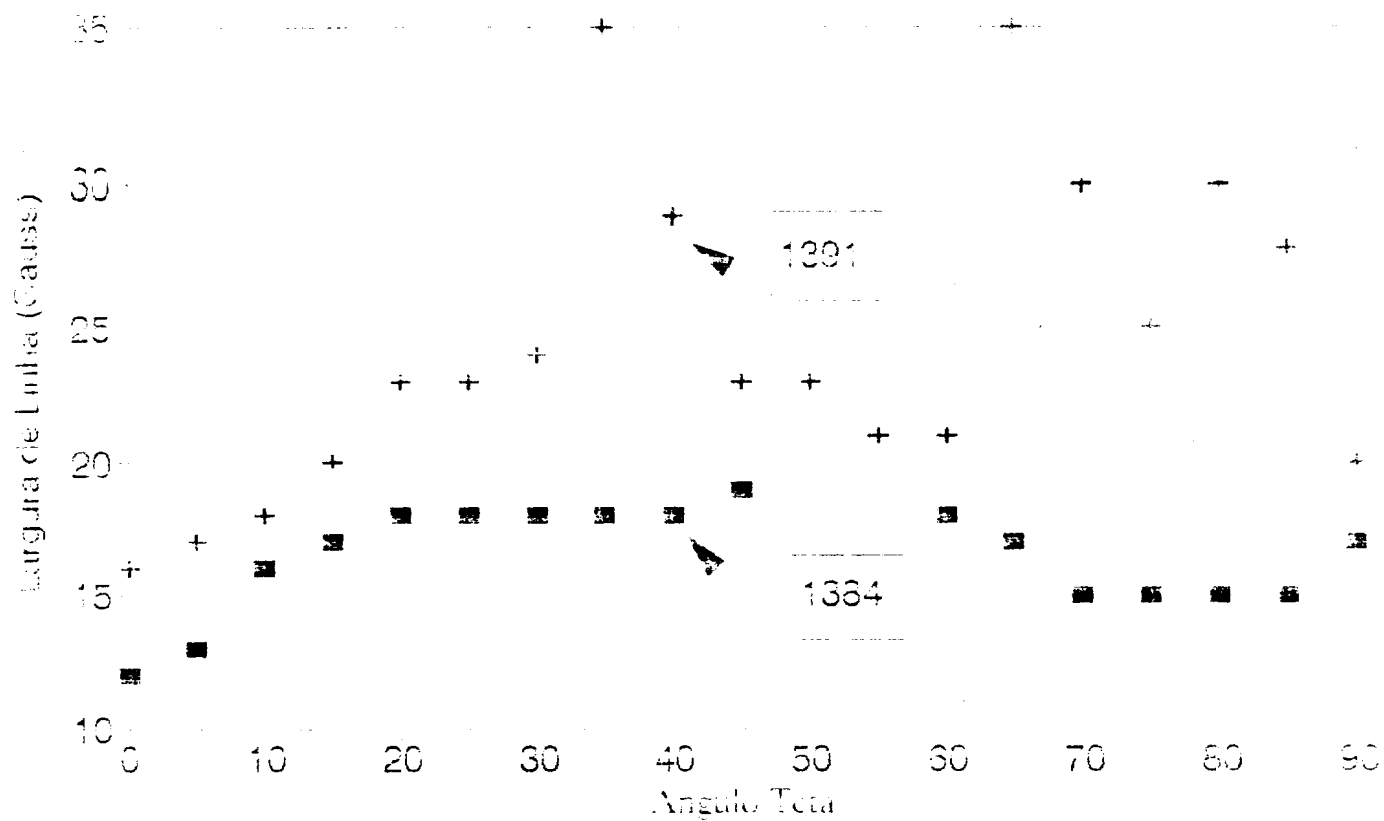


FIG. 4.10 - Largura de linha do Cr^{3+} no CGGG, em banda L. Medidas obtidas nas amostras 1384 e 1391 (ver Tabela I), à temperatura ambiente.

Realizamos medidas das larguras de linhas do íon Cr^{3+} , em banda X (9,382 GHz) e obtivemos, para os três cristais, os gráficos dados na Figura 4.11. Nesta figura mostramos as larguras de linha versus θ , para \vec{H} , no plano (110).

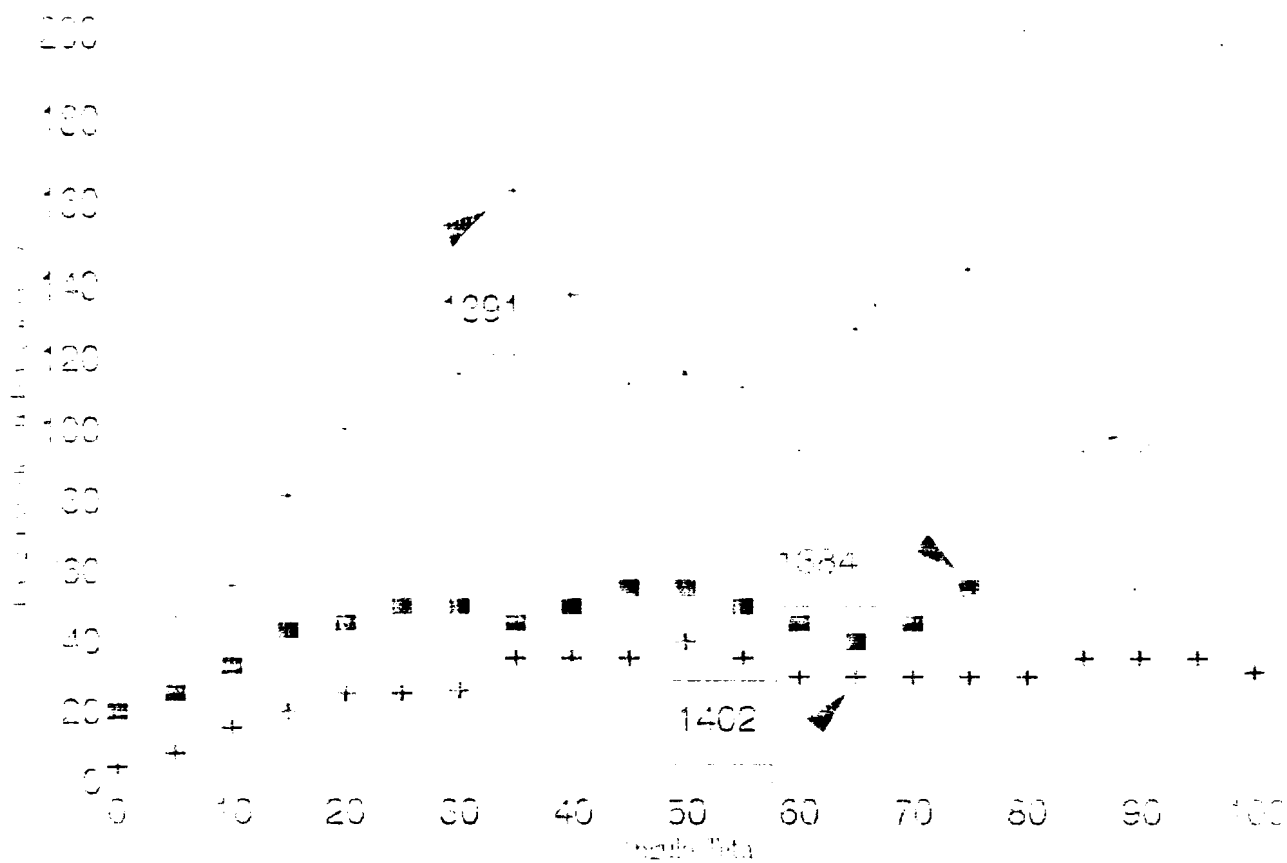


FIG.4.11 - Largura de linha em banda-X em função do ângulo θ , (0° até 100°). Medidas à temperatura ambiente. (amostras 1384, 1391 e 1402)

4.2.4 - Largura de linha do Cr^{3+} em função da temperatura.

O comportamento da largura de linha do Cr^{3+} foi estudado como função da temperatura entre 4,2 K à 300 K, na frequência de (9 284 MHz).

Somente a transição para um dos sítios foi analisada em todo o intervalo de medições, para o íon Cr^{3+} . O campo foi aplicado paralelo a direção (111). Não foi detetada nenhuma variação no valor do fator g paralelo em todo o intervalo de temperatura.

A largura de linha da amostra 1384 foi a única que mostrou uma variação substancial, com um aumento abrupto para temperatura abaixo de 40 K. Um comportamento semelhante foi observado, por outros autores, como BARAN E Col., (1981), GUPTA e Col., (1972) e BHAGAT & SAYADIAN (1986). O comportamento do alargamento de linha do Cr^{3+} , no CGGG que também está com impurezas de Er^{3+} , segue uma lei do tipo $\alpha + \frac{\gamma}{|T - T_N|^p}$.

Na figura 4.12, mostramos, para a amostra 1384, a largura de linha em função da temperatura.

As amostras 1402 e 1391 não apresentaram variações com o mesmo comportamento crítico, como mostrado nos gráficos da Figura 4.13, isto para o mesmo intervalo de temperatura que o da amostra 1384.

Estas duas últimas amostras 1402 e 1391, também, não apresentaram o espectro de RPE do íon Er^{3+} .

Na amostra 1391, em todas as medidas realizadas no intervalos de temperatura de 4,2K a 300 K, não observamos os sinais de RPE do Er^{3+} ao contrário do que afirmava nos dados da amostra recebida. Podemos, assim assegurar que o cristal 1391, por nós estudado, não tinha suficiente quantidade de Er^{3+} para ser observado por RPE, mas apresentou uma concentração de cromo superior a 1% de átomos de Cr^{3+} dada na Tabela VI.

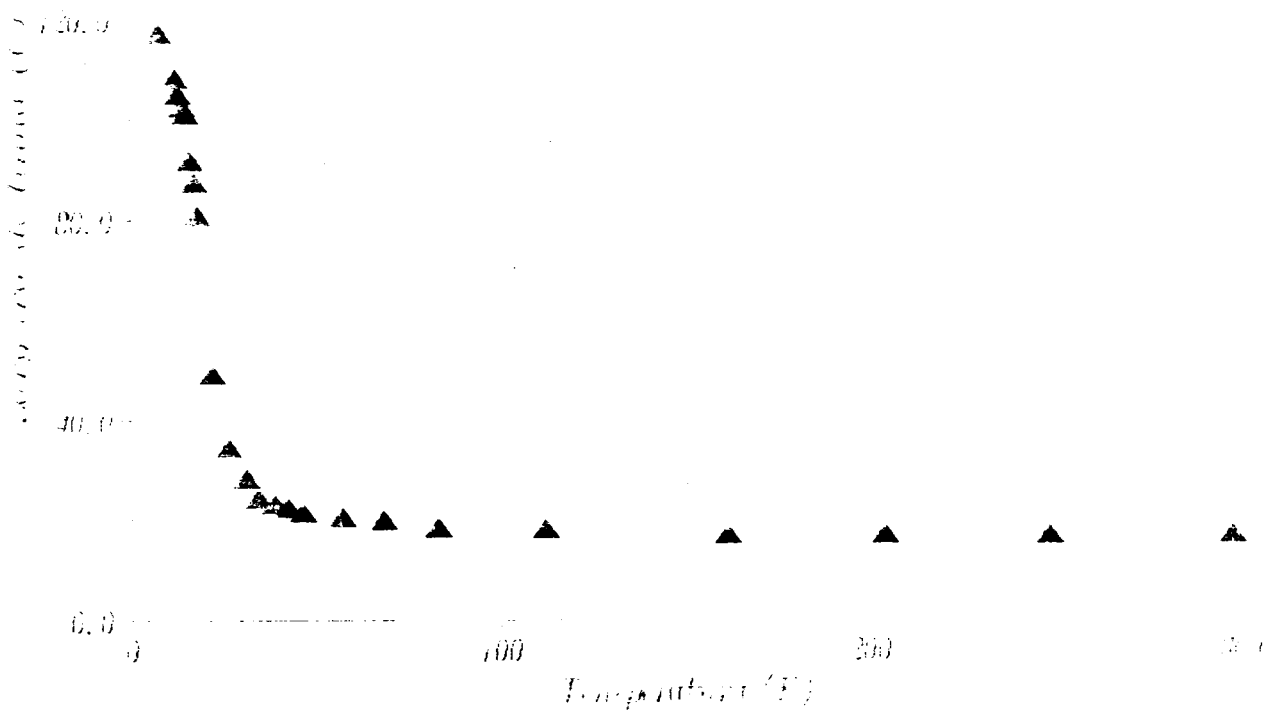


FIGURA 4.12 - Variação da largura de linha do íon Cr^{3+} no CGGG dopado com Er^{3+} e Cr^{3+} , em função da temperatura.

