

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”

**ESTUDOS DAS PROPRIEDADES
MAGNÉTICAS E ESTRUTURAIS DO
COMPOSTO $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$**

Ricardo Rodrigues Urbano

Orientador: Dr. Carlos Rettori

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Carlos Rettori (Orientador) - IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Nei Fernandes de Oliveira Jr. - USP/SP

Prof^a. Dra. Íris Concepción Linares de Torriani - IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. José Pedro Donoso Gonzales (Suplente) - USP/São Carlos

Prof. Dr. Oscar Ferreira Lima (Suplente) - IFGW/UNICAMP

Campinas/SP
30 de maio de 2000

*À minha esposa
Ana Paula Andreo Urbano.*

AGRADECIMENTOS

Dedico a este item algumas poucas e importantes palavras.

É com imensa satisfação que posso dizer que o trabalho chegou ao final. Todavia, ao longo desta dura caminhada houveram momentos em que talvez, sua concretização não se tornasse possível, não fosse as palavras, a ajuda e a paciência com que algumas fundamentais pessoas puderam prover transmitindo a confiança e esperança necessárias.

Gostaria de estender aqui, um particular agradecimento ao meu orientador Prof. Dr. Carlos Rettori onde sempre encontrei a conversa e o apoio necessário em todos os momentos que precisei. Minha eterna gratidão por ele saber ser professor, mestre e amigo de sempre, fornecendo-me a base para que me tornasse o profissional que sou hoje. O mestre não é um homem que ensina, o mestre é alguém que acorda.

Outra importante pessoa que participou de minha vida como físico, e que jamais poderia deixar de agradecer, foi o Prof. Dr. Pascoal J. G. Pagliuso que primeiro introduziu-me ao trabalho de pesquisa em magnetismo e que foi de fundamental importância na etapa inicial de minha carreira.

Agradeço também ao prof. Dr. Gaston E. Barberis, o qual estive sempre de prontidão quando necessário, oferecendo de boa vontade qualquer ajuda. Fica aqui o meu muito obrigado pelas valiosas “charlas” que tivemos.

É também um prazer agradecer a ajuda que recebi durante todo este período de todos meus colegas e amigos os quais compartilharam comigo cada momento desta etapa. Muito obrigado Nelson O. Moreno Salazar, Maurício da Silva Sercheli, Ana Lúcia Brandl e Herculano da Silva Martinho.

Agradeço a todos que participaram e colaboraram diretamente do trabalho como aos prof. Dr. Zacharias Fisk e John Sarrao pelo fornecimento das amostras, a prof^a. Dra. Íris Torriani e ao Oscar Armando pelas medidas e análises dos resultados de Difração de Raios-X, ao prof. Dr. José A. Sanjurjo e Eduardo Granado pelas medidas de Espectroscopia Raman, assim como ao prof. Dr. Roberto Caciuffo também pelas medidas e análises dos dados de Difração de Nêutrons. A A. Hassan pelas medidas de RPE a altas frequências (Banda-W).

*Não deixando de lembrar, um especial agradecimento ao Prof. Saul Oseroff por toda colaboração, discussão e análise partilhada durante o estudo. Agradeço também ao Prof. Dr. George Martins pelo tratamento teórico e construção do programa para simulações da variação dos valores-*g* comprovando sua veracidade.*

Gostaria de agradecer também a imensa paciência da minha amiga e secretária Valéria que não poupou esforços nem tempo para resolver os “problemas burocráticos” surgidos, assim como, aos técnicos Gonçalo (Diamond), Celso (Celsujeira) e Zairo por todos os “pormenores” resolvidos para um melhor desenvolvimento do trabalho, porque na construção de uma peça teatral, não existe um cenário se não há quem o construa. Por detrás dos bastidores é que estão os grandes responsáveis pela realização da peça.

À meus pais e irmãos pela compreensão e apoio durante todos estes anos.

Finalmente, eu expresso meus sinceros agradecimentos à minha esposa Ana Paula Andreo Urbano por ter estado sempre ao meu lado, tanto nos maus como nos bons momentos desta longa caminhada.

E, como não poderia deixar de mencionar, um agradecimento especial a Fapesp por todo o patrocínio e oportunidade cedida para o desenvolvimento deste projeto.*

...e a Deus, por tudo.

Ricardo R. Urbano.

* Este processo foi financiado pela Fapesp, Proc. # 97/12648-0.

“Não sei como o mundo me vê, mas eu me sinto como um garoto brincando na praia, contente em achar aqui e ali uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita, tendo sempre diante de mim, ainda por descobrir, o grande oceano da verdade.”

Isaac Newton.

RESUMO

Desde sua descoberta, os supercondutores de alta temperatura crítica (T_c) têm sido centro de intensos estudos em busca de esclarecimentos para se entender e descrever a natureza e as propriedades físicas do estado supercondutor destes materiais, podendo com isso, viabilizar seu aproveitamento para aplicação tecnológica.

Recentemente, vários tipos de óxidos supercondutores de alta- T_c têm sido encontrados. Esta corrida para obter tais compostos se deu devido a ambição de compreender o mecanismo de supercondutividade nos óxidos de Cu, incentivando a criação de vários outros materiais, também óxidos, baseados em metais de transição (*3d*). Dessa maneira, nesta última década, os estudos das propriedades físicas e estruturais de óxidos de estruturas tipo K_2NiF_4 têm sido sujeito de grande interesse. Levadas por esta motivação, várias investigações sobre os efeitos da dopagem por buracos (*hole-doping*) via substituição de Li em La_2CuO_4 e La_2NiO_4 têm sido realizadas (Sarraf *et al.*, 1996). Com base nos resultados obtidos para $La_2Cu_{1-x}Li_xO_4$ é que os compostos $La_2Ni_{1-x}Li_xO_4$ dopados via substituição de Li foram sintetizados e estudados neste trabalho.

As técnicas utilizadas foram fundamentalmente Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) em 4 bandas (S (4.1 GHz), X (9.5 GHz), Q (34.5 GHz) e W (218.7 GHz)), magnetização *dc*, Espectroscopia Raman e Difração de Raios-X e de Nêutrons em função da temperatura (T). Estudos estruturais confirmam um parcial ordenamento dos cátions Ni e

Li em sítios metálicos. Com a diminuição da temperatura, medidas de RPE mostram um aumento na anisotropia do valor-g ($g_{\perp} - g_{\parallel}$) e experimentos de Difração de Nêutrons e de Raios-X comprovam um aumento na razão dos parâmetros de rede c/a . Estes resultados são interpretados em termos da estabilização do íon Ni^{3+} ($3d^7$) na configuração *low-spin* ${}^2A_{1g}$ associada às distorções do octaedro de NiO_6 devido a presença do efeito Jahn-Teller nestes compostos.

ABSTRACT

Since their discovery, superconductors of high critical temperature (T_c) have been the center of intense studies in search of understanding and description of the nature and physical properties of the superconducting state in these materials, so as to make possible their technological application.

Recently, several types of high critical temperature superconducting oxides have been found. This race to obtain such compounds has been taking place because of an ambition to understand the mechanism of superconductivity in copper oxides, and thus stimulating the development of various other oxides based on transition metals. So, in the last decade, studies of the physical and structural properties of K_2NiF_4 structured oxides have been subject of much interest.

Driven by this motivation, several investigations into the effects of hole-doping via substitution of Li in La_2CuO_4 have been carried out (Sarrao et al, 1996). Based on the results obtained for $La_2Cu_{1-x}Li_xO_4$, the compounds $La_2Ni_{1-x}Li_xO_4$ (doped via substitution of Li) were synthesized and studied in the present work.

The techniques used were basically Electron Paramagnetic Resonance (EPR) in 4 Bands (S (4.1 GHz), X (9.5 GHz), Q (34.1 GHz) and W (218.7 GHz)), *dc* magnetization, Raman Spectroscopy, X-ray and Neutron Diffraction as a function of temperature (T). Structural studies confirm a partial cation ordering of Ni and Li at the metal sites. As the

temperature decreases, EPR measurements indicate an increase in the g-value anisotropy ($g_{\perp} - g_{//}$), and experiments of Neutron and X-ray Diffraction prove an increase in the lattice parameters ratio c/a . These results are interpreted in terms of the stabilization of the ion Ni^{3+} ($3d^7$) in the ${}^2A_{1g}$ low-spin configuration associated with the distortions of the NiO_6 octahedron due to the presence of Jahn-Teller effect in these compounds.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL	01
2. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	03
2.1. FUNDAMENTOS DA RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)	03
2.1.1. CAMPO DE APLICAÇÃO	06
2.1.2. INFORMAÇÃO OBTIDA ATRAVÉS DA TÉCNICA DE RPE	06
2.1.3. O FENÔMENO DA RESSONÂNCIA	07
2.1.4. TRATAMENTO FENOMENOLÓGICO DE RPE	11
MOVIMENTO DO MOMENTO MAGNÉTICO $\vec{\mu}$ DE UMA PARTÍCULA ELEMENTAR EM UM CAMPO MAGNÉTICO CONSTANTE	11
EFEITO DE UM CAMPO MAGNÉTICO OSCILANTE	15
EQUAÇÃO DE BLOCH FENOMENOLÓGICA	19
2.1.5. UM TÍPICO ESPECTRÔMETRO: DE QUE CONSISTE?	24