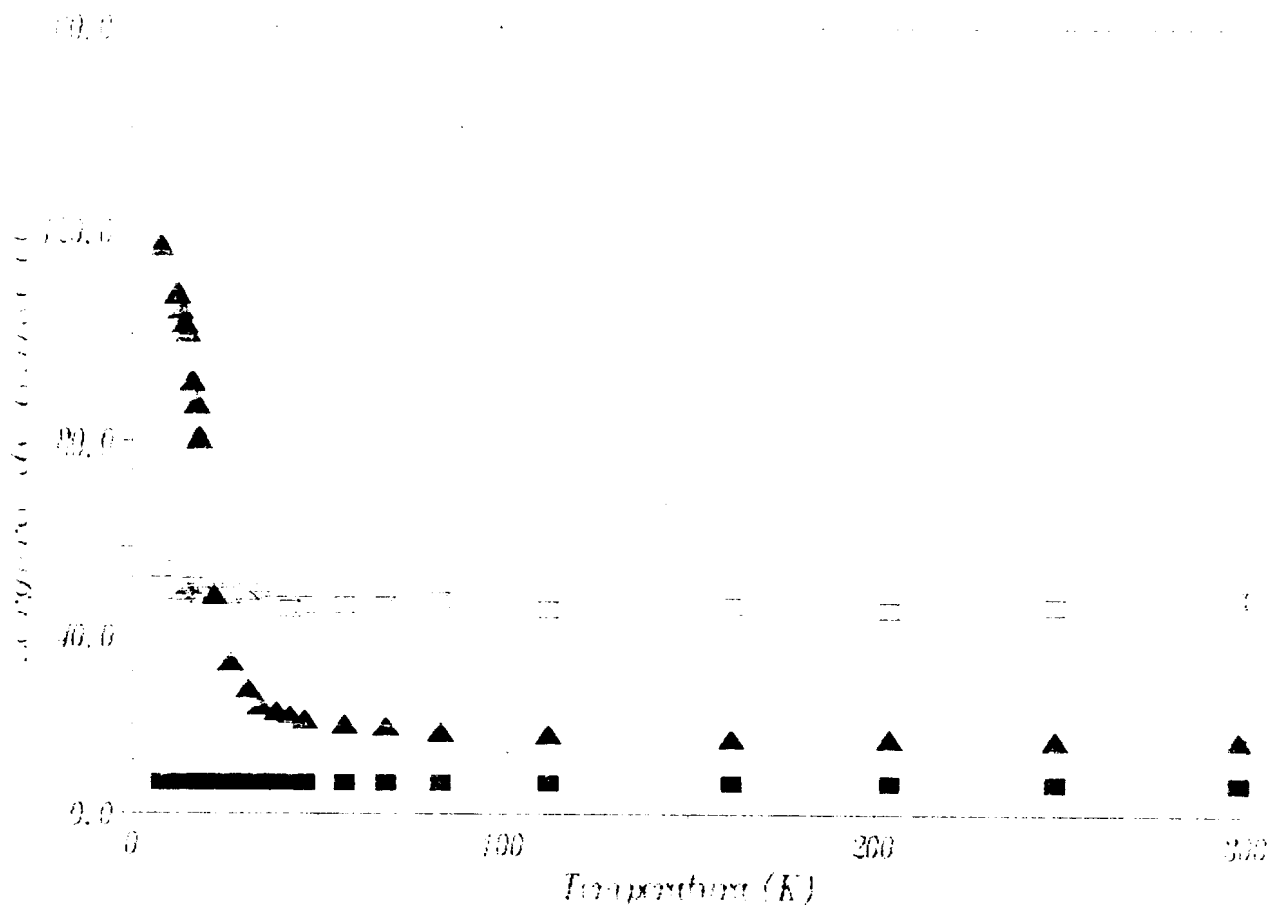


FIG.4.13- Largura de linha em função da temperatura do íon Cr^{3+} no CGGG (amostras 1384, 1391 e 1402). Triângulo (amostra 1384), Ampulheta (amostra 1391) e Quadrado (amostra 1402).

4.2.5 - Medidas do Cr^{3+} em Banda Q.

Em banda Q fizemos medidas detalhadas dos espectros para os três cristais, 1384, 1391 e 1402, orientados, tanto à temperatura ambiente como na temperatura de 77K.

Devido à complexidade, à quantidade de linhas de ressonância de RPE observadas, iremos relatar detalhadamente os espectros medidos bem como as larguras de linhas de algumas das várias transições observadas em nossos experimentos em banda Q.

Em primeiro lugar mostramos alguns espectros do íon Cr^{3+} , em algumas das transições observadas com o campo magnético

orientado paralelo aos eixo [100], [110] e [111]. Na figura 4.14 temos uma amostra dos espectros onde se vê claramente a anisotropia das linhas de ressonância quando fazemos uma variação angular de \vec{H} no plano (110) do cristal CGGG. Para alguns ângulos, não observamos as linhas de ressonância de transições $(+\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2})$ devido às separações entre este níveis de energia ser diferente do valor de $h\nu$ da microondas.

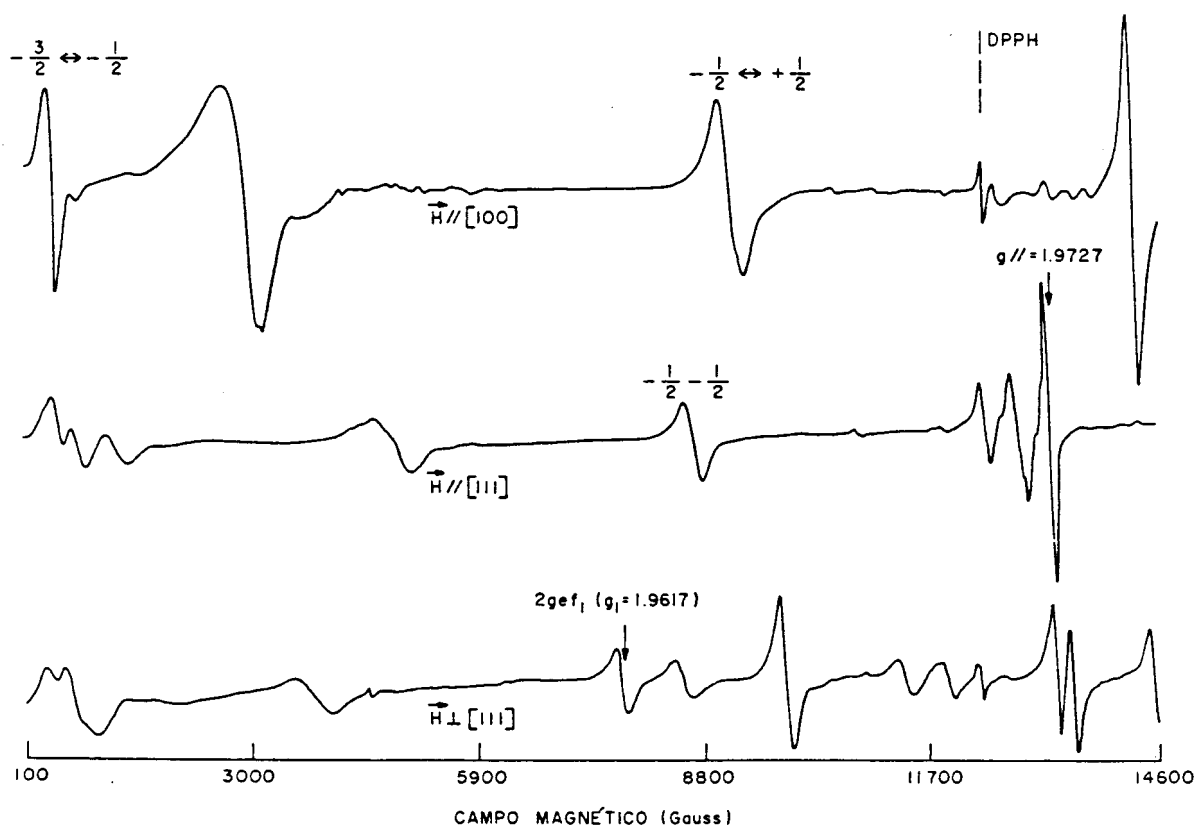
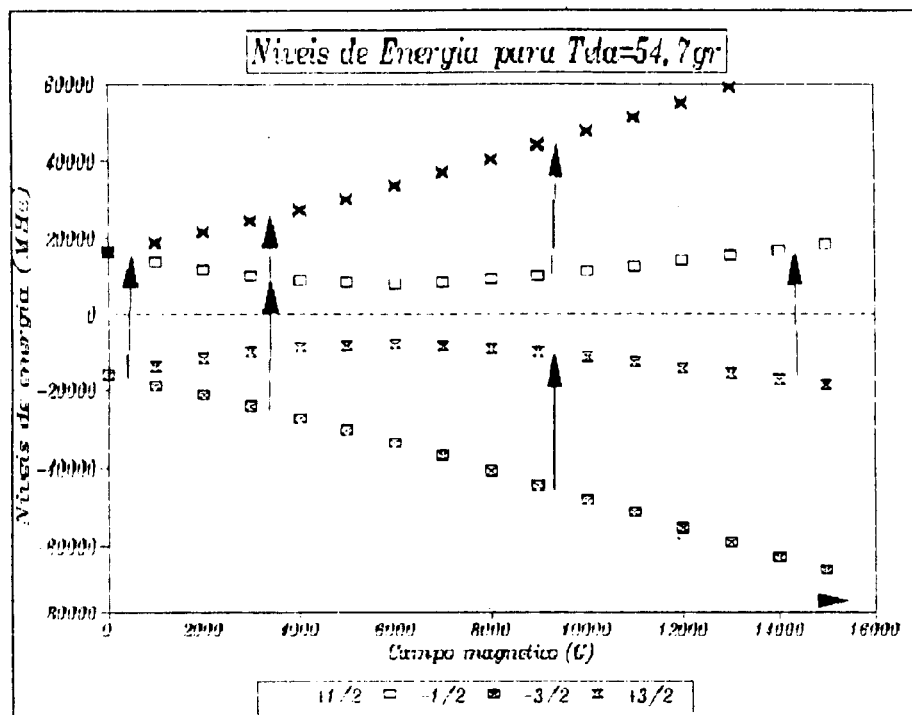


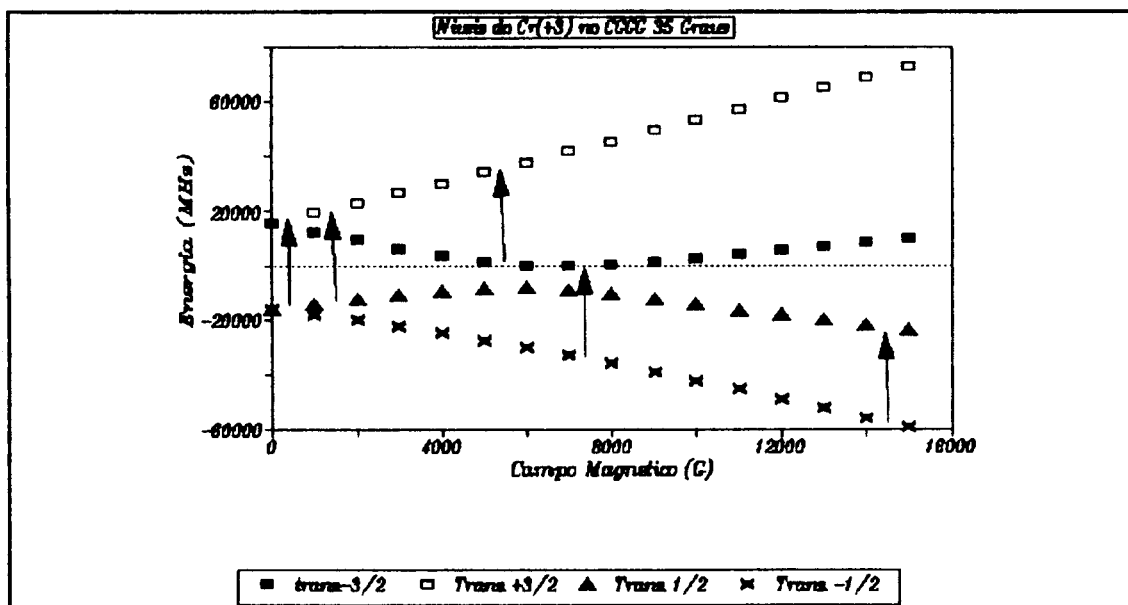
FIG.4.14 - Espectros dos íons Cr^{3+} no CGGG banda-Q para \vec{H} paralelos as direções [001], [110] e [111], amostra 1384, à temperatura ambiente.

Utilizando o programa RESS2 e os parâmetros calculados, construímos gráfico com os níveis de energia em função do campo magnético, na Figura 4.15. para quatro direções angulares de H em relação ao eixo de simetria, respectivamente [100], [110], [111] e perpendicular a [111].



a) H || [100]

[110], [111] e perpendicular a [111].



b) H || [110]

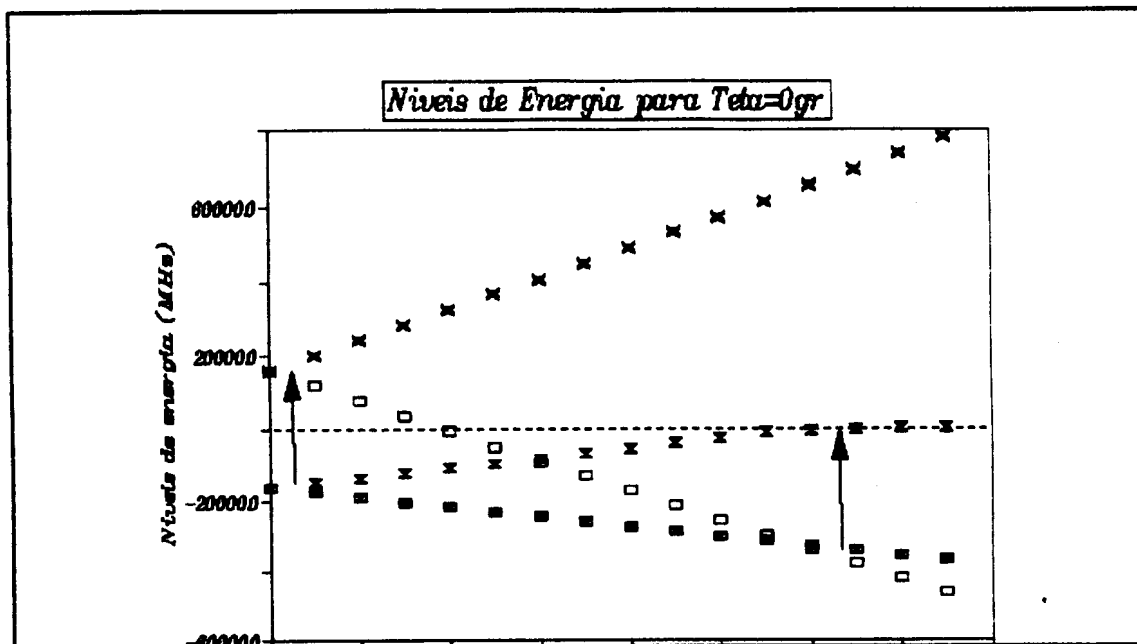
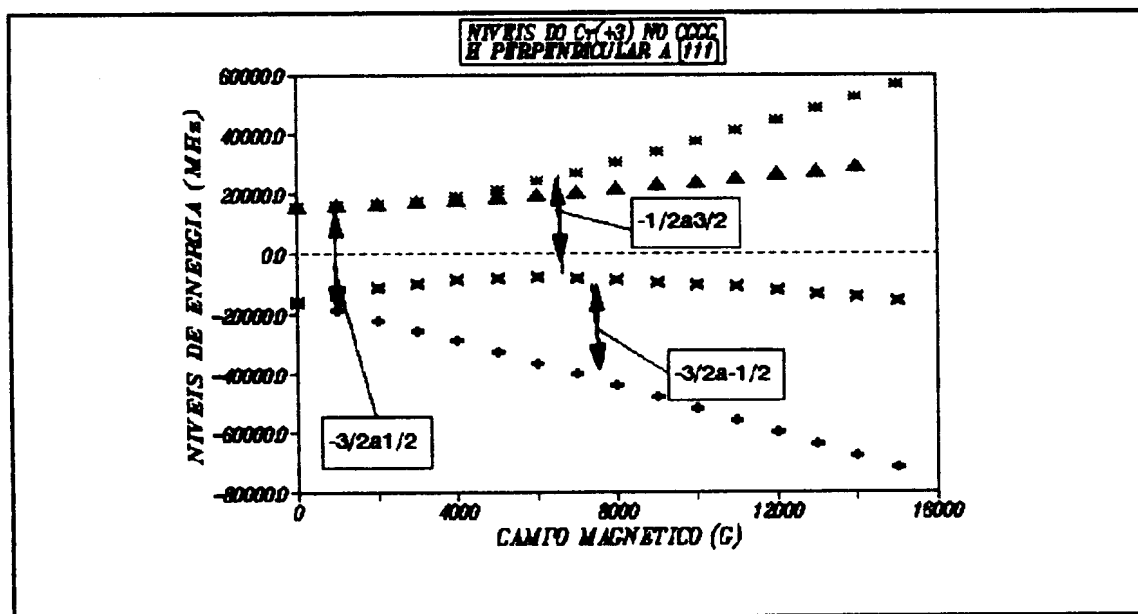
c) $H \parallel [111]$ d) $H \perp [111]$

FIG.4.15- Níveis de energia do Cr^{3+} num campo magnético Garnet CGGG. Para o campo magnético alinhado às direções: a) $[100]$, b) $[110]$, c) $[111]$ e d) perpendicular a $[111]$.