O SISTEMA CAVIDADE _____	26
A PONTE DE MICROONDA _____	29
O SISTEMA MAGNÉTICO _____	32
O SISTEMA DE MODULAÇÃO E DETECÇÃO _____	33
PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DO ESPECTRÔMETRO _____	35
2.2. A SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA _____	37
2.2.1. O PARAMAGNETO SIMPLES _____	39
2.2.2. O MAGNETÔMETRO _____	49
OPÇÃO RSO (RECIPROCATING SAMPLE OPTION) _____	52
3. $LA_2Ni_{1-x}Li_xO_4$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$) _____	54
4. DETALHES EXPERIMENTAIS _____	59
4.1. AMOSTRAS PADRÃO E NÚMEROS DE SPINS _____	62
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO _____	66
5.1. ANÁLISE DOS DADOS _____	92
6. CONCLUSÕES _____	97
ANEXO _____	99
ANEXO I: CÁLCULOS PARA A DETERMINAÇÃO DOS VALORES-g: g_{\perp} e g_{\parallel} _____	100
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS _____	110

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1:** Variação das energias dos estados de spin como função do campo magnético aplicado. _____ 08
- Figura 2.2:** Precessão do momento magnético $\vec{\mu}$ em torno do campo magnético constante \vec{H}_0 ($xôy$ é o plano de rotação de \vec{H}_1). _____ 15
- Figura 2.3:** Projeção de $\vec{\mu}$ no plano de rotação \vec{H}_1 , em fase (a) e anti-fase (b) com o campo oscilante \vec{H}_1 . Fonte: Sorin e Vlasova, 1973. _____ 16
- Figura 2.4:** Campo magnético efetivo em um sistema rotante de coordenadas. Fonte: Sorin e Vlasova, 1973. _____ 18
- Figura 2.5:** Precessão de $\vec{\mu}$ quando imposto, simultaneamente, um campo magnético variável e um campo magnético constante, em um sistema fixo de coordenadas. Fonte: Sorin e Vlasova, 1973. _____ 19
- Figura 2.6:** Partes real e imaginária da susceptibilidade complexa $\chi = \chi' + i \chi''$ em função da frequência, para uma forma geral de linha lorentziana. Fonte: Sorin e Vlasova, 1973. _____ 23
- Figura 2.7:** Um típico espectrômetro de RPE. Fonte: Adaptado de Weber, 1995. ____ 25
- Figura 2.8:** (a) Cavidade de microonda retangular com modo de operação TE_{102} , (b) contorno do campo elétrico no plano $xôz$, e (c) fluxo de campo magnético no plano $xôy$. A é aproximadamente meio comprimento de onda, C é exatamente dois meios comprimento de onda e a dimensão B não é crítica, mas deve ser menor que meio comprimento de onda. Fonte: adaptado de Wertz e Bolton, 1972. _____ 26
- Figura 2.9:** Esboço do modo da cavidade (adaptado de Weber, 1995). _____ 28
- Figura 2.10:** Uso de um detector estático característico para converter vários níveis de voltagem de entrada em corrente de saída. Fonte Adaptado Wilmshurst, 1968. _____ 31

- Figura 2.11:** Efeito de uma pequena amplitude do campo de modulação (100 kHz) na corrente de saída do cristal detector, onde: (a) é a origem do sinal, (b) o sinal não retificado, e (c) a saída de um retificador sensível a fase. Fonte: Adaptado de Orton, 1968. _____ 34
- Figura 2.12:** Esquema de blocos de um espectrômetro de RPE. A imagem no monitor do computador representa o “dip” da cavidade. _____ 36
- Figura 2.13:** Função de Brillouin em função de x para diferentes valores de J . Fonte: Smart, 1966. _____ 47
- Figura 2.14:** Momentos magnéticos vs. H/T para (I) Cr^{3+} ($J=3/2$); (II) Fe^{3+} ($J = 5/2$) e (III) Gd^{3+} ($J = 7/2$). Os símbolos são resultados experimentais e as linhas cheias são gráficos da função de Brillouin ($B_J(x)$). Fonte: Henry, 1952. _____ 48
- Figura 2.15:** Esquema do magnetômetro SQUID contendo os seu principais componentes: **1** - Suporte de amostra; **2** – Mecanismo para girar a amostra; **3** - Mecanismo para o transporte da amostra; **4** – Visor; **5** - Sensor de nível de hélio; **6** – Magneto supercondutor; **7** – Impedância de fluxo (para controle de temperatura); **8** - Cápsula do sensor SQUID; **9** – Gabinete do Dewar; **10** - Dewar; **11** - Impressora; **12** – Fonte do Magneto; **13** - Controlador de temperatura; **14** – Gabinete; **15** - Unidade de distribuição de potência; **16** - Controlador Geral; **17** - Unidade de controle de fluxo de gás; **18** – Computador; **19** - Monitor. Fonte: adaptado de MPMS-5 System Manual, 1990. _____ 50
- Figura 2.16:** Esquema do sistema de detecção do Magnetômetro SQUID (modo RSO). Observe a típica curva de tensão \times posição da amostra. Fonte: adaptado de MPMS-5 System Manual, 1990. _____ 51
- Figura 3.1:** Diagrama de fase magnético e estrutural para $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ dependendo da concentração de dopagem do oxigênio. δ é a Quantidade de oxigênio total. As marcas verticais indicam a tentativa do contorno de fase para a solubilidade do oxigênio. _____ 56
- Figura 5.1:** Estrutura cristalográfica dos compostos (a) $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (grupo espacial $I4/mmm$) e do (b) $\text{La}_2\text{Ni}_{1/2}\text{Li}_{1/2}\text{O}_4$ (grupo espacial $Ammm$). _____ 68
- Figura 5.2:** Espectros de RPE dos compostos $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_4$ para valores de $0.0 \leq x \leq 0.5$. _____ 70
- Figura 5.3:** Espectros de RPE em temperatura ambiente do composto $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ para as quatro diferentes Bandas de frequência: W (218.77 GHz), Q (34.03 GHz), X (9.48 GHz) e S (4.09 GHz). _____ 73
- Figura 5.4:** Dependência dos valores-g com a frequência de microonda aplicada. Os pontos abertos representam o comportamento do valor médio do fator-g com a frequência aplicada. _____ 74

- Figura 5.5:** Dependência da largura de linha com a frequência de microonda aplicada para $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$. _____ 75
- Figura 5.6:** Evolução dos espectros de RPE em Banda-W (218.68 GHz) com a temperatura. _____ 76
- Figura 5.7:** Dependência dos valores- g , g_{\perp} e g_{\parallel} , com a temperatura para três diferentes Bandas: W (218.68 GHz), Q (34.11 GHz) e X (9.21 GHz). _____ 78
- Figura 5.8:** Dependência da largura de linha dos espectros de RPE com a temperatura para 4 diferentes Bandas: W (218.68 GHz), Q (34.11 GHz), X (9.21 GHz) e S (4.09 GHz). _____ 79
- Figura 5.9:** Susceptibilidade magnética normalizada a seu valor a $T = 300$ K está representada pelos triângulos (preto). Os círculos (vermelho) e os quadrados (azul) representam a evolução das intensidade dos espectros de RPE para as Bandas-X e Q, respectivamente, com a temperatura também normalizadas a seu valor em temperatura ambiente. _____ 81
- Figura 5.10:** Susceptibilidade magnética em função da temperatura está representada pelo triângulos pretos no gráfico principal. A linha cheia (vermelha) representa o ajuste tipo Curie-Weiss da curva de $\chi(T)$. O "inset" mostra a dependência do momento magnético efetivo, μ_{eff} , e de $\chi^{-1}(T)$ com a temperatura, para o composto $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$. _____ 83
- Figura 5.11:** Espectro de Difração de Raios-X em 300 K. A linha vermelha mostra os dados observados; a linha azul mostra os resultados calculados e, é apresentada abaixo, em verde, a diferença entre eles. O detalhe ampliado mostra 2 dos vários picos de superestrutura. _____ 84
- Figura 5.12:** Espectro de Difração de Nêutrons em 300 K. A linha cheia mostra os dados observados; os símbolos mostram os resultados calculados e, é apresentada abaixo a diferença entre eles. _____ 85
- Figura 5.13:** Espectros de Raman em 10 K não polarizado para o composto $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$. A frequência dos modos observados estão indicadas em cada um. A identificação dos modos são para temperatura ambiente. _____ 88
- Figura 5.14:** a) Dependência da frequência (cm^{-1}) com a temperatura para os dois picos mais intensos: 424 cm^{-1} e 700 cm^{-1} ; b) Dependência da largura de linha destes dois picos com a temperatura. Os pontos sólidos foram obtidos aumentando a temperatura e os pontos vazados o inverso. _____ 89

- Figura 5.15:** Dependência da razão dos parâmetros de rede c/a para o composto $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ medida e preparada por experimentos de difração de nêutrons. O “inset” mostra a dependência da razão c/a medida e preparada por experimentos de difração de raios-X. As linhas cheias representam o comportamento médio da curva. _____ 90
- Figura 5.16:** Diagrama dos níveis de energia do íon Ni^{3+} ($3d^7$) num campo cúbico sujeito a uma distorção tetragonal. _____ 92
- Figura 5.17:** Dependência calculada dos valores- g , g_{\perp} e $g_{//}$, como função de $\delta_{2,4}/\zeta$ e δ_2 . _____ 93
- Figura 5.18:** Níveis de energia para $T = 5 \text{ K}$ e $T = 271 \text{ K}$, obtidos a partir das simulações dos dos valores- g em função da temperatura. _____ 96

LISTA DE TABELAS

- Tabela 5.1:** Massa das amostras utilizadas para cada concentração de Li diferente no composto $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_4$. _____ 69
- Tabela 5.2:** Comparação dos parâmetros cristalinos de compostos com estruturas K_2NiF_4 ou derivados. Os valores dos parâmetros são dados em ângstrons. _____ 71
- Tabela 5.3:** Parâmetros estruturais e distâncias interiônicas para $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ refinados dos perfis de nêutrons em 2 K e 300 K. O fator de peso, $R = 0.48$, $\chi^2 = 4.0$. Os parâmetros de rede são dados em ângstrons. _____ 86

1. INTRODUÇÃO GERAL

Desde sua descoberta, os supercondutores de alta temperatura crítica (T_c) têm sido centro de intensos estudos em busca de esclarecimentos para se entender e descrever a natureza e as propriedades físicas do estado supercondutor destes materiais, podendo com isso, viabilizar seu aproveitamento para aplicação tecnológica.