Na figura 4.16 apresentamos as posições de todas as linhas de ressonância da variando o campo magnético H versus ângulo de rotação θ para o íon Cr^{3+} no CGGG, na amostra 1384. Esta figura foi construída com dados experimentais obtidos em banda Q, utilizando a seguinte seqüência de passos que apresentaremos a seguir:

a) Fizemos a variação angular de 5 em 5° num intervalo de 180°, girando o eletroímã, observamos sempre a orientação do cristal de tal modo que a 180° o espectro fosse idêntico ao medido a 0°.

b) A varredura foi de 100G a 8100G e de 6600G a 14600G, de tal forma que houve uma superposição entre as duas varreduras. Este procedimento foi utilizado em todas as medidas realizadas, em banda Q, com o propósito de que as linhas de ressonância pudessem ter, como referencial, o marcador de campo magnético $\text{Cr}^{3+}:\text{MgO}$ com $g = 1,9797$. Este procedimento permitiu a correção dos campos de ressonância e a construção dos gráficos dados na figura 4.16.

c) A identificação das linhas de transição foram realizadas com a colocação dos pontos experimentais no gráfico de H em função de θ e, em seguida, fizemos a sobreposição de um molde com as linhas de ressonância obtidas teoricamente, para um dos sítios do Cr^{3+} . Escolhemos para estes ajustes o sítio z_1 , utilizando os cálculos do RESS2 nesta construção deste molde, onde utilizamos os fatores g_1 e g_1 medidos nas bandas L e X estabelecidos como valores constantes e o fator de campo cristalino, D , calculado a partir dos experimentos em banda X, utilizado numa primeira simulação, não reproduziu as linhas da estrutura fina medidas em banda Q. fizemos, por tentativa,

simulações variando os valores de D , de 0,10 em 0,10GHz, a partir de $D = 16,90\text{GHz}$ até obtermos o valor de D que simulasse as estruturas finas do Cr^{3+} no CGGG para todas as transições (três permitidas e três proibidas) e para todos os ângulos medidos. Para a amostra 1384 encontramos o valor de $D = 15,84 \pm 0,02\text{GHz}$ e os parâmetros de campo cristlino das amostras 1391 e 1402 estão dados na Tabela VIII

TABELA VIII - Valores dos parâmetros g_{\parallel} , g_{\perp} e D , para o Cr^{3+} .

Amostras	1402	1384	1391
g_{\parallel}	$1,9727 \pm 0,0001$	$1,9662 \pm 0,0003$	$1,9727 \pm 0,0001$
g_{\perp}	$1,9617 \pm 0,0001$	$1,9617 \pm 0,0001$	$1,9617 \pm 0,0001$
$D(\text{GHz})$	$16,20 \pm 0,02$	$15,84 \pm 0,02$	$16,30 \pm 0,02$

Fizemos, também, para as amostras 1391 e 1402, medidas de ressonância de RPE, com varreduras para intervalos menores de campo magnético, com valores de 200 a 4200G, 4000 a 8000G, 7200G a 11200G e de 10600 a 14600G. A finalidade destas medidas, em varreduras de 4000G, foi melhorar a precisão das medidas de RPE e foi, também, uma tentativa em separar, um pouco mais, as linhas de ressonância, que em alguns dos ângulos entre o campo e o eixo de simetria z_i se misturavam devido as superposições múltiplas.

Os espectros do Cr^{3+} são muito intensos em algumas direções do campo magnético, e em outra direções diminuem as intensidades, juntamente com as larguras de linhas que também diminuem, por isto podemos afirmar que eles têm comportamento bastante anômalos. Os sinais de RPE perdem intensidade e também

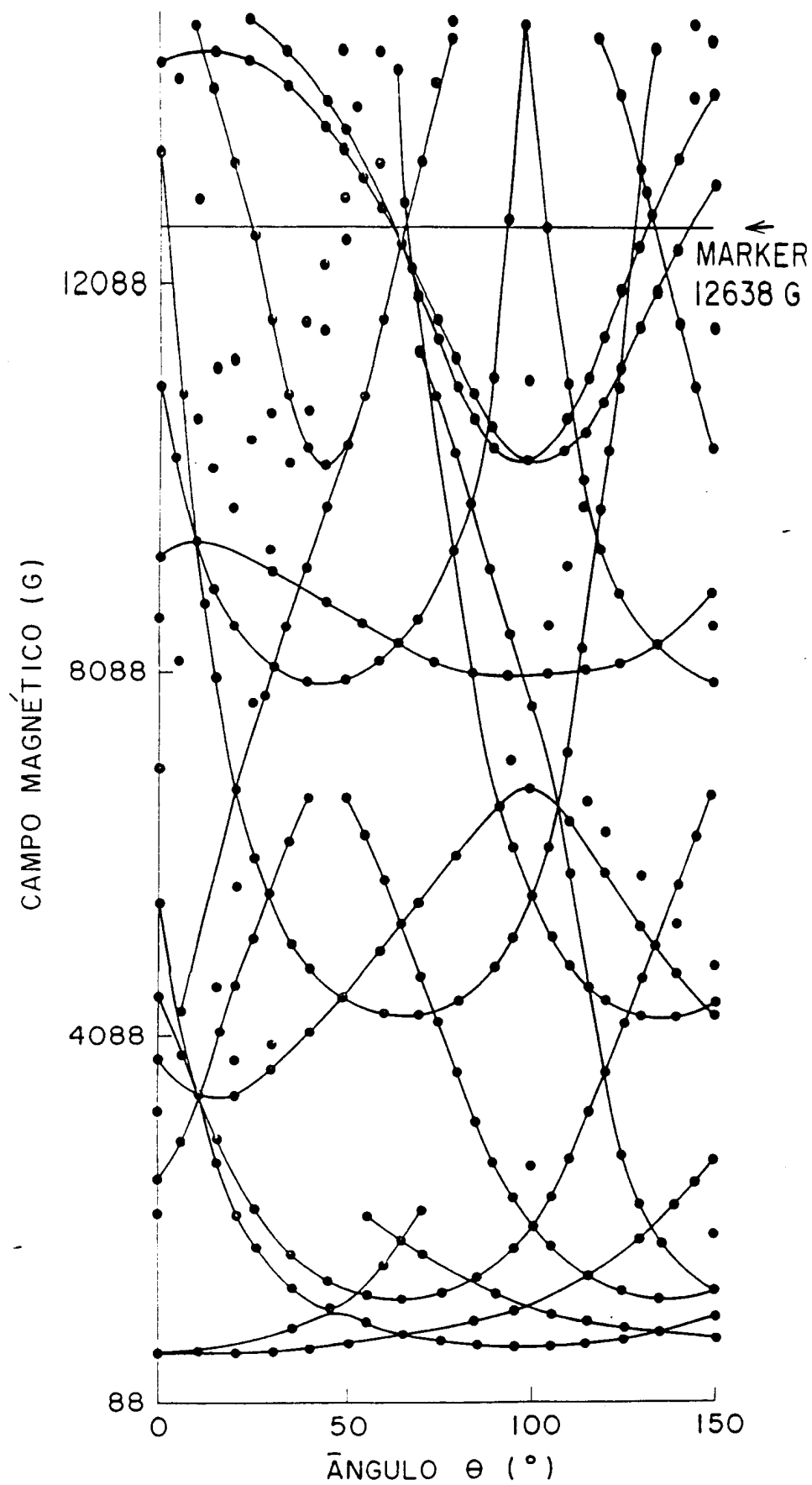


FIG.4.16 - Espectros de RPE do íon Cr^{3+} em banda Q, frequência 34880 MHz), temperatura ambiente.

se estreitam até que em alguns determinados ângulos, para algumas das transições, e que em alguma direção ficam proibidos de ocorrer, como mostramos na figura 4.16.

Com os valores dos parâmetros obtidos fizemos simulações usando o programa RESS2, até encontrarmos o melhor acordo entre valores calculados comparados aos espectros experimentais. Foi possível construir a figura 4.17 onde mostramos, a partir do cristal 1384, as linhas de transições calculadas para os íons Cr^{3+} no sítio z^1 , esta figura mostra a variação angular das linhas finas no intervalo de 180° iniciando na posição em que $H \parallel [111]$, juntamente com os pontos experimentais que se superpõem.

Na Tabela VIII mostramos os valores dos parâmetros $g \parallel$, g_{\perp} e D medidos a partir dos espectros e refinados pela diagonalização da matriz completa do Hamiltoniano de spin, os cristais foram orientados no plano (110) e medidos à temperatura ambiente.

Os demais cristais deram espectros semelhantes ao da Figura 4.15 havendo, entretanto uma diferença na posição dos campos de ressonância em relação à posição do "marker" mas as posições relativas à simetria do sítio do Cr^{3+} permaneceu invariável em todos os gráficos obtidos com as linhas de ressonância.

Partindo das linhas de ressonância identificadas na figura 4.16, e, juntamente com os valores calculados pelo programa RESS2 construímos a Figura 4.18.

Nesta figura mostramos a variação angular, das linhas de estrutura fina, do cromo no CGGG, em banda Q. Fizemos variações angulares de 5 em 5° , no intervalos de 90° , iniciando com o campo magnético, $H \parallel [111]$ para $\theta = 0^\circ$ e girando o campo

em torno do eixo de simetria z_1 e colocado no plano (110). A partir dos valores dos campos magnéticos de cada um foi possível construir a Tabela IX com os valores das larguras de linhas de algumas das transições identificadas neste trabalho.

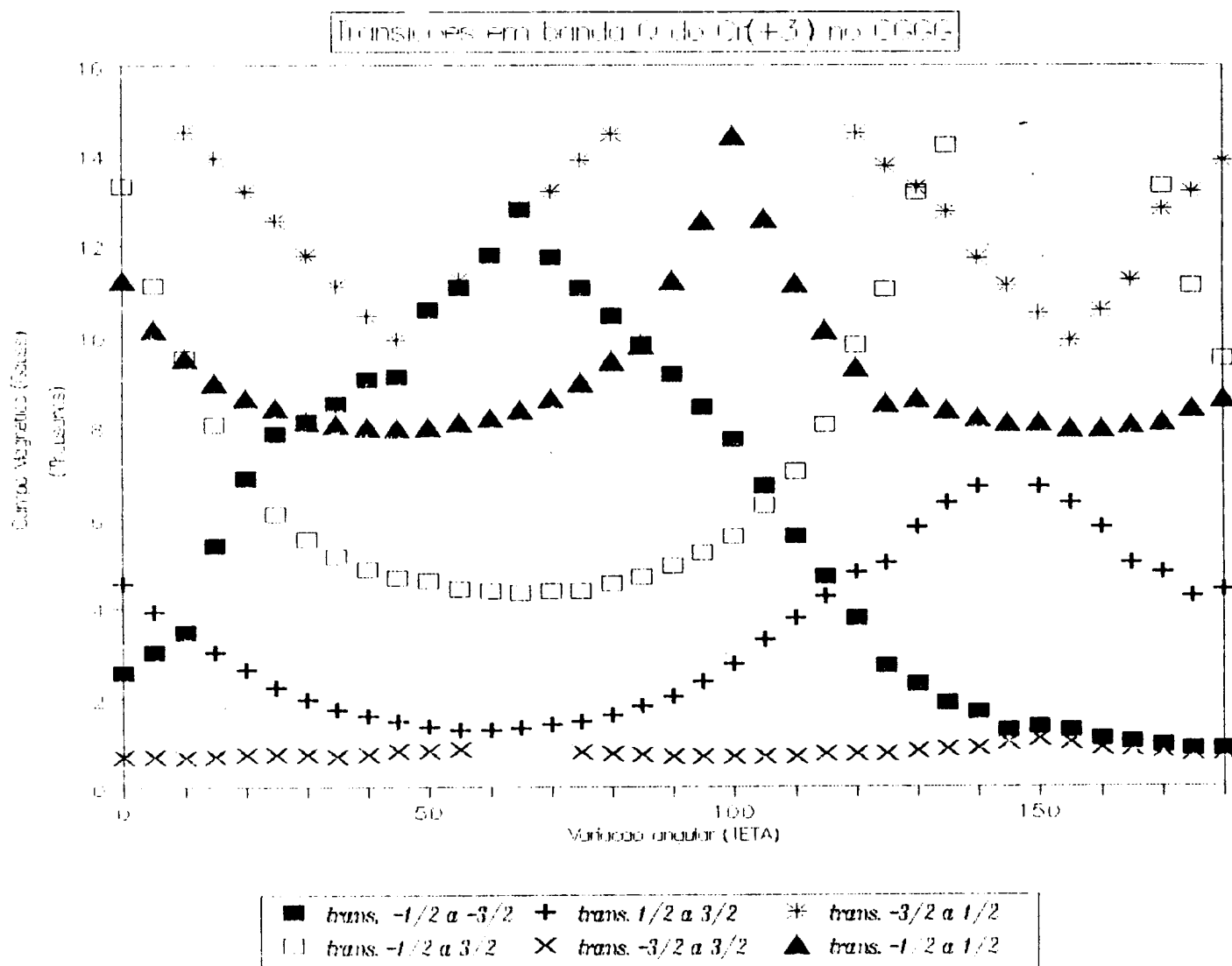


FIG.4.17 - Espectros de RPE simulados para os íons Cr^{3+} no CGGG em banda-Q.