Após a descoberta de supercondutividade em sistemas $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_{4+\delta}$ (Bednorz e Müller, 1986), vários tipos de óxidos supercondutores de alta- T_c também têm sido encontrados. Esta corrida para obter tais compostos se deu devido a ambição de compreender o mecanismo de supercondutividade nestes óxidos de Cu, incentivando a criação de vários outros materiais, também óxidos, baseados em metais de transição ($3d$). Dessa maneira, nesta última década, os estudos das propriedades físicas e estruturais de óxidos com estruturas tipo K_2NiF_4 têm sido sujeito de grande interesse.

Recentes pesquisas mostraram que os materiais isomorfos $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ não apresentaram supercondutividade embora Kakol *et al*, terem reportado tal fenômeno para $x = 0.2$ (Kakol *et al*, 1989). Há considerável quantidade de informações provenientes de estudos sobre efeitos da dopagem com Sr fora dos planos de NiO_2 como também de Li nestes planos, despertando ainda mais o interesse no estudo destes sistemas.

2. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Este capítulo será dedicado a uma breve introdução das técnicas de: Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) e Magnetização *dc* (susceptibilidade magnética $\chi(T)$), fundamentais neste trabalho.

É sempre interessante lembrar que estaremos abordando o assunto de forma bastante sucinta, deixando o detalhado tratamento para literaturas específicas da área.

2.1. FUNDAMENTOS DA RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)

Durante a Segunda Guerra Mundial o grande interesse na transmissão de informações através de ondas eletromagnéticas foi motivado baseado no estudo do desenvolvimento do radar. Vários problemas técnicos que surgiram na ocasião foram sanados através desta intensa investigação (Poole, 1983). Dentre eles podemos citar:

- o desenvolvimento de geradores de microondas de alta potência (magnetrons) para produzir o sinal dos radares;
- o desenho de antenas altamente direcionais para transmitir o sinal e receber o eco;

- a construção de sensíveis detectores (cristais) para detectar o eco bem como o desenvolvimento de métodos eletrônicos para distinguir o eco de um sinal transmitido e para determinar a distância do alvo através do atraso do tempo do mesmo após um pulso transmitido;
- o aperfeiçoamento de amplificadores de banda estreita, detectores *lock-in*, e outros circuitos redutores de ruídos para aumentar a sensibilidade do sistema de radar; e
- desenho de sistemas de observação de dados tal como o osciloscópio.

No final da Guerra, as tecnologias eletrônica e de microonda tiveram um avanço muito grande a tal ponto em que Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) e Espectrômetros de microonda pudessem ser construídos com a sensibilidade e resolução requerida. Bleaney e Penrose (1946) e Good (1946) desenvolveram os mais detalhados estudos de absorção de microondas na molécula de amônia, enquanto Zavoisky (1945) e Cumberrow e Halliday (1946) observaram ressonância ferromagnética em íons de Fe. Neste mesmo tempo, Bloch (1946), Bloch, Hansen e Packard (1946); Purcell (1946); Purcell, Bloembergen e Pound (1946); e Purcell, Torrey e Pound (1946) fundaram o campo da Ressonância Magnética Nuclear. Durante os últimos 50 anos, estes campos de pesquisa têm crescido tremendamente.

A RPE foi descoberta, como documentado, por Zavoisky, em 1945, na cidade de Kazan, na antiga URSS. Seus primeiros experimentos tratavam da absorção de ressonância em sais de íons de ferro (Al'tshuler e Kozyrev, 1964; Pake, 1962).

Zavoisky desenvolveu um método novo e mais rápido de estudar a ressonância paramagnética. Ao invés de observar a quantidade de calor liberado pela substância paramagnética, como fez Gorter (relaxação), começou a medir a diminuição da energia do campo de alta freqüência,

como resultado da absorção. Com o intuito de obter curvas da absorção de ressonância paramagnética bem resolvidas, ele utilizou a faixa de frequência de 3 GHz, o que era um valor acima dos utilizados na época. Assim, não só obteve sucesso em descobrir o fenômeno de ressonância paramagnética, como também investigou algumas de suas propriedades, aumentando consideravelmente a abrangência dos estudos de relaxação paramagnética.

Desde sua descoberta, RPE tem sido desenvolvida rapidamente sendo aplicada a um amplo campo de pesquisa, como por exemplo solução de problemas de física do estado sólido, física nuclear, química e engenharia. Essencialmente, esta técnica constitui um ramo de espectroscopia de alta resolução utilizando frequências na região de microondas ($\sim 10^9$ - 10^{11} c/s).

RPE difere de uma simples espectroscopia de microonda por ser aplicada somente a materiais paramagnéticos cujos níveis de energia devem ser separados pela aplicação de um campo magnético (Efeito Zeeman). É uma técnica de alta sensibilidade, funcionando como uma sonda local e, sendo relevante somente para sistemas paramagnéticos, altamente seletiva. Onde aplicável, ela produz corretas e detalhadas informações muitas vezes não possíveis de serem obtidas através de outros métodos como veremos a seguir (2.1.2).

2.1.1. CAMPO DE APLICAÇÃO

Em princípio, a técnica de RPE deve ser aplicada para investigar qualquer sistema atômico ou molecular em que há elétrons desemparelhados. Na prática tem sido aplicada em muitos campos (Orton, 1968). Eles incluem, dentre outros:

1. Materiais contendo átomos dos elementos de transição com camadas internas incompletas, como por exemplo o grupo do *ferro e terras raras*;
2. Metais ordinários, os elétrons de condução;
3. Materiais *ferro-* , *antiferro-* e *ferrimagnéticos*;
4. Imperfeições cristalinas localizadas (por ex. Centro F: elétron preso a uma vacância de um íon negativo);
5. Elétrons desemparelhados em semicondutores; e
6. Radicais livres em estados sólido, líquido ou gasoso.

2.1.2. INFORMAÇÃO OBTIDA ATRAVÉS DA TÉCNICA DE RPE

Para ser mais informativo, um espectro de RPE de um sistema paramagnético particular deverá ser obtido para várias temperaturas, várias frequências e também várias potências de microonda (Bersohn e Baird, 1966). Algumas vezes, aplica-se a técnica para identificar um íon metal de transição desconhecido ou mesmo um defeito na rede, ou ainda distinguir entre muitos estados de valência deste mesmo íon. O espectro de RPE freqüentemente identifica o sítio da rede e as simetrias das espécies paramagnéticas, particularmente se dados de um monocristal

são avaliados. Consideráveis informações podem ser obtidas sobre o núcleo na imediata vizinhança do spin em observação, e algumas vezes, dados de tempo de relaxação detectam efeitos de longo alcance. Constantes de difusão, tempos de correlação e tipos de hidratação também podem ser determinados através dos espectros de RPE de soluções. Ligações químicas em moléculas e cristais algumas vezes são caracterizados por estudos de RPE. A massa efetiva de átomos em semicondutores também podem ser deduzidas, assim como concentrações de espécies paramagnéticas.

2.1.3 O FENÔMENO DE RESSONÂNCIA

O fenômeno de RPE é mais simplesmente explicado por considerar primeiramente o comportamento de um elétron livre (Wilmshurst, 1968). De acordo com a teoria quântica, o elétron possui um momento magnético intrínseco relacionado ao seu spin. Na presença de um campo magnético, ele irá sentir então a atuação de um torque tendendo alinhar seu momento magnético com o campo. A energia do sistema, no entanto, depende do ângulo entre o momento magnético e o campo magnético aplicado. Dessa forma, a teoria quântica estipula que somente dois valores de energia são permitidos, significando que o spin do elétron só pode assumir dois ângulos relativos ao campo aplicado (0° ou 180°).

Se a radiação eletromagnética está aplicada com uma frequência que corresponde a separação entre as energias permitidas, a energia é absorvida do campo eletromagnético.

Este é o fenômeno de RPE. A condição de ressonância é obtida assumindo que o momento magnético do elétron é β (μ_B), o magneton de Bohr, e que cada momento deve estar alinhado, paralelo ou antiparalelo, ao campo magnético aplicado. É então mostrado que a diferença de energia ΔE entre as duas condições é dada pela Equação 2.1 e ilustrado na Figura 2.1.

$$\Delta E = g \beta H_0 = 2 \beta H_0 \quad (2.1)$$

onde H_0 é o valor do campo magnético aplicado e o fator- g para o elétron livre é tomado como 2.