Então podemos observar a grande anisotropia destas linhas o que nos leva a realizar estudos sobre quais fatores mais contribuem com estes fenômenos.

4.2.6 Medida de D

Para se obter o parâmetro de campo cristalino D utilizamos a seguinte transição: $+3/2$ a $+1/2$ em 1ª ordem e para o ângulo $\theta = 0^\circ$.

$$E_{3/2} = \frac{3}{2} g\beta H - D$$

$$E_{1/2} = \frac{1}{2} g\beta H - D$$

De tal forma que a transição entre estes níveis se dá quando:

$$D = \frac{[h\nu - g|\beta H]}{2}$$

Para algumas das transições do Cr^{3+} é possível fazer os cálculos do parâmetro de campo cristalino, D, partindo do espectro obtido em banda Q. Na Tabela IX, Mostramos os parâmetros obtidos diretamente das linha finas dos espectros de RPE.

TABELA IX - Valores dos parâmetros D obtidos a partir da transição $+1/2 \leftrightarrow +3/2$ do íon Cr^{3+} nos CGGG (refinamento com o RESS2).

Amostra	1384	1391	1402
D(GHz)	15,84±0,02	16,30±0,02	16,30±0,02
Campo (Gauss)	1172±20	812±20	831±20

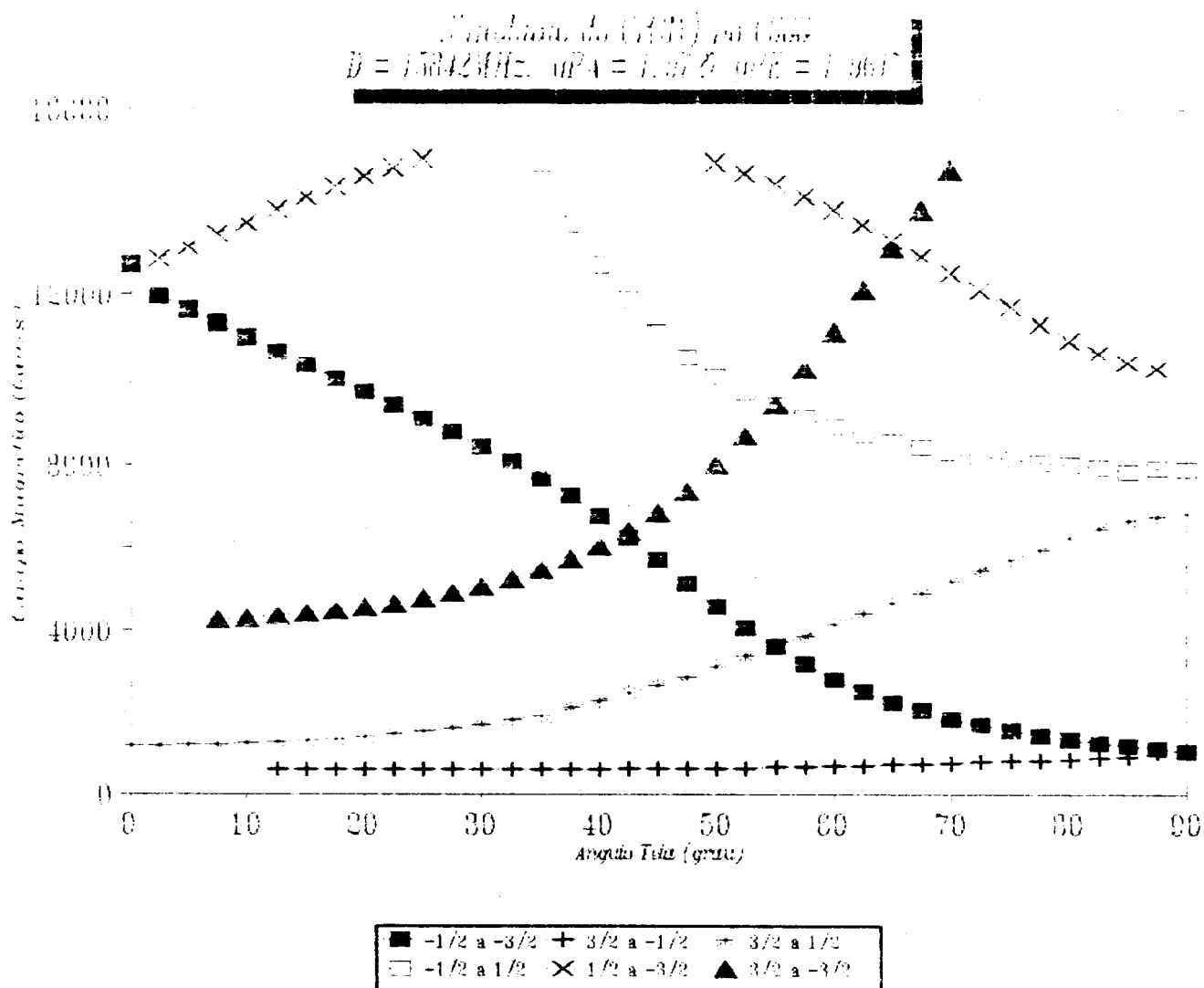


FIG. 4.18 - Linhas de estrutura fina do íon Cr^{3+} no CGGG para as transições permitidas: a) transição $+1/2 \rightarrow -1/2$; c) transição $+1/2 \rightarrow +3/2$; d) transição $-3/2 \rightarrow -1/2$. Apresentamos as transições proibidas em e) transição $-3/2 \rightarrow +3/2$ e f) transição $-3/2 \rightarrow +1/2$.

4.3 - Ressonância do Mn^{2+} no CGGG.

Os cristais de CGGG números 1402 e 1404 foram orientados segundo o plano (110) e foram cortados. Cada um deles foi

irradiado à temperatura ambiente, por raios-X sem filtro (40 Kvolts X 20 mA a intervalos sucessivos de 20 min., 1h e 2h). Após cada fase de irradiação cada amostra que ficava com cor vermelha intensa. Colocada na cavidade de ressonância de banda X, os espectros medidos nas duas amostras apresentaram novos sinais após a primeira irradiação e que não tiveram as intensidades aumentadas quando o tempo foi de 1h ou 2h, isto é, o sinal é pouco intenso, satura para potências de microondas acima de 10 mw e tem o aspecto dado na Figura 4.19. Também não obtivemos sinal na temperatura de 77K porque o mesmo deixou de aparecer e só apareceu ao voltarmos à temperatura ambiente. Este sinal também desapareceu quando a amostra se aquecia 40K acima da temperatura ambiente, isto mostra a instabilidade do mesmo. Também existe correlação entre o sinal de RPE e a coloração das amostras, uma vez cessada a cor, o sinal também deixava de ser detectado.

Escolhemos o cristal 1404, previamente orientado segundo o plano (110) irradiado por raios-X (20mn a 40Volts x 20mn) para fazer uma variação angular, do cristal contra o campo magnético, em banda X, a Figura 4.20 mostra a figura da variação angular do cristal 1404 com H no plano (110) em que se destacam na parte inferior da figura as linhas finas do Cr_{3+} . Mostramos apenas as transições centrais $+\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$, do sexteto do Mn^{2+} são detetadas e as demais transições, entre os outros níveis, não aparecem devido ao fato de serem de menor intensidades. O sexteto obtido é isotrópico e a interação hiperfina, também isotrópica, pode ser observada. Os valores dos parâmetros que obtivemos, medindo o campo de ressonância da transição central e a hiperfina para o Mn^{2+} , são $g = 2,0066 \pm 0,0001$ e $A = 90$ Gauss.

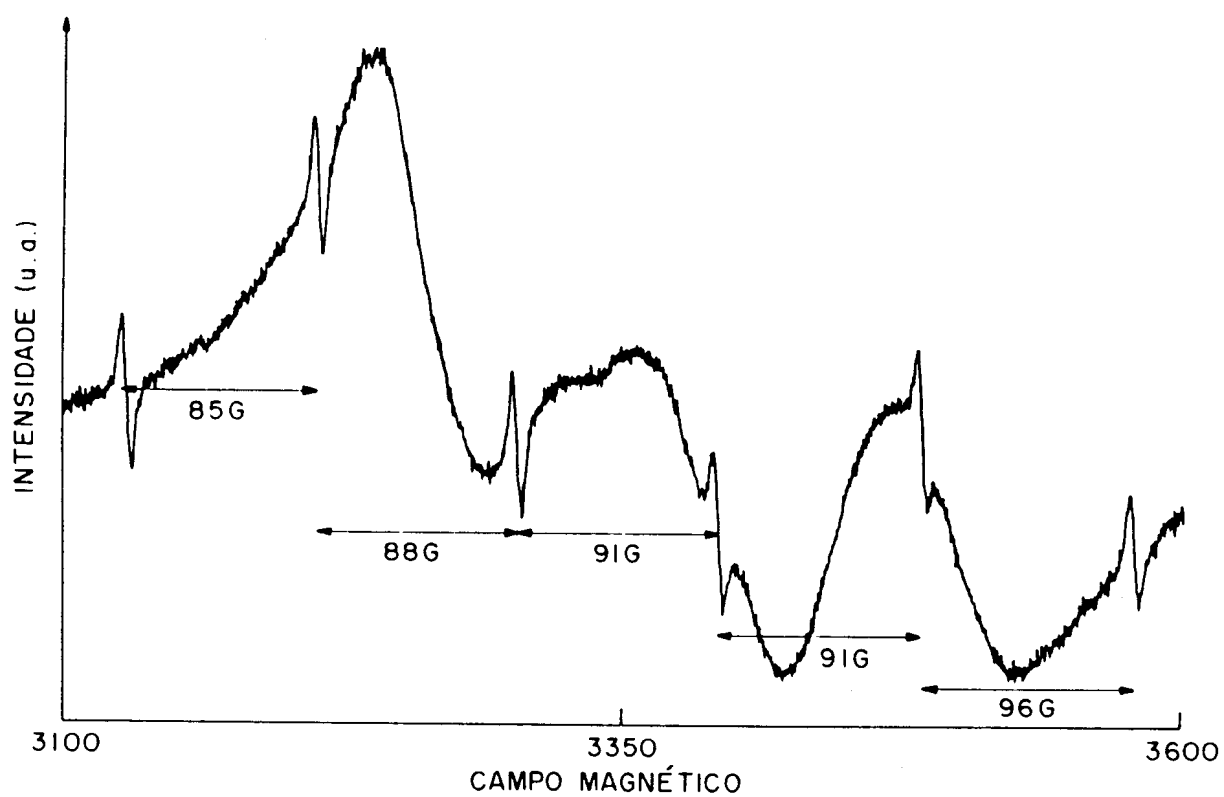


Figura 4.19 - Espectro de RPE do Mn^{2+} no CGGG dopado com Cr^{3+} (0,1% átomos) onde estão as seis linhas hiperfinas com $g = 2,0066 \pm 0,0001$ e $A = 90$ Gauss (Para $H \parallel [111]$).

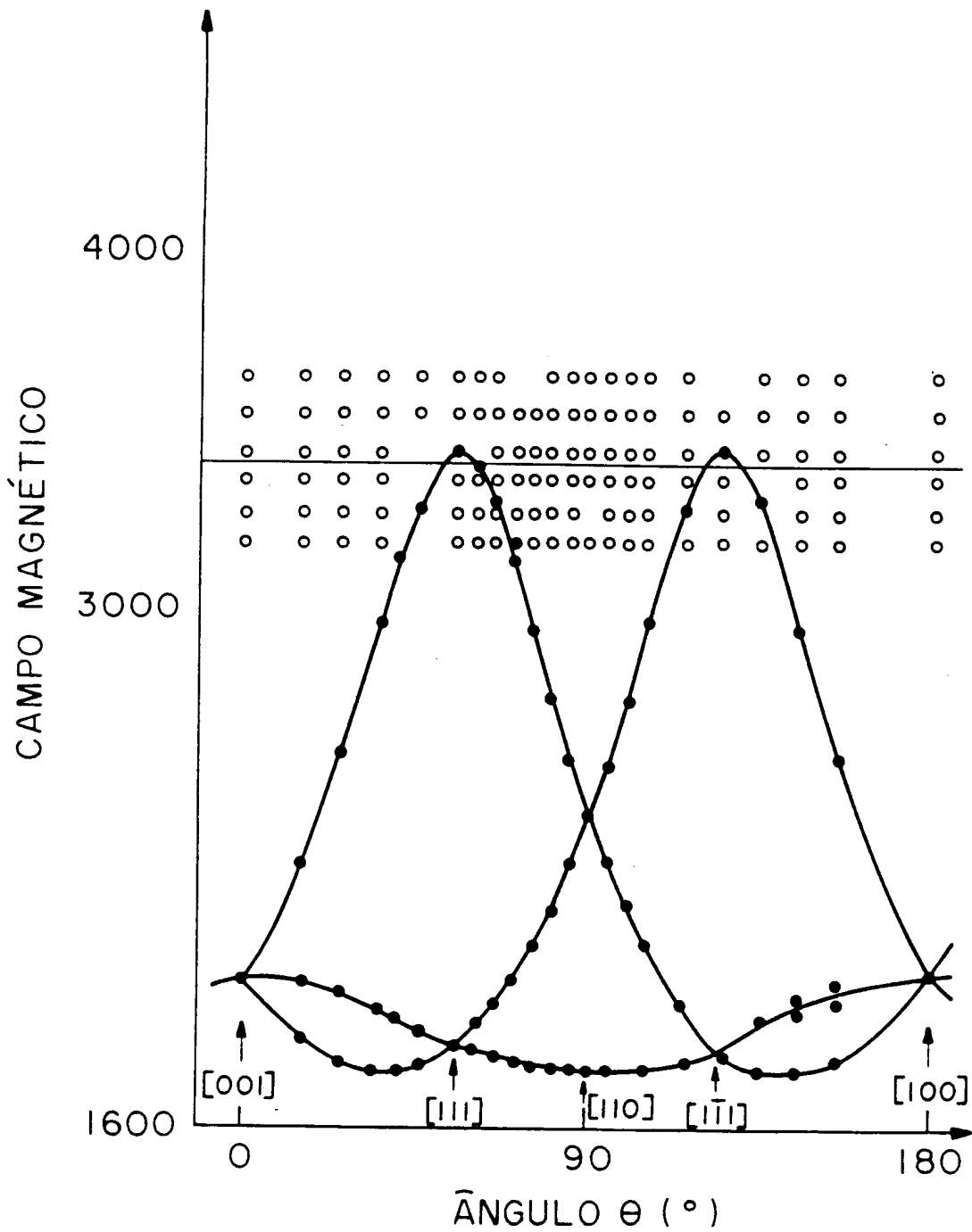


Figura 4.20 - Variação angular do cristal 1404 com H no plano (110). Onde se destacam as linhas finas do Cr^{3+} e as hiperfinas do centro Mn^{2+}

4.4 - Er³⁺ no CGGG.

Os experimentos de RPE foram realizados em duas amostras de CGGG:Er³⁺:Cr³⁺, cristais número 1384, 1391 e da amostra 1436 onde o Er³⁺ (concentração superior a 3% de átomos) é, nominalmente, a única impureza adicionada ao cristal durante o seu crescimento. Os resultados obtidos em banda X e na temperatura estabilizada de 5K são os seguintes:

- a) a amostra 1391 não apresentou sinal de RPE característico do íon Er³⁺ a temperatura de hélio líquido;
- b) a amostra 1436 (concentração superior a 3%) apresentou um sinal intenso com $g = 3,146 \pm 0,005$ e outro sinal menos intenso, com $g = 8,612 \pm 0,005$ sendo estes valores obtidos para um campo magnético \vec{H} paralelo ao eixo cristalino [110].

Estas duas linhas são bastante largas devido as concentrações dos íons de Er³⁺ serem bastante altas e, nas condições experimentais que utilizamos, não nos permitiram tirar conclusões.

- c) a amostra 1384 apresentou sinais de RPE do Er³⁺ e foi possível o estudo das linhas de estrutura fina. Fizemos variação angular com o campo magnético \vec{H} no plano (110).

O estudo das linhas de estrutura fina do Er³⁺ nos forneceu os parâmetros g_x , g_y e g_z que apresentamos na Tabela XV no Capítulo V. As linhas hiperfinas do Er³⁺ não foram observadas devido as linhas de estrutura finas serem bastante largas.

A figura 4.21 mostra o espectro de ressonância do Er³⁺ no CGGG para vários ângulos entre o campo magnético e o eixo de simetria [110], no plano (110); nesta figura fica evidente a anisotropia das linhas de estrutura finas e a dificuldade de

seguir certas linhas para todos os ângulos.

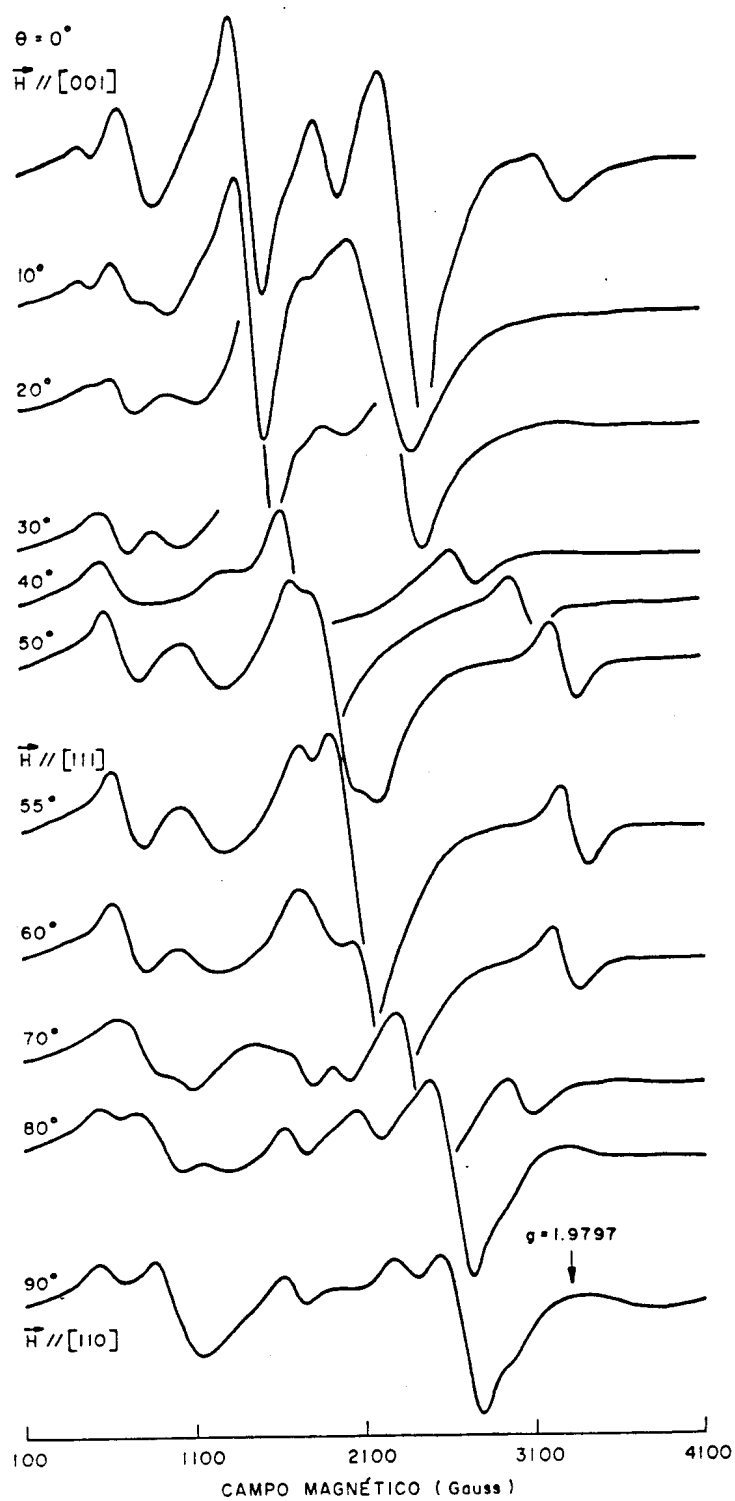


FIG. 4.21 - Espectro de RPE do Er^{3+} no CGGG; é destacada a anisotropia na variação angular entre 0° e 180° a cada 10°

Para medidas em função do ângulo, escolhemos a linha de um dos três sítios magnéticamente não equivalente, simetria D_2 , onde o íon Er^{3+} se aloja no CGGG, cuja linha ficou melhor resolvida. Os ângulos foram tomados com intervalos de 5° , varrendo o plano (110) de $\theta = 0^\circ$ a 180° . A Figura 4.22 mostra a dependência angular para este plano.

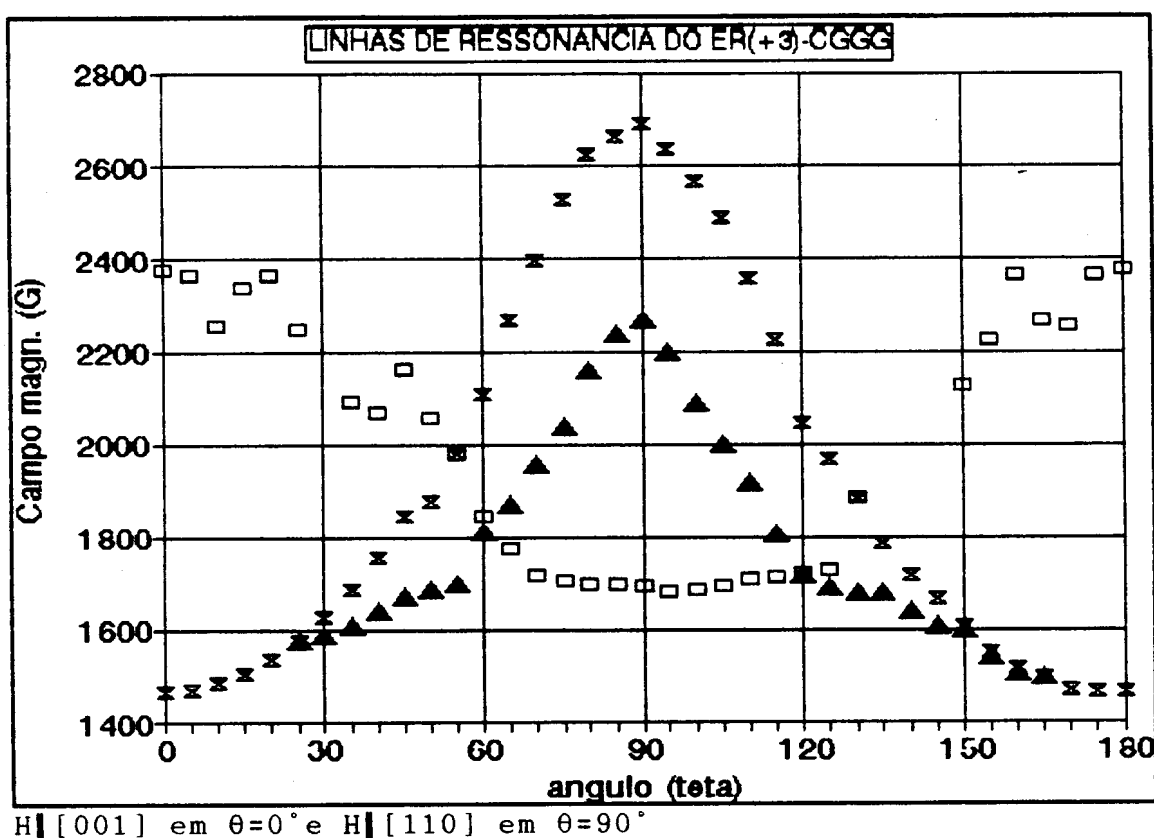


FIG. 4.22 - Variação angular para o Er^{3+} no CGGG, à temperatura de 5K para o campo magnético \vec{H} no plano (110).

Na Figura 4.23 temos o espectro de RPE do íon Er^{3+} no CGGG com as linhas identificadas na Fig. 4.22 para sítios dodecaédricos e todas as demais linhas medidas que, provavelmente, são de outros sítios, isto é, não são sítios dodecaédricos

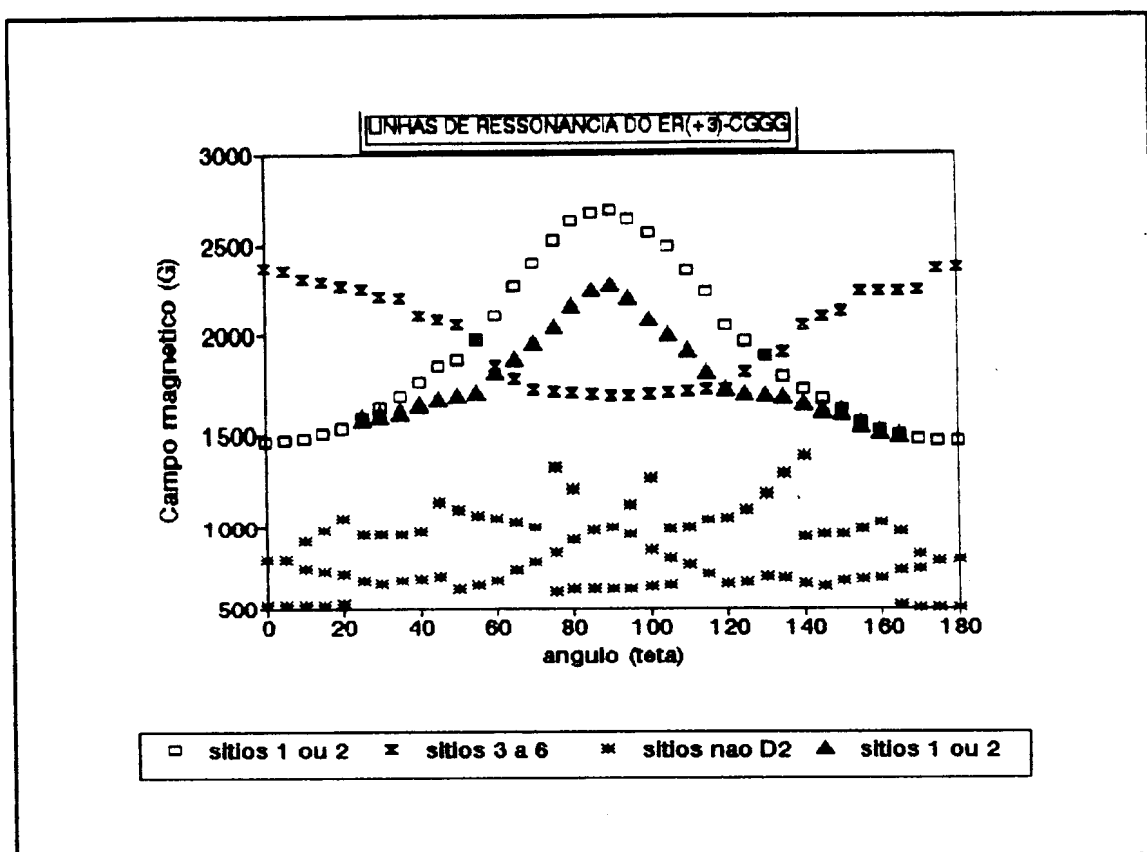


Fig. 4.23 - Espectro de RPE do íon Er^{3+} no CGGG medidos à temperatura de 5K. Na parte inferior da figura estão mostradas as linhas de algumas transições que, provavelmente, são de outros sítios, isto é, não são sítios dodecaédricos.