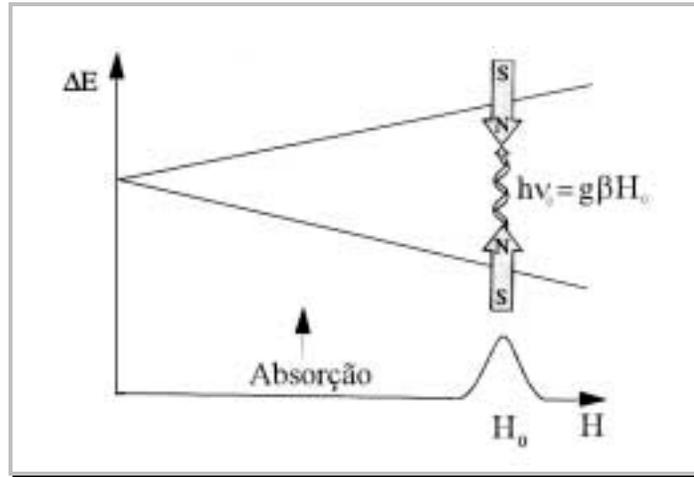


Figura 2.1: Variação das energias dos estados de spin como função do campo magnético aplicado.

Se considerarmos, por outro lado, elétrons ligados ao átomo, as condições se tornam um pouco diferentes (Wilmshurst, 1968). Muitas vezes o fenômeno de RPE não é observado devido aos elétrons tenderem a se emparelhar uns com os outros. Onde o emparelhamento está completo, virtualmente nenhum magnetismo devido ao spin é observado e o material é considerado diamagnético. Quando o emparelhamento está incompleto, a substância é considerada paramagnética e RPE geralmente é observada. No caso de elétrons ligados, a condição para ressonância é dada pela Equação 2.2.

$$\Delta E = h\nu_0 = g \beta H_0 \quad (2.2)$$

onde: g é então chamado de *fator de separação espectroscópico* (FSE) e ν_0 é a frequência na qual ocorre RPE.

Para elétrons livres, o valor- g é igual a 2.002319, enquanto que para elétrons desemparelhados em átomos, moléculas e cristais, os valores- g são distintos a este e dependerão dos detalhes eletrônicos decada composto em particular.

Não devemos confundir o fator de separação espectroscópico g com o fator de Landé. Na verdade, o fator- g é igual ao fator de Landé somente para o caso de 1 elétron livre, onde $L = 0$ e o valor do momento angular total J é igual ao valor do momento angular de spin S . Ver Equação 2.3.

$$g_J \cong \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \frac{S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)} = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} = 2 = g \quad (2.3)$$

Usualmente, é através deste valor- g (FSE) que definimos a posição da linha de RPE, ou seja, através de uma função basicamente da razão da frequência pelo campo magnético na condição de ressonância, como mostrado na Equação 2.4 (Bersohn e Baird, 1966).

$$\left(g = \frac{h \nu_0}{\beta H_0} = 714.488 \frac{\nu_0(\text{GHz})}{H_0(\text{G})} \right) \quad (2.4)$$

Em princípio, a condição de ressonância é válida para qualquer frequência de microonda. Todavia, há muitas considerações que limitam a escolha da frequência de radiação (Wertz e Bolton, 1972). Uma delas é a sensibilidade; esta condição requer que a frequência deve ser tão alta quanto possível, desde que a sensibilidade de um espectrômetro de RPE aumenta aproximadamente com o quadrado da frequência (ν^2).

Três fatores impõem um limite na frequência de microonda aplicada:

- i) o tamanho da amostra; em altas frequências (~30 a 40 GHz), as dimensões da cavidade ressonante são da ordem de poucos milímetros. Sendo assim, apesar da sensibilidade *por unidade de*

volume ser alta, o volume da amostra fica limitado em cerca de 0.02 cm^3 .

- ii)* altas frequências requerem altos campos magnéticos homogêneos sobre o volume da amostra. Com eletroímãs convencionais, campos magnéticos homogêneos, suficientemente maiores que 25.000 G, são relativamente difíceis de serem produzidos. Dessa forma, a utilização de magnetos supercondutores é necessária para a produção de campos da ordem de 100.000 G.
- iii)* para amostras aquosas, absorções dielétricas prejudicam seriamente a sensibilidade com o aumento da frequência.

Estes e outros fatores têm resultado na escolha de cerca de 9.5 GHz como frequência de trabalho da maioria dos espectrômetros comerciais. Radiação nesta frequência é propagada na tão chamada guia de onda de banda-X; esta guia de onda é apropriada para o intervalo de frequência de 8.2 a 12.4 GHz. Para monocristais e amostras com baixa perda dielétrica, é muito útil trabalhar em cerca de 35 GHz, ainda dentro de um intervalo de 33 a 50 GHz, referindo a banda-Q. Então, banda-Q é geralmente tomada como um conveniente limite superior para a maioria das propostas onde altas frequências têm sido usadas. Para frequências da ordem de 70 GHz é extremamente difícil de se fazer cavidades com alto-Q e a técnica então utilizada, consiste em colocar a amostra através de uma guia de onda usual tal que ela forma uma cavidade dielétrica (Mock, 1960). Nestas frequências as guias de onda são tão pequenas que o *gap* do magneto sendo pequeno, torna-se fácil de atingir os campos homogêneos necessários.

2.1.4. TRATAMENTO FENOMENOLÓGICO DE RPE

A teoria fenomenológica de ressonância paramagnética eletrônica está baseada na descrição clássica do comportamento dinâmico do vetor momento magnético $\vec{\mu}$ de uma partícula, ou do correspondente momento magnético \vec{M} de um *ensemble* de partículas em um campo magnético externo. Embora as equações de Bloch, que descrevem a magnetização macroscópica de um *ensemble* de partículas, tenha sido primeiramente aplicada para a ressonância magnética nuclear (NMR), elas podem ser modificadas para se obter uma explicação compreensiva do fenômeno de RPE, diferindo do fenômeno de NMR somente na faixa de frequência do campo oscilante. A teoria de Bloch foi originalmente aplicada para um sistema paramagnético de 2 níveis, mas não há dificuldade alguma em estendê-la para a descrição de absorção e relaxação paramagnética de um sistema de vários níveis (Sorin e Vlasova, 1973).

MOVIMENTO DO MOMENTO MAGNÉTICO $\vec{\mu}$ DE UMA PARTÍCULA ELEMENTAR EM UM CAMPO MAGNÉTICO CONSTANTE

No tratamento clássico, se associarmos um momento magnético ao movimento microscópico do elétron em sua órbita, teremos uma relação geral entre este momento magnético e o momento angular orbital, dada pela Equação 2.5.

$$\vec{\mu}_L = \frac{e}{2m_e} \vec{L} = \gamma \vec{L} \quad (2.5)$$

onde $\vec{\mu}_L$ é o momento magnético orbital, e é a carga fundamental do elétron, m_e é a massa do elétron, γ é a razão giromagnética e \vec{L} (igual a $m_e \vec{v} \times \vec{r}$), o momento angular.

Se associarmos também um momento magnético ao movimento angular intrínseco do elétron, ou seja, o momento angular de spin \vec{S} , teremos a Equação 2.6.

$$\vec{\mu}_S = g_e \frac{e}{m_e} \vec{S} = \gamma \vec{S} \quad (2.6)$$

onde g_e é o fator de Landé do elétron com valor 2,0023.

Genericamente, podemos associar o momento angular total \vec{J} , dado pela soma dos momentos angulares orbital e de spin ($\vec{L} + \vec{S}$), a um momento magnético, como

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{J} \quad (2.7)$$

Quando na presença de um campo magnético externo \vec{H}_0 , este momento magnético sofre a ação de um torque ($\vec{\tau}$), que tende a alinhar $\vec{\mu}$ com \vec{H}_0 .

$$\vec{\tau} = -\vec{\mu} \times \vec{H}_0 \quad (2.8)$$

Por sua vez, a energia magnética associada ao momento magnético na presença do campo magnético externo é dada por

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_0 \quad (2.9)$$

O momento angular total \vec{J} varia com uma taxa correspondente ao seu torque, como mostrado na Equação 2.10.

$$\vec{\tau} = \frac{d\vec{J}}{dt} \quad (2.10)$$

A partir destas considerações, podemos obter da Equação 2.8, a relação

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = \frac{1}{\gamma} \frac{d\vec{\mu}}{dt} \quad (2.11)$$

Portanto, teremos a Equação 2.12, a qual é a equação de movimento para o momento magnético $\vec{\mu}$.

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = -\gamma(\vec{\mu} \times \vec{H}_o) \quad (2.12)$$

Vemos então que as equações de movimento ao longo dos eixos cartesianos fixos (sistema do laboratório) são dadas por:

$$\frac{d\mu_x}{dt} = -\gamma(\mu_z H_y - \mu_y H_z) \quad (2.13)$$

$$\frac{d\mu_y}{dt} = -\gamma(\mu_x H_z - \mu_z H_x) \quad (2.14)$$

$$\frac{d\mu_z}{dt} = -\gamma(\mu_y H_x - \mu_x H_y) \quad (2.15)$$

Considerando o campo magnético ao longo do eixo z constante, com $H_z = H_0$ e $H_x = H_y = 0$, teremos das Equações 2.13, 2.14, 2.15 as relações a seguir:

$$\frac{d\mu_x}{dt} = \gamma(\mu_y H_0) = \omega_0 \mu_y \quad (2.16)$$

$$\frac{d\mu_y}{dt} = -\gamma(\mu_x H_0) = -\omega_0 \mu_x \quad (2.17)$$

$$\frac{d\mu_z}{dt} = 0 \quad (2.18)$$

onde $\omega_0 = \gamma H_0$ é a frequência.

A solução destas equações é dada então por:

$$\mu_x(t) = a \cos(\omega_0 t) \quad (2.19)$$

$$\mu_y(t) = -a \sin(\omega_0 t) \quad (2.20)$$

$$\mu_z(t) = cte \quad (2.21)$$

Logo, podemos observar que o momento magnético $\vec{\mu}$ realiza um movimento de precessão em torno do campo \vec{H}_0 , com uma frequência constante, ω_0 , formando um ângulo fixo com a direção do campo. Ver Figura 2.2.

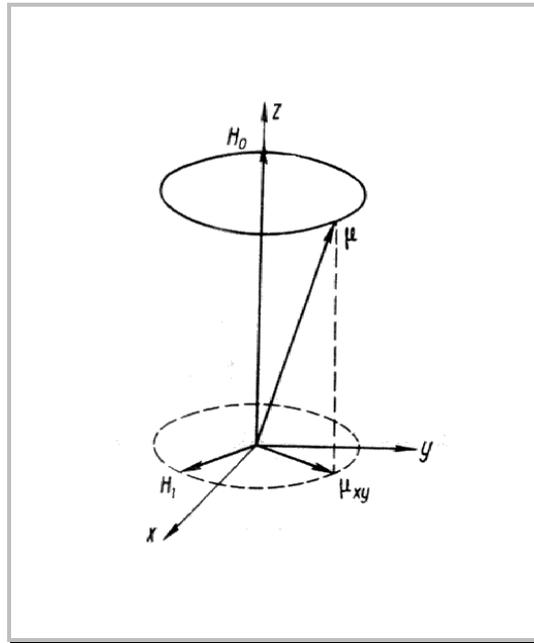


Figura 2.2: Precessão do momento magnético $\vec{\mu}$ em torno do campo magnético constante \vec{H}_0 ($x\hat{o}y$ é o plano de rotação de \vec{H}_1). Fonte: Sorin e Vlasova, 1973.

EFEITO DE UM CAMPO MAGNÉTICO OSCILANTE

Vamos analisar o efeito do campo magnético alternado da microonda sobre um momento magnético $\vec{\mu}$, precessionando em um campo magnético constante \vec{H}_0 . Consideremos, para tanto, um campo de alta frequência circularmente polarizado \vec{H}_1 em superposição ao momento magnético $\vec{\mu}$, de tal maneira que $\vec{H}_1 \ll \vec{H}_0$ e $\vec{H}_1 \perp \vec{H}_0$. A atuação de \vec{H}_1 afeta o ângulo de precessão de $\vec{\mu}$, com respeito a \vec{H}_0 . Isto ocorre devido ao torque extra $\vec{\tau}_1$ agindo no sistema. O movimento do momento magnético $\vec{\mu}$ em superposição ao campo externo \vec{H}_0 e outro variável \vec{H}_1 é essencialmente dependente da relação entre a frequência de precessão ω_0 ,

do vetor $\vec{\mu}$ e da frequência ω do campo magnético variável aplicado ao plano $x\hat{o}y$. (Veja Figura 2.2)

Para a situação em que $\omega \neq \omega_0$, $\vec{\mu}_{xy}$ precessiona com frequência $|\omega - \omega_0|$ (alternadamente em fase ou anti-fase com o campo variável \vec{H}_1). Quando a direção de $\vec{\mu}_{xy}$ coincide com a de \vec{H}_1 , um torque $|\vec{\tau}_1| = |\vec{\mu} \cdot \vec{H}_1 \sin\alpha|$ age no dipolo magnético, enquanto que a condição para anti-fase é dada por $|\vec{\tau}_1| = |\vec{\mu} \cdot \vec{H}_1 \sin(180^\circ - \alpha)|$ Ver Figura 2.3.

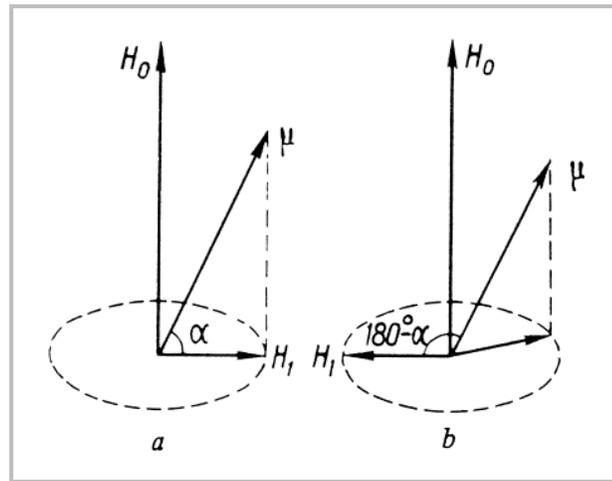


Figura 2.3: Projeção de $\vec{\mu}$ no plano de rotação \vec{H}_1 , em fase (a) e anti-fase (b) com o campo oscilante \vec{H}_1 . Fonte: Sorin e Vlasova, 1973.

Desta maneira, o vetor momento magnético não é defletido significativamente da direção inicial, desde que a média no tempo de τ_1 sobre todo intervalo Δt é zero.

No entanto, se nos encontramos na situação onde $\omega = \omega_0$, o torque τ_1 age continuamente, sem mudar seu sinal, e portanto, não se anula sobre qualquer período Δt . Dessa forma, o dipolo é eventualmente

invertido, alterando sua energia de interação com o campo externo \vec{H}_0 . Esta é claramente a situação de ressonância: a energia do sistema muda somente quando $\omega = \omega_0$.

O movimento do dipolo magnético é convenientemente descrito em um sistema de coordenadas rodado onde \vec{H}_1 é constante. Os movimentos deste sistema de coordenadas estão relacionados com o sistema fixo pelas Equações 2.22 e 2.23.

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \left(\frac{d\vec{\mu}}{dt} \right)_r + \vec{\omega} \times \vec{\mu} \quad (2.22)$$

ou,

$$\gamma(\vec{H} \vec{\mu}) = \left(\frac{d\vec{\mu}}{dt} \right)_r + \vec{\omega} \times \vec{\mu} \quad (2.23)$$

Isto dá a equação de momento magnético no sistema rodado,

$$\left(\frac{d\vec{\mu}}{dt} \right)_r = -[\vec{\mu} (\gamma \vec{H} - \vec{\omega})] \quad (2.24)$$

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

Como visto na Equação 2.24, podemos assumir que o campo magnético efetivo (Equação 2.25) age no dipolo no sistema rodado. Ver Figura 2.4.

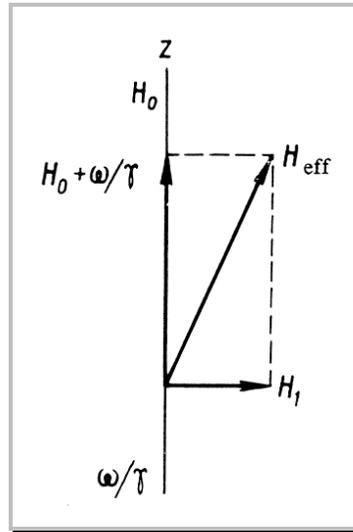


Figura 2.4: Campo magnético efetivo em um sistema rodado de coordenadas. Fonte: Sorin e Vlasova, 1973.

$$\vec{H}_{eff} = \left(\vec{H}_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right) + \vec{H}_1 \quad (2.25)$$

Consequentemente, a Equação 2.24 pode ser escrita na forma:

$$\left(\frac{d\vec{\mu}}{dt} \right)_r = -\gamma \mu \times \vec{H}_{eff} \quad (2.26)$$

Isto mostra que no sistema rodado o vetor $\vec{\mu}$ precessa em torno de \vec{H}_{eff} com frequência angular $\Omega = \gamma H_{eff}$. Quando $\omega = \omega_0$ (ressonância), $\vec{H}_{eff} = \vec{H}_1$, tal que $\vec{\mu}$ precessa em torno do campo \vec{H}_1 com frequência ω .

Retornando então ao sistema do laboratório, devemos permitir a precessão de $\vec{\mu}$ em torno de \vec{H}_0 . Assim, desde que normalmente $\vec{H}_1 \ll \vec{H}_0$, a precessão em torno de \vec{H}_0 é muito mais rápida do que em torno de \vec{H}_1 , como vemos na Figura 2.5.

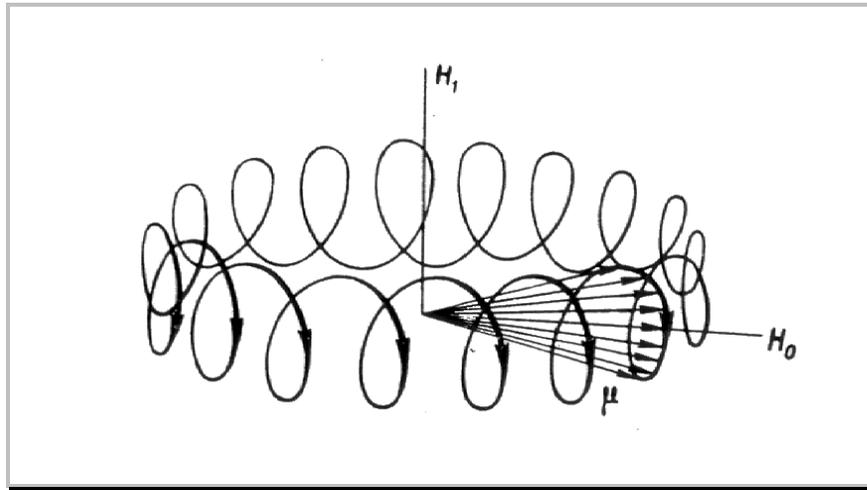


Figura 2.5: Precessão de $\vec{\mu}$ quando imposto, simultaneamente, um campo magnético variável e um campo magnético constante, em um sistema fixo de coordenadas. Fonte: Sorin e Vlasova, 1973.