Para ajustar os valores de g com os dados experimentais, utilizamos o Hamiltoniano de spin efetivo, onde:

$$\mathcal{H}_{ef} = \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S}_{ef} \text{ para } S_{ef} = \frac{1}{2}.$$

Os valores obtidos pelo ajuste dos mínimos quadrados Figura 4.24 fornece:

$$g_x = 2,454(5) , g_y = 2,902(5) , g_z = 4,504(5)$$

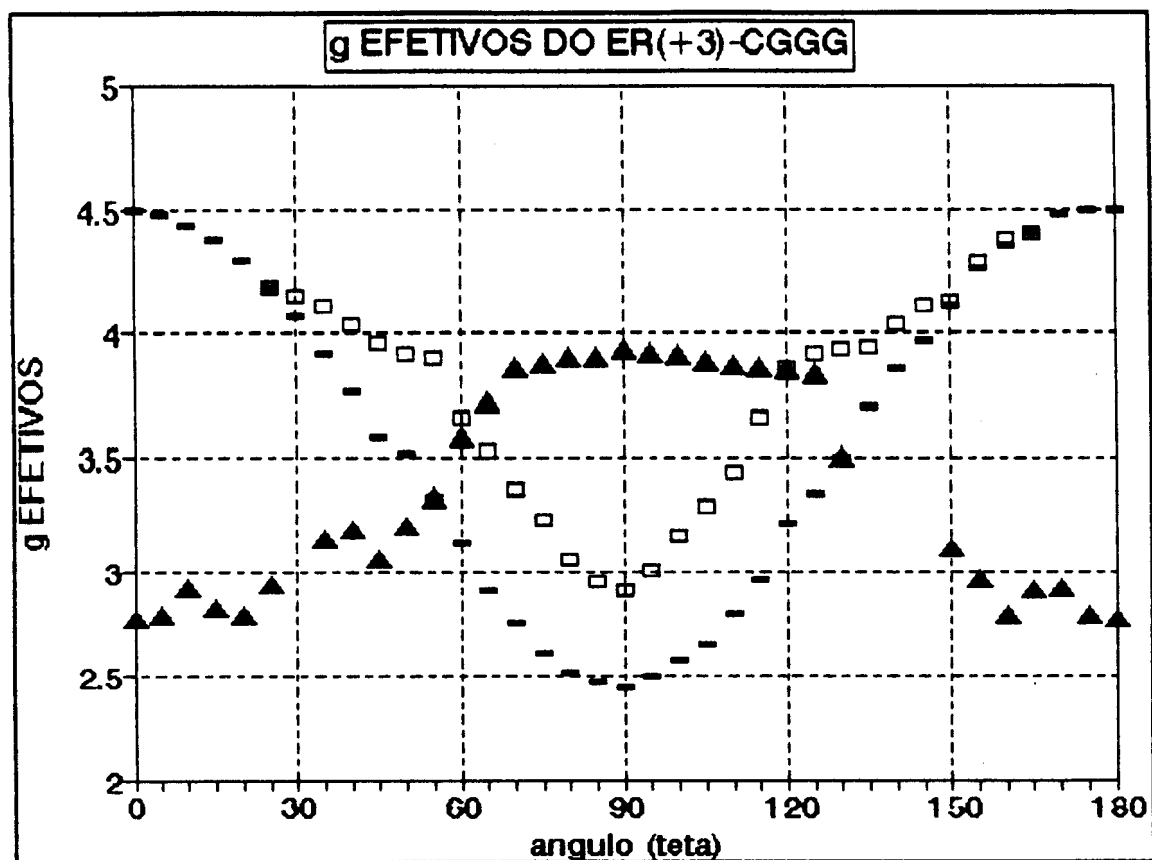


FIG. 4.24 - Variação angular os g_{ef} do Er^{3+} no CGGG, para as quatro ressonâncias observadas quando o campo magnético foi aplicado no plano (110).

4.5 - Absorção Ótica no CGGG.

As amostras utilizadas por KOURY, (1991) para medidas de absorção ótica, foram as 1384 e 1402 antes de serem orientadas e cortadas para as medidas de RPE.

Estas medidas de absorção ótica confirmaram as medidas de SIMONAITIS, (1986).

4.5.1 - Absorção do Cr^{3+} .

Na Figura 4.25 mostramos o espectro de absorção do CGGG com impurezas de Cr^{3+} entre 300 e 900nm onde se vê as bandas de absorção das transições entre os estados ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ e ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$, a primeira entre 360nm e 520nm e a segunda entre 580nm e 740nm.

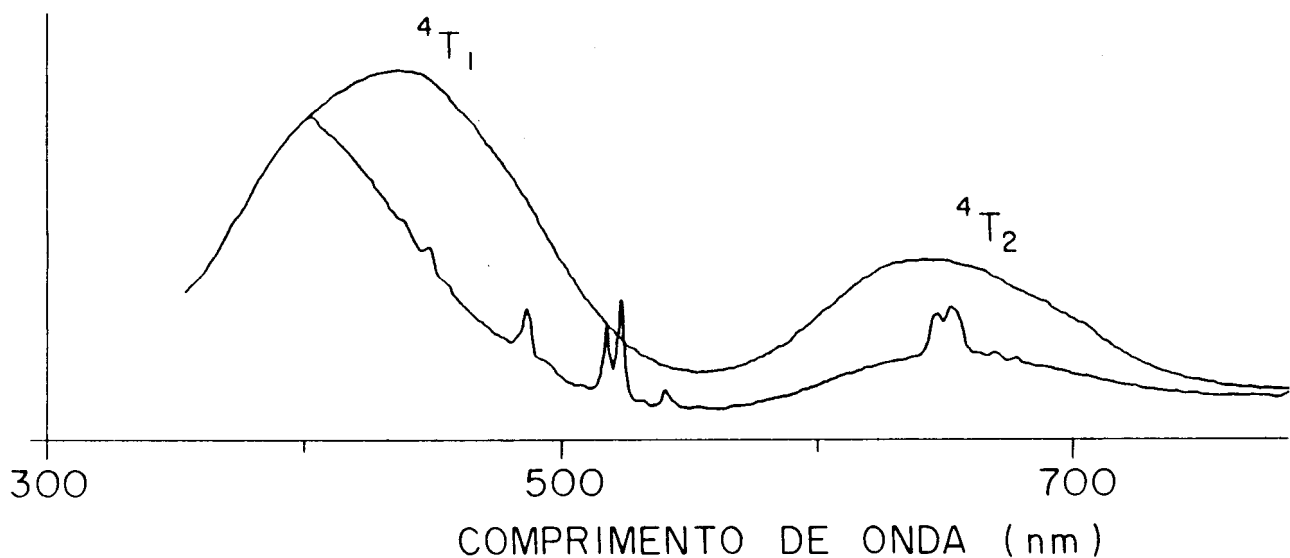


FIG. 4.25 - Espectro de absorção do CGGG: Cr^{3+} entre 300 e 900nm, amostras 1384 e 1402 (SIMONAITIS,1986 e KOURY, 1991)

A seguir apresentamos os parâmetros obtidos, para o íon Cr^{3+} no CGGG, nas amostras de número 1384 e 1402, Tabela X onde temos os níveis de energia em relação ao estado de energia zero e os parâmetros do campo cristalino para o CGGG. D_q e B foram calculados a partir dos picos de absorção dados na Figura 4.25.

TABELA X - Níveis de energia e parâmetros D_2 e B para o Cr^{3+} no CGGG¹. (SIMONAITIS, 1986 e KOURY, 1991)

Dopagem do CGGG	$\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$	$\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}, \text{Er}^{3+}$
$E_0(^2E)[\text{cm}^{-1}]$	15.150	15.150
$E_1(^4T_2)[\text{cm}^{-1}]$	15.038	14.598
$E_2(^4T_1)[\text{cm}^{-1}]$	14.598	20.408
$D_2[\text{cm}^{-1}]$	1.503	1.459
$B[\text{cm}^{-1}]$	643	561
D_2/B	2,37	2,60

4.5.2 - Absorção do Cr^{3+} e do Er^{3+} .

Na Figura 4.25 mostramos, também, o espectro do Er^{3+} na amostra 1384, obtido entre 300 e 900nm, onde se vê o pico de absorção do érbio ($\approx 354\text{nm}$), correspondendo a energia de $28\,240\text{cm}^{-1}$, indicando a absorção no nível $^2G_{7/2}$. Os picos entre 360nm e 406nm correspondem aos níveis $^4G_{11/2}$. O pico em 406nm é do nível $^2H_{9/2}$ com energia de $24\,620\text{cm}^{-1}$.

Os picos ($\approx 500\text{nm}$) correspondem às absorções no nível $^4F_{7/2}$, aqueles em ($\approx 650\text{nm}$) às absorções no nível $^4F_{9/2}$ e aqueles ($\approx 790\text{nm}$) às absorções no nível $^4I_{9/2}$. Nesta figura temos, também, os picos de absorção das transições 4T_1 e 4T_2 entre 360nm e 520nm e entre 580nm 740nm, respectivamente. Nota-se que na Figura 4.25 a banda do Cr^{3+} entre 360nm e 520nm, da amostra 1384, está deslocada para comprimento de ondas mais curtos de ($\approx 50\text{nm}$). Este deslocamento é atribuído à adição de érbio, o qual pode alterar o campo cristalino.

¹Os valores calculados para o íon Cr^{3+} no CGGG estão em bom acordo com os valores do mesmo íon em outros garnets como mostrado na Tabela ??

CAPÍTULO V

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES

5.1 - Comentários

Apresentamos no capítulo anterior, os resultados obtidos através do estudo por RPE das impurezas Cr^{3+} , Er^{3+} e Mn^{2+} no "garnet" $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Neste capítulo, passaremos a discuti-los e ao final apresentaremos as conclusões. Embora seja necessário estudos mais detalhados sobre os problemas que vieram à tona, durante a nossa pesquisa, especialmente o comportamento das larguras de linha do Cr^{3+} ; a sua interação com o Er^{3+} e, também, o comportamento do Mn^{2+} nos cristais irradiados por raios X.

As medidas de RPE foram realizadas em três bandas de frequências, banda L, banda X e banda Q, as quais foram feitas à temperatura ambiente e à temperatura do nitrogênio líquido. Também realizamos medidas, na frequência de banda X, variando a temperatura, no intervalo de 4,2K a 300K.

As amostras estudadas tem concentrações variada de íons de Cr^{3+} , com teores percentuais em relação à massa do cristal de 0,5% para as amostras 1402 e 1404; 6% na amostra 1391; 1% e 3% de Er^{3+} na amostra 1384 e na amostra 1436 temos o Er^{3+} muito concentrado (mais de 3% de átomos de Er^{3+}).

O objetivo do trabalho foi determinar os parâmetros do Hamiltoniano de spin para os íons Cr^{3+} , Er^{3+} e Mn^{2+} alojados em sítios do $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

A análise mais detalhada dedicamos ao íon Cr^{3+} .

Calculamos os parâmetros g_{\parallel} e g_{\perp} , independentes da temperatura, da frequência e da concentração, dentro da precisão das nossas medidas. Por outro lado, o parâmetro de campo cristalino, D , mostrou um valor menor no cristal dopado com Er^{3+} e Cr^{3+} .

A precisão na determinação dos parâmetros aumenta com a frequência de microondas e aqui surge a questão: Por que usar, então, as três bandas? A banda X foi utilizada porque temos mais recursos e, é mais simples o seu uso. A banda L foi utilizada porque serve para verificação da condição $h\nu \gg D$, para verificar a operacionalidade do aparelho de banda L construído por SARTORI, (1990) no IFQSC-DFCM e o que é mais importante, para a dependência da largura de linha com a frequência da microondas e assim analisar as interações que a produzem.

5.2 - RPE - Cr^{3+}

Os resultados de RPE nos cristais CGGG dopados com Cr^{3+} indicam que este íon está situado num campo cristalino com simetria axial, cujo eixo de simetria coincide com a direção da diagonal da cela cúbica do cristal.

O estudo cristalográfico mostra que esta orientação corresponde, para cada sítio magneticamente não equivalente, a um dos eixos trigonais do octaedro distorcido, formado pelos 6 íons de O^{2-} vizinhos do íon Cr^{3+} .

Os parâmetros g_{\parallel} e g_{\perp} e o parâmetro de campo cristalino, D , obtidos dos experimentos de RPE na amostra 1384 (1% de Cr^{3+} e 3% de Er^{3+}), à temperatura ambiente e nas três frequências estão reunidos na Tabela XI.

TABELA XI - Parâmetros do Hamiltoniano de spin (Cr^{3+} no CGGG)
(amostra 1384 com 1% de Cr^{3+} e 3% de Er^{3+})

Parâmetros	Banda L (1,315GHz)	Banda X (9,382GHz)	Banda Q (34,860GHz)
g_{\parallel}	1,962±0,002	1,9662±0,0003	-----*
g_{\perp}	1.962±0,002	1,961±0,0003	-----*
D(GHz)	-----	-----	15,82±0,02

* usamos os valores obtidos em banda X.

Para a amostra 1402, que possui concentração de 0,1% de Cr^{3+} , fizemos a Tabela XII com os parâmetros calculados em banda X e banda Q. Nesta tabela observamos que valores dos parâmetros são diferentes aos dados na Tabela XI. Os valores obtidos para os parâmetros de RPE estão em bom acordo entre os valores calculados e os medidos diretamente nos espectros de RPE.

TABELA XII - Parâmetros do Hamiltoniano de spin (Cr^{3+} no CGGG)
(amostra 1402 com 0,1% de Cr^{3+})

Parâmetros	Banda X (GHz)	Banda Q (GHz)
g_{\parallel}	1,9727±0,0004	-----
g_{\perp}	1,9617±0,0008	-----
D(GHz)	-----	16,20±0,02

Na Tabela XIII estão os parâmetros do Hamiltoniano de spin, medidos a partir dos espectros de RPE obtidos à temperatura ambiente, nas amostras 1384, 1391 e 1402.

TABELA XIII - PARÂMETROS DE RPE DO ÍON Cr^{3+} OBTIDOS EM BANDA Q

Amostra Nº	g_{\parallel}^{\dagger}	g_{\perp}	D (GHz)	Concentração
1384	1,9662	1,961	$15,82 \pm 0,02$	Cr(1%) e Er(3%)
1391	1,9727	$1,9617^{\ddagger}$	$16,03 \pm 0,02$	Cr(6%)
1402	1,9727	$1,9617^{\ddagger}$	$16,20 \pm 0,02$	C(0,5%)

* precisão de $\pm 0,0003$ # precisão de $\pm 0,0008$

Analisando os parâmetros das tabelas XI, XII e XIII observamos que:

i) g_{\parallel} e g_{\perp} não dependem da frequência da microondas, como era de se esperar.

ii) g_{\parallel} e g_{\perp} , medidos e calculados neste trabalho, mostraram resultados que diferem dos valores que aparecem na literatura, especialmente NOSENKO & Col. (1983 e 1986) e de WOSIK & BUTASHIN, (1986) que assumem que g é isotrópico. Esta diferença foi notada mesmo nas medidas em banda L, onde o cálculo de g_{ef} , mostrou que os valores dos fatores g não são isotrópicos.

Este fato de g_{\parallel} e g_{\perp} serem diferentes confirma a simetria axial no sítio ocupado pelo íon Cr^{3+} para os cristais 1391 e 1402 que possuem concentrações de 0,1% e 6% de íons de Cr^{3+} como está previsto pela cristalografia.

Para a amostra 1384 os resultados são razoavelmente ajustados com os mesmos valores de g_{\parallel} e g_{\perp} , o que indica uma simetria próxima da axial para sítio do íon Cr^{3+} . Isto está mostrado no gráfico da variação angular de H em função do ângulo θ , Figura 4,4. O fato dos valores parâmetros D divergirem, em relação aos das amostras que possuem apenas o íon Cr^{3+} , sugerem que a proximidade de um íon de Er^{3+} , alojado no dodecaedro,

reduz a intensidade do campo cristalino.

iii) $g_{\parallel} \approx g_{\perp} \approx 2$ o que também era de se esperar, por ser o estado fundamental para o Cr^{3+} no sítio octaédrico singleto orbital 4A_2 .

Para uma distorção trigonal, que é o caso da simetria em que se encontra o Cr^{3+} no sítio octaédrico distorcido do CGGG, e para $S = 3/2$, usando teoria de perturbação de segunda ordem temos as relações (ABRAGHAM & BLEANEY, 1970):

$$g_{\parallel} = g_e - \frac{8\lambda}{\Delta_0}$$

$$g_{\perp} = g_e - \frac{8\lambda}{\Delta_1}$$

onde a diferença entre Δ_1 e Δ_0 é o desdobramento do nível 4T_2 devido a distorção do campo cristalino e λ é a constante de interação spin órbita para o íon Cr^{3+} .

iv) Dependência da largura de linha do Cr^{3+} com a temperatura

A variação da largura de linha do Cr^{3+} , em função da temperatura, apresentou dois comportamentos bem distintos: Nas amostras 1402 e 1391 (ver Tabela VI) a linha da transição central de RPE do íon Cr^{3+} tem um comportamento que independe da temperatura e se mantém constante no intervalo de 4,3K a 300K como podemos verificar nas figuras 4.12 e 4.13. Para estas duas amostras, dopadas com íons de Cr^{3+} , ficou confirmado a concordância entre as nossas medidas e as da literatura, especialmente NOSENKO e Col., (1986).

Entretanto, na amostra 1384 (1% de Cr^{3+} e 3% de Er^{3+}) o comportamento da largura de linha com a temperatura depende fortemente das interações entre os íons Cr^{3+} e Er^{3+} . Nesta amostra a largura de linha cresce abruptamente para temperaturas abaixo

de 60K. O comportamento é semelhante ao observado em materiais magnéticos por MARYANOWSKA & PIETRAK, (1981). Ali é proposta uma lei do tipo :

$$\Delta H = \alpha + \frac{\gamma}{|T - T_N|^p}$$

v) Na figura 4.11 mostramos a variação da largura de linha com o ângulo. Vê-se, claramente que tem um valor mínimo para H paralelo à direção [111] e um valor máximo para $\theta \approx 45^\circ$ isto é esperado quando o alargamento é devido ao efeito mosaico.

Construímos a Tabela XIV com os valores das larguras de linha medidos da transição +1/2 a -1/2, com H \parallel [111], correspondentes a um dos sítios (z_1), para as três amostras. Escolhemos a transição +1/2 a -1/2 para analisar a dependência com a concentração e frequência, pois a mesma não é afetada pelo efeito de tensões FEHER, (1964). E a escolha da direção [111] é devida a que nesta direção o efeito mosaico não contribui. Observa-se nesta tabela que há uma dependência com a frequência para a amostra com maior concentração de cromo. Graficando a estes valores da largura em função da frequência de microondas (Fig. 5.1 a) e em função do quadrado da frequência (Fig. 5.1 b) vemos uma dependência quadrática, isto é, da forma:

$$\Delta H = Av^2 + B$$

Onde $A \approx 0,1$ Gauss/GHz² e $B \approx 10$ Gauss.

Nos gráficos da Figura 5.1 observamos que o alargamento da linha do Cr³⁺ depende da concentração desse íon. Indica, portanto, a contribuição da interação Cr-Cr. A dependência com a frequência de microondas aparece, geralmente, quando há um

efeito dinâmico como interação de troca.

TABELA XIV. - Largura de linha em função da frequência para o Cr^{3+} transição $+1/2$ a $-1/2$ e $\text{H} \parallel [111]$.

Amostra nº	Banda L 1,315 GHz	Banda X 9,380 GHz	Banda Q 34,860 GHz	concentração (íons % átomos)
1384	9 Gauss	20 Gauss	60 Gauss	3% Cr e 1% Er
1391	16 Gauss	27 Gauss	120 Gauss	> 3% Cr
1402	---	4 Gauss	45 Gauss	0,1% Er

Usando os resultados de banda Q deveríamos fazer uma análise mais conclusiva. Porém a complexidade dos espectros não o permite pelo menos num tempo razoável com os elementos que dispomos atualmente.

vi) O parâmetro de campo cristalino D independe da frequência, ν como era de se esperar. Se existir dependência com a temperatura nós não podemos verificar por não dispormos de equipamento de banda Q para fazer variação angular das linhas de estrutura fina à baixas temperaturas. A dependência com a concentração fica perto do limite de confiança e portanto é arriscado tirar conclusões. O parâmetro D parece ser afetado pela presença do íon Er^{3+} , como vimos na tabela XIV. Para chegar a uma conclusão seria necessário tentar o ajuste usando também o parâmetro E e, talvez g_x , g_y e g_z . Mas todo o estudo em todas as referências para o Cr^{3+} nos mais variados "garnets" sempre localizaram este íon no sítio octaedro com simetria axial.

Apesar de todas as evidências, acima mencionadas, o fato de haver interações entre os íons Er^{3+} e Cr^{3+} faz com que abaixe simetria C_{3i} , em conseqüência verificamos os parâmetros do campo cristalino $D_{\text{com Er}} < D_{\text{sem Er}}$.

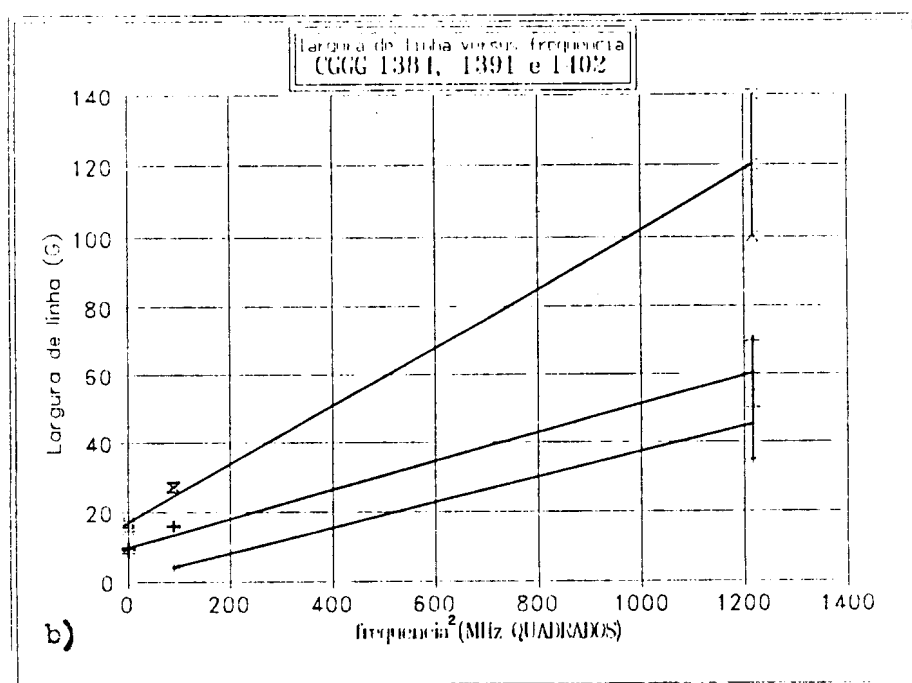
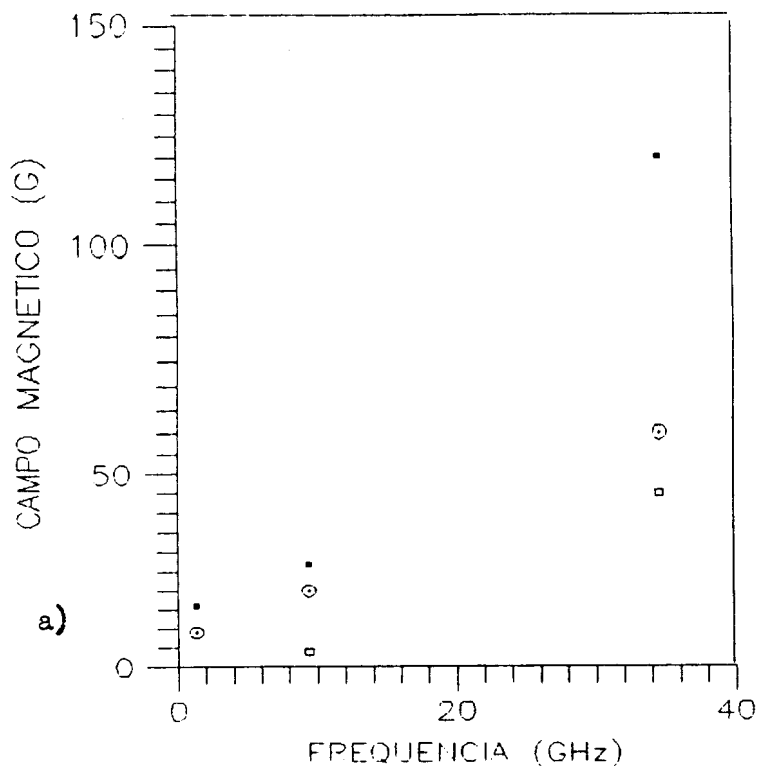


FIG. 5.1 - Largura de linha da transição central do Cr^{3+} em função das frequências de microondas para $\text{H} \parallel [111]$. Em a) temos a largura de linha em função da frequência, em b) temos a largura de linha em função da frequência ao quadrado.

O Er^{3+} ocupa um sítio dodecaédrico substituindo o Ca^{2+} e produz um desbalaceamento das cargas. Uma das maneiras de compensar este desbalanceamento é o Ga^{3+} substituir o Ge^{4+} e com isto manter a neutralidade no cristal. Esta compensação foi uma das maneiras que NOSENKO e Col, (1988) encontraram para explicar o que ocorria quando o Mn com múltiplas valências entrava nos sítio dodecaédrico do CGGG. Por esta hipótese do Er^{3+} interagir com o Cr^{3+} o valor de D, que é definido pela equação

$$D = \sum \frac{Z_{\alpha} Q_{\alpha}}{R_{\alpha}} \left(Z_{\alpha}^2 - \frac{1}{3} R_{\alpha}^2 \right)$$

ficará menor (em valor absoluto) quando aumenta a carga positiva dos segundos vizinhos.

5.3 RPE - Mn^{2+}

Durante a preparação e orientação das amostras para realizarmos as medidas de RPE encontramos nas amostras 1402 e 1404 sinais de Mn^{2+} quando elas foram irradiadas por raios X, à temperatura ambiente.

Estes sinais de ressonância foram detetados após um teste do comportamento, de uma fração de todas as amostras objetos de nosso estudo, quando elas foram submetidas a uma dose de radiação de raios X. Nas amostras com Er^{3+} , e Er^{3+} e Cr^{3+} não detetamos nenhum sinal adicional de ressonância por RPE após a irradiação por raios X por períodos de 2 horas de irradiação.

No cristal 1402 que possui 0,1% de Cr^{3+} medimos além dos espectros de RPE do íon Cr^{3+} , os espectros de RPE da transição central do Mn^{2+} , em banda X. O sinal do Mn^{2+} apresentou

intensidade muito baixa comparada às intensidades dos espectros do íon Cr^{3+} e de alguns sinais de impurezas não identificadas neste estudo diretamente dedicadas aos íons Cr^{3+} .

A concentração do íon Mn^{2+} é baixa de tal sorte que o número de spins está no limite inferior, acima do qual usualmente detectamos os sinais de RPE.

Outro fato muito interessante ligado a detecção do sinal do Mn^{2+} é identificar a sua origem. Como o íon diamagnético Mn^{3+} é o único possível de transmutar-se em Mn^{2+} ao receber um elétron cedido por efeito da irradiação. E ao mesmo tempo estar alojado, isomorficamente, no sítio octaédrico do CGGG.

A justificativa para o aparecimento da valência (+2) é que o íon Mn^{3+} recebe um elétron originado por ação da irradiação e passa a ser o íon Mn^{2+} que é paramagnético, originando o sinal de RPE da transição central $+\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$ (sexteto hiperfino mais intenso no Mn^{2+}). Apenas este sinal é observado e mesmo assim ele tem pouca estabilidade, a qual pode ser atribuída a duas causas:

A primeira está vinculada a neutralidade de cargas elétricas no cristal, cuja estabilidade vem forçar o íon Mn^{2+} a recombinar-se, liberando o elétron recebido para a rede cristalina.

A segunda está relacionada ao raio iônico do íon Mn^{2+} (0,67Å se for baixo spin ou 0,82Å para alto spin), enquanto que o íon Mn^{3+} tem raios iônicos dados por (0,58Å se for baixo spin ou 0,65Å para alto spin) e o íon Ga^{3+} tem raio iônico (0,63Å). Destes raios iônicos podemos prever que o íon Mn^{3+} está numa configuração de alto spin e ao perder um elétron o Mn^{2+} , provavelmente manterá esta mesma configuração o que levará a uma

difícil estabilidade estrutural pela dupla perda na isomorfia do sítio octaédrico no CGGG.