EQUAÇÃO DE BLOCH FENOMENOLÓGICA

Tendo descrito o comportamento do momento magnético de uma única partícula, podemos agora estudar as propriedades magnéticas de um *ensemble* de partículas em um campo magnético externo introduzindo o conceito de magnetização macroscópica \vec{M} de um meio paramagnético.

A magnetização macroscópica \vec{M} de um meio é representada pela somatória dos momentos magnéticos elementares ou dipolos $\vec{\mu}$. Ver Equação 2.27.

$$\vec{M} = \sum_{\text{unid. de vol.}} \vec{\mu}_i \quad (2.27)$$

A magnetização macroscópica de um material paramagnético se aproxima exponencialmente de seu valor no equilíbrio termodinâmico, sob a atuação de um campo magnético constante \vec{H}_0 , devido a interação

entre dipolos e as vibrações térmicas da rede de acordo com a Equação 2.28.

$$\vec{M}_0 = \chi \vec{H}_0 \quad (2.28)$$

A equação macroscópica de movimento (Equação 2.29) é completamente análoga a Equação 2.27 quando o campo magnético constante é $\vec{H}_0 = H_z \hat{k}$.

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma [\vec{M} \times \vec{H}_0] \quad (2.29)$$

Quando um pulso de campo oscilatório é aplicado, o sistema é perturbado saindo do estado de equilíbrio. Dessa forma, o vetor \vec{M} desvia de sua direção inicial, e as componentes transversais M_x e M_y aparecem. Estas componentes devem ser atribuídas à precessão de todos os momentos $\vec{\mu}_i$ com o campo \vec{H}_1 com mesma fase. O retorno ao estado de equilíbrio (quando \vec{H}_1 é desligado) é primariamente caracterizado pela quebra da precessão em fase das componentes transversais de $\vec{\mu}_i$ causando o anulamento de M_x e M_y . Este processo é inteiramente devido as interações entre os dipolos individuais e não envolve a troca de energia entre o sistema de spin e a rede. O retorno ao estado de equilíbrio pela componente longitudinal de $\vec{\mu}_i$ (a qual está alinhada paralela a direção $\vec{H}_0 = H_z \hat{k}$) leva o aumento da componente longitudinal da magnetização macroscópica \vec{M}_x a \vec{M}_y . Isto é acompanhado por uma mudança na energia do sistema de spin no campo externo e também pela transferência parcial da energia do dipolo magnético para a rede. O primeiro dos processos acima é geralmente o mais rápido dos dois e ambos são descritos por uma lei exponencial. A mudança nas componentes longitudinais e transversais da magnetização são descritas pelas equações de relaxação, derivadas das Equações de Bloch, a seguir:

$$\frac{d\vec{M}_z}{dt} = -\frac{\vec{M}_z - \vec{M}_0}{T_1} \quad (2.30)$$

$$\frac{d\vec{M}_y}{dt} = -\frac{\vec{M}_y}{T_2} \quad (2.31)$$

$$\frac{d\vec{M}_x}{dt} = -\frac{\vec{M}_x}{T_2} \quad (2.32)$$

Aqui, T_1 e T_2 são constantes fenomenológicas que descrevem o processo exponencial de relaxação para o equilíbrio termodinâmico. Os tempos de relaxação longitudinal e transversal T_1 e T_2 introduzidos por Bloch essencialmente coincidem com os bem conhecidos tempos de relaxação spin-rede e spin-spin, respectivamente.

As equações de movimento para \vec{M}_x e \vec{M}_y com relação aos campos \vec{H}_0 e \vec{H}_1 , são dadas nas Equações 2.33, 2.34 e 2.35.

$$\frac{d\vec{M}_x}{dt} = -\gamma \left[\vec{M}_y \cdot \vec{H}_0 - \vec{M}_z \cdot \vec{H}_1 \sin \omega t \right] - \frac{\vec{M}_x}{T_2} \quad (2.33)$$

$$\frac{d\vec{M}_y}{dt} = -\gamma \left[\vec{M}_z \cdot \vec{H}_1 \cos \omega t - \vec{M}_x \cdot \vec{H}_0 \right] - \frac{\vec{M}_y}{T_2} \quad (2.34)$$

$$\frac{d\vec{M}_z}{dt} = -\gamma \left[\vec{M}_x \cdot \vec{H}_1 \sin \omega t - \vec{M}_y \cdot \vec{H}_1 \cos \omega t \right] - \frac{\vec{M}_z - \vec{M}_0}{T_1} \quad (2.35)$$

Fazendo uma transformação para um sistema rodado e lembrando que $\vec{M}_0 = \chi \cdot \vec{H}_0$, podemos obter, após alguma álgebra (Sorin e Vlasova, 1973), as componentes da magnetização macroscópica, mostradas nas Equações 2.36, 2.37 e 2.38.

$$\vec{M}_x = \chi_o \omega_o \vec{H}_1 T_2 \left[\frac{(\omega_o - \omega) T_2 \cos \omega t + \text{sen } \omega t}{1 + (\omega_o - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \right] \quad (2.36)$$

$$\vec{M}_y = \chi_o \omega_o \vec{H}_1 T_2 \left[\frac{-(\omega_o - \omega) T_2 \text{sen } \omega t + \cos \omega t}{1 + (\omega_o - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \right] \quad (2.37)$$

$$\vec{M}_z = \chi_o \vec{H}_1 \left[\frac{(\omega_o - \omega)^2 T_2^2 - 1}{1 + (\omega_o - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \right] \quad (2.38)$$

Recordemos, utilizando a Equação 2.39 que o campo \vec{H}_1 pode ser expresso como uma soma de componentes circularmente polarizadas à direita e à esquerda.

$$\hat{i} H_1 \cos \omega t \pm \hat{j} H_1 \text{sen } \omega t \quad (2.39)$$

A influência da componente não ressonante $\hat{i} H_1 \cos \omega t - \hat{j} H_1 \text{sen } \omega t$ pode ser desprezada em comparação à componente ressonante $\hat{i} H_1 \cos \omega t + \hat{j} H_1 \text{sen } \omega t$. Desde que a susceptibilidade magnética dinâmica χ seja um número complexo, a magnetização macroscópica pode ser expressa como:

$$M = \chi H = (\chi' - i\chi'')(2H_1 \cos \omega t + i2H_1 \text{sen } \omega t) \quad (2.40)$$

Sua parte real é então,

$$\text{Re}[M] = \chi'(2H_1 \cos \omega t) + \chi''(2H_1 \text{sen } \omega t) \quad (2.41)$$

Comparando a Equação 2.41 com as Equações 2.36, 2.37 e 2.39, temos que,

$$\chi' = \frac{1}{2} \chi_o \omega_o T_2 \left[\frac{(\omega_o - \omega) T_2}{1 + (\omega_o - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \right] \quad (2.42)$$

$$\chi'' = \frac{1}{2} \chi_o \omega_o T_2 \left[\frac{1}{1 + (\omega_o - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \right] \quad (2.43)$$

A parte real da susceptibilidade magnética dinâmica χ' está em fase com o campo oscilante externo. Isto não afeta o potência de microonda absorvida no meio paramagnético, mas meramente descreve um efeito reativo, resultando em um deslocamento da frequência de ressonância. A expressão de χ' mostra que o efeito reativo se anula na ressonância e possui duas “abas” largas de sinais opostos em cada lado do pico. Ver Figura 2.6.

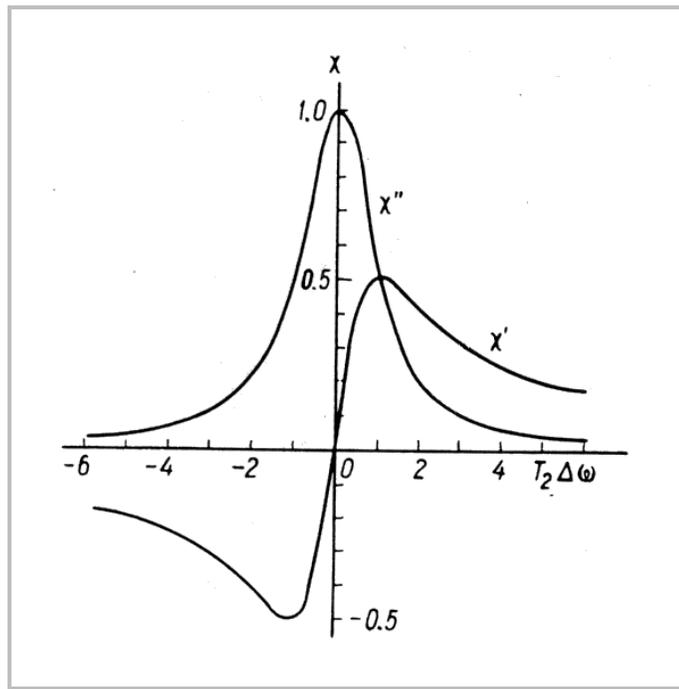


Figura 2.6: Partes real e imaginária da susceptibilidade complexa $\chi = \chi' + i \chi''$ em função da frequência, para uma forma geral de linha lorentziana. Fonte: Sorin e Vlasova, 1973.