Outro dado que vem corroborar com a hipóteses do Mn^{3+} receber um elétron, quando é irradiado é a medida de absorção ótica mostrada na Figura 5.2 onde mostramos uma banda de absorção do íon Mn^{2+} centrada em 530nm transição 6A_1 a ${}^4T_{1g}$ e uma banda centrada em 340nm relativa à transição 6A_1 a 4E_g . Estas bandas de absorção do íon Mn^{2+} foram medidas no cristal 1404 (0,1% de Cr) após receber irradiação por raios X à temperatura

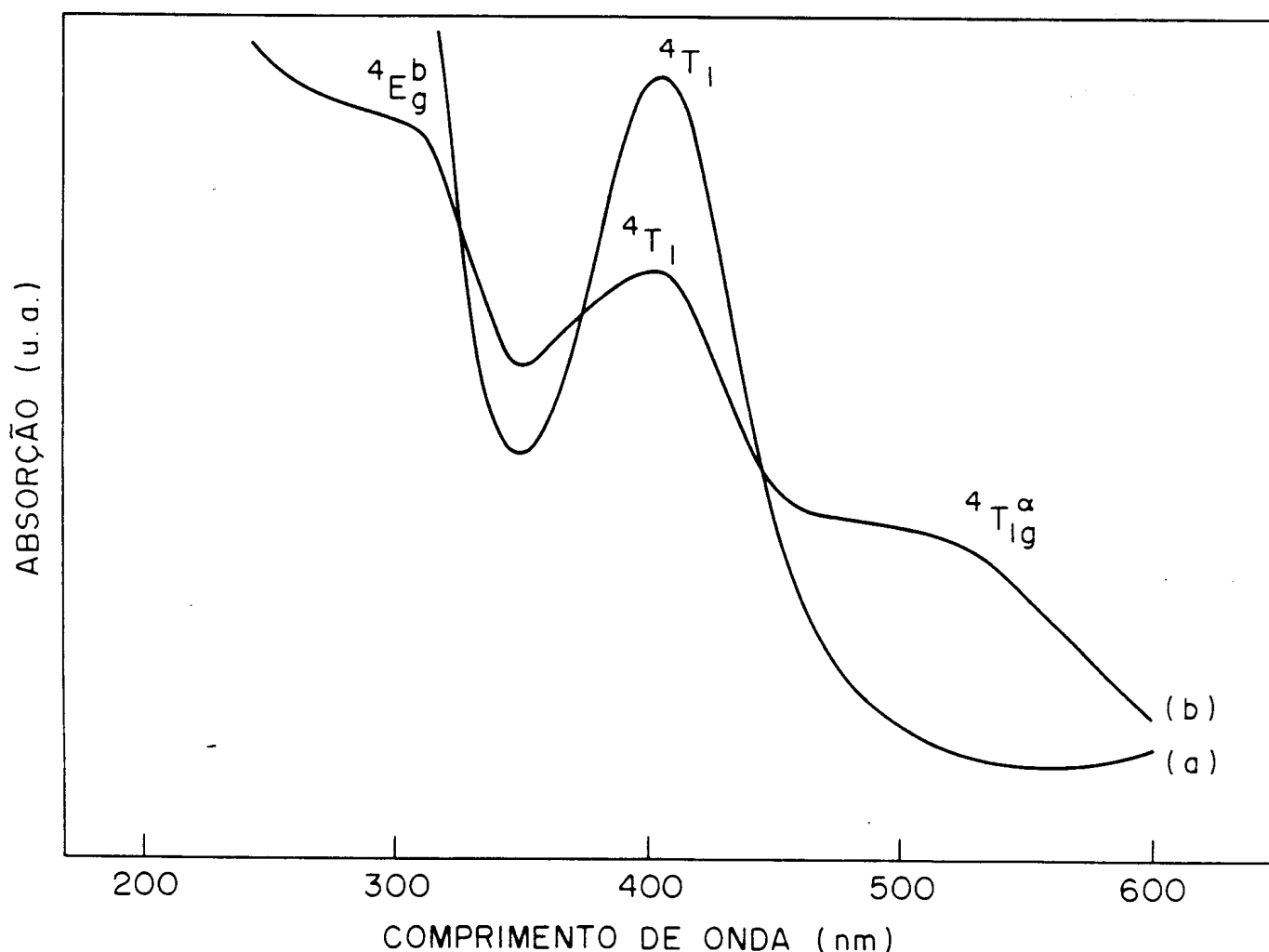


FIG. 5.2 - Espectro de absorção da amostra 1404. (a) amostra não irradiada; (b) amostra irradiada por raios X à temperatura ambiente (KOURY, 1991).

Os resultados obtidos dos experimentos de RPE do Mn^{2+} , indicam que este íon está situado no sítio octaédrico do CGGG. E os parâmetros do Hamiltoniano de spin Eq. 2.36 para sítio observados são:

$$g = 2,0066 \pm 0,0001 \text{ e } A = 90 \text{ Gauss.}$$

5.4 - RPE DO Er^{3+}

Fizemos medidas da amostra 1384, que nominalmente possui as concentrações 1% de Cr^{3+} e 3% de Er^{3+} e obivemos os resultados apresentados nas figuras 4.21 a 4.24. Nestas figuras podemos observar que as linhas finas dos espectros de RPE do íon $^{166}Er^{3+}$ (com spin nuclear $I = 0$ e abundância relativa de 77,1%), são muito largas, impedindo de se observar as linha hiperfina do íon ^{167}Er (spin nuclear $I = 7/2$ e abundância relativa de 22,9%).

Os parâmetros do Hamiltoniano de spin efetivo obtidos para o Er^{3+} no CGGG, amostra 1384, são comparados na Tabela XV com os encontrados na literatura, isto é, para outras estruturas cristalinas isomorfa do "garnet" CGGG.

TABELA XV. Parâmetros de RPE do íon Er^{3+} nos "garnets" CGGG, $Y_3Ga_5O_{12}$ (YGG), $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG), $Lu_3Al_5O_{12}$ (LuAG) e $Lu_3Al_5O_{12}$ (LuAG)

	CGGG ¹	YGG ²	LuGG ²	YAG ²	LuAG ²
g_y	2,454(5)	4,69(3)	3,183(15)	7,75(9)	6,93(2)
g_z	2,902(5)	4,03(2)	3,183(15)	3,71(2)	4,12(3)
g_x	4,504(5)	10,73(5)	12,62(10)	7,35(8)	8,43(4)

1 Parâmetros obtidos em nossas medidas.

2 Parâmetros obtidos por WOLF e Col., (1962)

Os valores de g mostrado na Tabela XV caracterizam uma alta anisotropia que aparece em duas características principais; uma delas é constituída pela diferença entre os

valores dos parâmetros g nos vários "garnets" estudados. Nesta tabela fica evidente que nas amostras YGG e LuGG possuem $g_{\parallel} \gg g_{\perp}$ e a simetria é aproximadamente axial, mas para os "garnets" com alumínio, caso do YAG e LuAG, $g_{\perp} \gg g_{\parallel}$. Os parâmetros do Er^{3+} no CGGG apresenta uma simetria distinta da axial dos demais mostrados. Mas o nosso estudo não permite, ainda, tirar uma conclusão e deixamos esta questão como proposta de trabalho futuro com a sugestão de se conseguir cristais de CGGG com Er^{3+} e Cr^{3+} em variadas concentrações para tornar possível chegar a conclusões desse estudo por RPE.

Mas, na amostra 1391 com concentrações nominais de 1% de Cr^{3+} e 3% de Er^{3+} , não observamos sinal do érbio. Isto indica que a quantidade do mesmo, realmente presente na amostra deve ser menor que a indicada pelo fabricante.

5.5 - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Neste trabalho obtivemos pela primeira vez os seguintes resultados:

- 1) O espectro de ressonância teórico do Cr^{3+} no CGGG com a resolução de todas as linhas de transição para simetria C_{3i} levando em consideração o mecanismo da estrutura fina.
 - 2) Conseguimos identificar as linhas de ressonância nos espectros medidos do Cr^{3+} no CGGG em um dos quatro sítios octaédricos não equivalentes magneticamente na frequência 34,5GHz.
 - 3) Melhoramos o cálculo do parâmetro de campo cristalino, D , do íon Cr^{3+} alojado no sítio com simetria pontual C_{3i} .
- c) Calculamos os parâmetros anisotrópicos do Hamiltoniano de spin para os íons Cr^{3+} e Er^{3+} e isotrópico para o Mn^{2+} .

Os resultados obtidos nos levam a concluir que no caso do CGGG com impurezas de Cr^{3+} como único dopante os resultados estão em bom acordo com o modelo axial. Mostramos que o fator g não é isotrópico como está na literatura, especialmente nos artigos de NOSENKO e Colaboradores. As amostras que possuem os íons Er^{3+} e Cr^{3+} apresentaram parâmetros g_{\parallel} , g_{\perp} e D que sugerem uma simetria mais baixa do que a axial com grupo pontual C_{3i} e deixamos para trabalhos futuros essa investigação visto que não dispusemos de amostras com outras concentrações destes íons de tal forma que permitisse realizar análises mais detalhada dos espectros incluindo as linhas hiperfinas entre os dados a serem obtidos, bem como variações com a temperatura em banda Q até temperaturas da ordem de 4.2K.

Como continuidade deste trabalho com impurezas magnéticas em "garnet" CGGG, poderíamos ainda citar:

- A interpretação para a forma de linha das transições do íon Cr^{3+} no CGGG, estudadas em banda Q.
- Estudo da irradiação por raios X nas amostras que apresentaram impurezas acidentais de Mn^{2+} fazendo controle de temperatura e de irradiações por raios X e gama.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAGAM, A. & BLEANEY, B. - Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions. Oxford, Clarendon Press, 1970.
- ABRAGAM, A. & PRYCE, M.H.L., Proc. Roy. Soc. (London), Ser A205, 135-153 (1951).
- ANTYUKHOV, A.M., MOISEEV, N.V., ANTYUKHOV, O.A., PAMPUKHA, A.K. & EGOROV, G.V., Sov. Phys. Solid State, 26(11), 2098-2099 (1984).
- BARAN, M., PIECHOTA, S. & PAJACZKOWSKA, A., Acta Phys. Polon., Part A, 59, 47 (1981).
- BHAGAT, S.M. & SAYADIAN, H.A., J. Magn. Magn. Mat., 61, 151-161 (1986).
- BERNARDI JR, L.J., Comunicação pessoal, IFQSC, (1991).
- CARSON, J.W. & WHITE, R.L., J. Appl. Phys., 32, 1787 (1961).
- DAVENPORT, A.T. & BOOTH, A.R., Stereographic Projections of the Cubic and Close Packed and Hexagonal lattices, London, Butterworths, (1970).
- DAMEN, J.P.M., PISTORIUS, J.A. & ROBERTSON, J.M., Mat. Res. Bull., 12, 73-78 (1977).
- DOUGLAS, I.N., phys. stat. sol. (a)9, 635-641 (1972).
- FEHER, E.R., Phys. Rev. 136(1a), A145-A157 (1964).
- EULER, F. & BRUCE, J.A., Acta. Crystallogr., 19, 971 (1965).
- GAO, Y., YAMAGA, M., OGIHARA, C., O'DONNELL, K.P. & HENDERSON, B., J. Phys. Condens. Matter. 4, 7307-7516 (1992).
- GELLER, S. e GILLES, M.A., J. Phys. Chem. Solids, 3, 30 (1957).
- GESCHWIND, S., Phys. Rev., 121, 363 (1961).
- GEUSIC, J.E., PETER, M. & SCHULZ DU BOIS, E.O., Bell System Tech. J. 38, 291-296 (1959).

- GILLES, M.A. e GELLER, S., Phys. Rev., 110, 73 (1958).
- GUPTA, R.P., SEEHRA, M.S. & VEHSE, W.E., Phys. Rev. B, 5, 92 (1972).
- HODGES, J.A., DORMANN, J.L. e MAKRAM, H., Phys. Status Solidi 35, 53 (1969).
- JOHAN, Z. e OUDIN, E., C.R. Acad. Sc. Paris, t.303, Série II, N^o 9, 811-816 (1986).
- KAMISNSKII, A.A., BUTASHIN, A.V., MARKBAEV, A.K., MILL', B.V. & URUSPVSKAYA, A.A., Sov. Phys. Crystallogr., 32(3), 413-415 (1987).
- KOURY, E.F., Comunicação pessoal, IFQSC, (1991).
- MARYANOWSKA, A. & PIETRAZAK, J., phys. stat. sol. (a) 68, K185 (1981).
- MELO, W.L.B., Comunicação pessoal, IFQSC, (1990).
- NOSENKO, A.E., OTKO, A.J., KRAVCHISHYN, V.V. & KOSTYK, L.V., phys. stat. sol. (a) 80, 373-386 (1983).
- NOSENKO, A.E. & PADLYAK, B.V., Sov. Phys. Solid State, 31(2), 317-318 (1989).
- NOSENKO, A.E., PADLYAK, B.V., KRAÏNYUK, G.G. & KRAVCHISHIN, V.V., Sov. Phys. Solid State, 25(9), 1657-1658 (1983).
- NOSENKO, A.E., PADLYAK, B.V. & KRAVCHISHIN, V.V., Fiz. Elektron. (LVOV), 33, 73-77 (1989).
- NOVAK, G.A. e GIBBS, R.L., Amer. Mineral., 56, 791 (1971).
- NOVAK, P. e VOSIKA, L., CZECH., J. Phys. B 33, 1134-1147 (1983).
- PADLYAK, B.V., Sov. Phys. Solid State, 33(6), 1039-1041 (1991).
- PADLYAK, B.V. & NOSENKO, A.E., Sov. Phys. Solid State, 30(6), 1027-1030 (1988).

- PADLYAK, B.V. & NOSENKO, A.E., Sov. Phys. Solid State, 31(2), 317-318 (1989).
- PELLÉ, F., DENIS, J.-P., BLANZAT, B. & PANNEL, C., Mat. Res. Bull. 12, 511-517 (1977).
- PETERMANN, K. e HUBER, G., J. Lumin., 31 & 32, 71-77 (1984).
- PILBROW, J.R., J. Magn. Reson. 31, 479-490 (1978).
- PHILIPS, T. G. e WHITE, R. L., Phys. Rev. 160, 316 (1967).
- SAMPAIO, J. F., "Estudo de Centros AsO_4^{4-} em Cristais de CsH_2AsO_4 , por E.P.R.", tese de doutoramento, Depto. Física, UFMG, Belo Horizonte (1986).
- SARTORI, J.C., "Construção de um sistema para Ressonância Paramagnética Eletrônica em baixa Freqüência: Banda L e Banda S" tese de doutoramento, IFQSC, Depto. de Física e Ciências dos Materiais, USP, São Carlos (1991).
- SCHWER, L.J. & CUNNINGHAM JR, J.R., J. Appl. Phys., 37, 449 (1966).
- SIMONAITIS, V.K., Monografia para o Título de B.sC.,M.I.T. (1986).
- TAUBER, A., BANKS, E. e KEDESY, Acta. Crystallogr., 11, 893-894 (1958).
- TOLKSDORF e WOLFMEIER em: LANDOLT-BÖRNSTEIN: New Series, Vol.12a Springer Verlag, Berlin, 1978.
- WANG, F.F.Y., "Physical and Chemical Properties of Garnets" Treatise on Materials Science and Technology. Edited by Herbert Herman, Volume 2 . Academic Press, New York and London, (1973).
- WOLF, W.P., BALL, M., HUTCHINGS, M.T., LESAK, M.J.M. e WYATT, A.F.G., J. Phys. Soc. Japan, 17-Suppl. B-1, 443-448 (1962).

WOOD, D.L., FERGUNSON, J., KNOX, K. e DILLON Jr, J.F., J. Chem. Phys., 39 (4), 890-898 (1963).

WOSIK, J. & BUTASHIN, A.V., J. Phys. C: Solid State Phys. 19 6081-6085 (1986).