A componente imaginária χ'' da susceptibilidade magnética dinâmica está em anti-fase com o campo de alta frequência e tem um caráter ressonante. É esta componente que determina a absorção da potência de microonda pelo meio paramagnético. Assim, a função $\chi''(\omega)$ dependente da frequência, reflete a forma de linha de absorção paramagnética, observada experimentalmente através de espectrômetros de RPE.

Na Figura 2.6 podemos verificar o comportamento das componentes χ' e χ'' da susceptibilidade magnética, evidenciando as curvas de dispersão e absorção da potência de microonda, respectivamente.

2.1.5. UM TÍPICO ESPECTRÔMETRO: DE QUE CONSISTE?

Nesta seção voltaremos nossa atenção à técnica aplicada na obtenção dos espectros de ressonância (experimentalmente) bem como as principais partes de um espectrômetro usual. Iremos nos concentrar em alguns poucos tópicos fundamentais, recomendando o tratamento completo do assunto dado pelas monografias de Wilmshurst, 1967; Assenheim, 1966 e Poole, 1966.

O procedimento experimental usual consiste basicamente de colocar a amostra sob investigação no interior da cavidade de microonda de alto-Q, onde concentra-se o campo r.f. (rádio frequência). A fonte de microonda é ajustada à frequência de ressonância da cavidade e, com isso, conserva-se a frequência constante enquanto o campo magnético é variado até que a condição de ressonância seja satisfeita (Equação 2.2). Ela deve ser obtida medindo as mudanças que ocorrem no fator-Q da cavidade, o qual será explicado mais tarde, quando a energia de microonda é absorvida pelo sistema magnético. Ou seja, quando a absorção de energia do campo de microondas ocorre, há um aumento nas

perdas totais na cavidade reduzindo então o fator- Q efetivo. A conseqüente mudança na onda estacionária no sistema de guia de onda acoplado deve então ser observada por um detector (diodo). O sinal detectado por sua vez alimenta o receptor e o sistema de saída associado (Orton, 1968).

Um típico espectrômetro está mostrado na Figura 2.7. A região designada *Ponte de Microondas* contém os equipamentos cujos componentes controlam e/ou medem a freqüência e a intensidade da microonda. O *Sistema Cavidade* juntamente com a guia de onda, contém os componentes que suportam a amostra e que direcionam e controlam a microonda incidente e refletida da cavidade. Os *Sistemas de Detecção* e de *Modulação* têm as funções de monitorar, amplificar e gravar o sinal de RPE. Finalmente, o *Sistema Magnético* é o responsável por produzir um campo magnético homogêneo, estável e linearmente variável de magnitude arbitrária. Iremos considerar a seguir uma breve descrição das funções de cada sistema, considerando primeiramente a cavidade ressonante devido sua importância central.

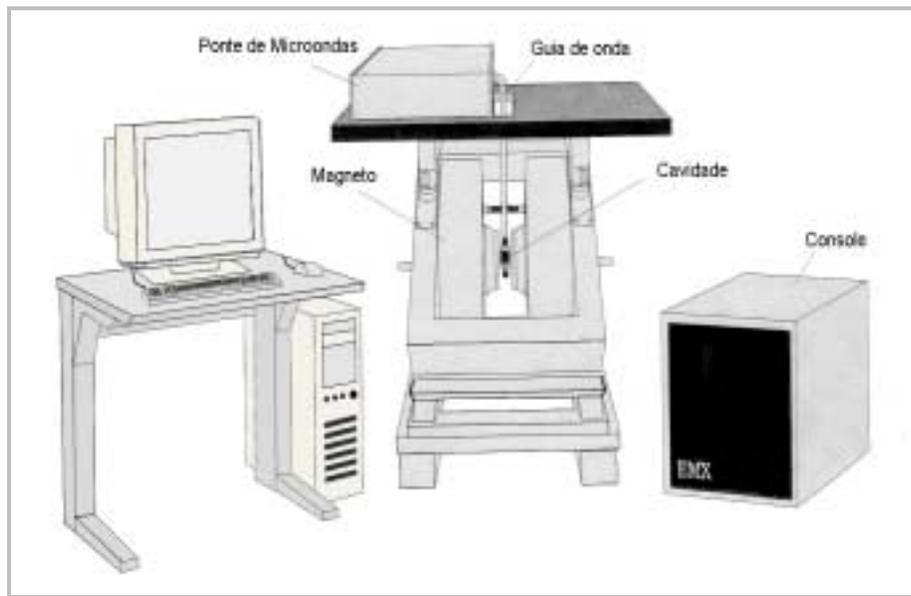


Figura 2.7: Um típico espectrômetro de RPE. Fonte: Adaptado de Weber, 1995.

O SISTEMA DA CAVIDADE

O “coração” de um espectrômetro de RPE é a cavidade contendo a amostra em questão. Muitos tipos diferentes de cavidade tem sido utilizados na prática, porém em RPE são geralmente retangulares ou cilíndricas. As características essenciais são que possuem ambos, campo elétrico (\vec{E}_1) e campo magnético (\vec{H}_1) da microonda, com as posições de máximo \vec{E}_1 diferente de \vec{H}_1 , com a localização relativa dependendo do modo em questão. Geralmente em RPE, o modo da cavidade deve : (a) permitir uma alta densidade de energia; (b) permitir colocar a amostra em um máximo de \vec{H}_1 (isto aumenta a absorção ressonante da potência enquanto reduz as perdas dielétricas não ressonantes) e, (c) ter \vec{H}_1 perpendicular ao campo magnético externo \vec{H}_0 (o que possibilita a atuação de um torque máximo sobre o sistema de spin pelo campo na direção de rotação. Ver Figura 2.5).

Um exemplo de cavidade utilizada em RPE está esquematizado na Figura 2.8.

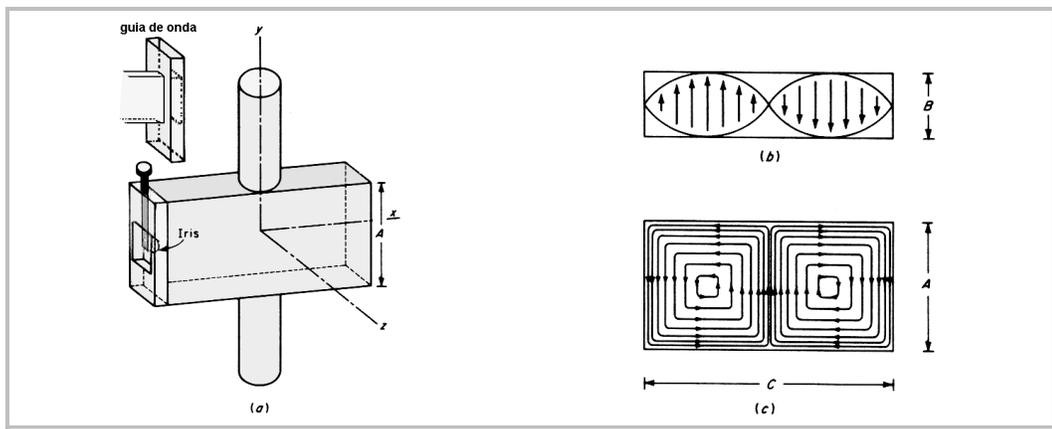


Figura 2.8: (a) Cavidade de microonda retangular com modo de operação TE_{102} , (b) contorno do campo elétrico no plano xOz , e (c) fluxo de campo magnético no plano xOy . A é aproximadamente meio comprimento de onda, C é exatamente dois meios comprimento de onda e a dimensão B não é crítica, mas deve ser menor que meio comprimento de onda. Fonte: adaptado de Wertz e Bolton, 1972.

Os modos são referidos como TE_{102} , com o subscrito designando o número de meio comprimento de onda ao longo das várias dimensões.

A energia de microonda é acoplada dentro (e fora) da cavidade por um pequeno orifício chamado Íris. Ver Figura 2.8(a). O tamanho da Íris controla a quantidade de microonda que entra na cavidade e a que reflete da mesma. A Íris realiza esta função através de um cuidadoso “casamento de impedâncias” entre a cavidade e da guia de onda, por intermédio de um parafuso responsável por isto. Para uma máxima sensibilidade é necessário acoplar a cavidade à guia de onda criticamente. Acoplamento crítico resulta numa máxima transferência de potência entre a guia de onda e a cavidade. Para verificar esta condição, variamos a potência de microonda. Se a potência refletida da cavidade que (retorna ao detector) permanece constante, estamos em acoplamento crítico.

A “qualidade” de resposta de qualquer sistema ressonante é comumente descrita por um fator de mérito, universalmente representado pelo símbolo Q .

O Q ou fator de qualidade indica quanto eficientemente a cavidade armazena energia de microonda. Quando Q aumenta, a sensibilidade do espectrômetro também aumenta. O fator- Q é definido por:

$$Q = \frac{2\pi (\text{energia de microonda armazenada na cavidade})}{\text{energia dissipada por ciclo}} \quad (2.44)$$

Podemos medir facilmente o fator- Q devido a uma forma alternativa de expressá-lo, onde

$$Q = \frac{\nu_0}{\Delta\nu} \quad (2.45)$$

onde ν_0 é a frequência de ressonância e $\Delta\nu$ é a largura a meia altura da ressonância.

É possível visualizar este efeito através da imagem (“dip”) mostrada no monitor do computador - no caso do espectrômetro da Bruker - ou através de um osciloscópio no caso de espectrômetros mais antigos como da marca Varian, acoplado ao equipamento. O “dip” corresponde à potência de microonda absorvida pela cavidade que não é refletida de volta ao diodo detector. Centralizando o “dip” no display do monitor (ou do osciloscópio), a fonte de microonda é ajustada para oscilar com a mesma frequência que a frequência de ressonância da cavidade. Na Figura 2.9, temos um esboço do comportamento da potência de microonda refletida (“dip”) da cavidade ressonante.

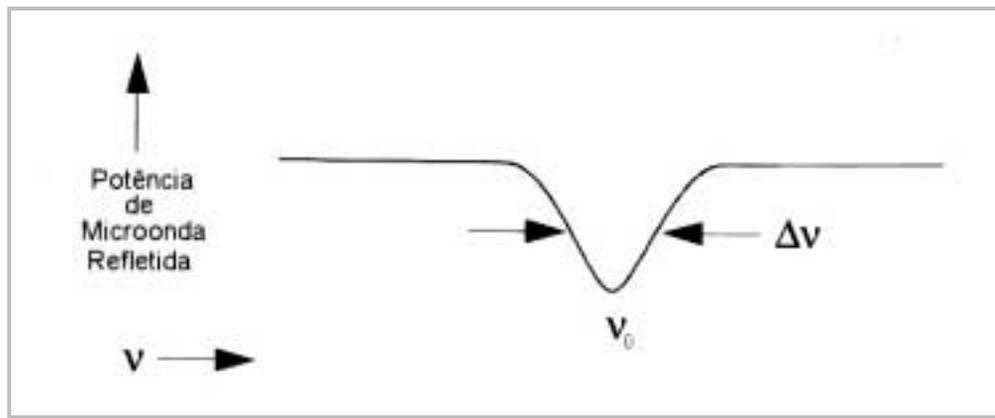


Figura 2.9: Esboço do modo da cavidade (adaptado de Weber, 1995).

A consequência da condição de ressonância é que haverá uma onda estacionária em todo o circuito de microondas com uma frequência igual a da cavidade ressonante. Ondas Eletromagnéticas estacionárias têm suas componentes de campo elétrico e magnético exatamente fora de fase, isto é, na região onde o campo magnético é máximo, o campo elétrico é mínimo e vice-versa.

A distribuição espacial das amplitudes dos campos elétricos e magnéticos na maioria das cavidades usadas em RPE está mostrada na Figura 2.8 (b) e 2.8 (c).

Podemos então usar a separação espacial dos campos elétrico e magnético na cavidade com grande vantagem. A maioria das amostras apresentam absorção de microonda não-ressonante via campo elétrico, fazendo com que o Q seja destruído pelo aumento da energia dissipada. Colocando nossa amostra na região de mínimo campo elétrico e, conseqüentemente, no máximo de campo magnético, obtemos o melhor sinal e a mais alta sensibilidade, dado que é o campo magnético o responsável pela absorção em RPE.

Agora, como todas estas propriedades da cavidade dão origem ao sinal de RPE?

Quando a amostra absorve a energia de microonda, o Q é reduzido devido ao aumento das perdas dentro da cavidade. As mudanças no acoplamento por causa deste efeito alteram, por sua vez, a impedância desta. Com isso, a cavidade se encontra na iminência da condição de acoplamento crítico e portanto a microonda será refletida de volta a ponte, resultando no sinal de RPE.

A PONTE DE MICROONDA

O espectrômetro de RPE usual utiliza como fonte de radiação de microonda um Klystron. Klystron é um tubo com vácuo (gerador baseado num tipo de válvula com este nome) que pode produzir oscilações de uma nuvem de elétrons que irradia microondas centradas num pequeno intervalo de freqüência. Espectrômetros mais recentes, como é o caso do utilizado neste estudo, da marca Bruker-Elexsys, utilizam também como fonte de microonda um diodo Gunn, seguido por um amplificador de sinal.

Entretanto, toda sistemática do funcionamento é análoga e podemos fazer um paralelo entre os dois casos.

O sinal de saída como função da frequência de um Klystron é referido como sendo um modo. Usualmente a fonte seleciona o modo de mais alta potência de saída, mostrando-o num osciloscópio ou no display do monitor como é o nosso caso (ver Figura 2.12). Devido a absorção ressonante pela cavidade, haverá um estreito “dip” (mergulho) na região do modo que corresponde a frequência de ressonância da cavidade. Ajusta-se então a voltagem do refletor na fonte para que o “dip” ocorra no centro deste modo.

É desejável que a frequência do Klystron (ou diodo Gunn) seja muito estável, desde que a densidade de energia na cavidade ressonante depende fortemente da frequência da radiação incidente. Assim, a estabilização deve ser acompanhada por um sistema de Controle Automático de Frequência (CAF). Flutuações no valor da frequência são equivalentes a mudanças na frequência da cavidade as quais dão origem à componente dispersiva no sinal detectado. Logo, um pequeno “desvio” da frequência de radiação é no mínimo aborrecedor. Desta forma, o Klystron (ou diodo Gunn) ou a cavidade deve ter sua frequência continuamente reajustada, e o sistema que realiza esta função é o CAF.

O circulador é usado fundamentalmente para direcionar a potência de microonda para a cavidade bem como o sinal refletido dela ao diodo detector (veja Figura 2.12-C). Ele é um artifício não recíproco, isto é, permite a passagem (com baixa perda) de uma onda viajando num sentido qualquer porém atenua fortemente as que viajam na direção reversa.

O detector é um diodo de barreira Schottky, o qual converte a potência de microonda a uma corrente elétrica (diferença de potencial dc). Em baixos níveis de potência ($< 1 \mu W$) a corrente no diodo é proporcional a potência de microonda e o detector é chamado um detector de lei quadrada, devido a operar na região quadrática da curva característica do diodo. Ver Figura 2.10.

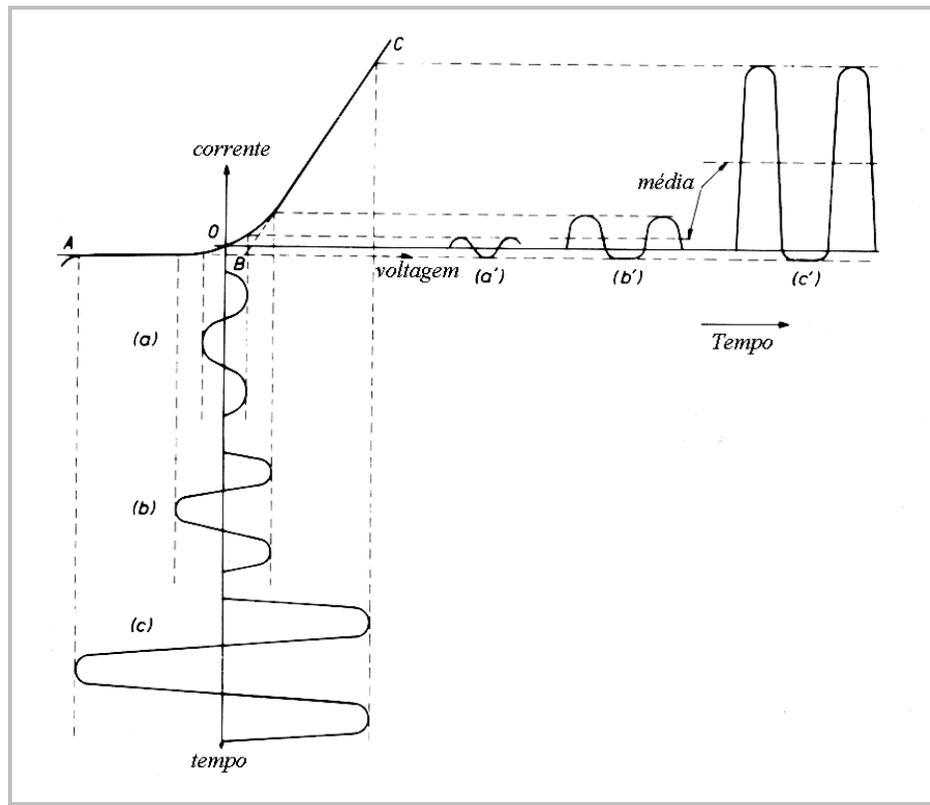


Figura 2.10: Uso de um detector estático característico para converter vários níveis de tensão de entrada em corrente de saída. Fonte: Adaptado Wilmshurst, 1968.

Recordemos agora que a potência elétrica é proporcional ao quadrado da tensão ou corrente. Em níveis altos de potência ($> 1 \text{ mW}$) a corrente no diodo é proporcional a raiz quadrada da potência de microonda e o detector é então chamado de detector linear, dado que nesta região a inclinação da curva característica do diodo é constante e a detecção é aproximadamente linear.

A transição entre as duas regiões do diodo é dada de uma forma muito gradual.

Para uma medida quantitativa da intensidade do sinal, as medidas devem ser realizadas com o diodo detector operando na região linear. Os melhores resultados são obtidos com $\sim 200 \mu\text{A}$ de corrente no detector. Para assegurar que o detector opere neste nível, há um braço de

referência (*reference arm*) (Figura 2.12-F) que fornece ao mesmo alguma potência de microonda extra ou “bias”.

Há outras partes numa ponte de microonda como por exemplo os controles (medida de frequência e potência de microondas) e equipamentos eletrônicos de segurança que não serão mencionados aqui porque não são de extrema necessidade para o entendimento das operações básicas da ponte.

O SISTEMA MAGNÉTICO

O magneto (ou eletro-imã) é mencionado somente como uma fonte de campo magnético externo. Ele deve ser estável e uniforme ($\sim 10\text{mOe/cm}^3$) sobre todo o volume da amostra e é importante que o campo magnético seja variável numa forma linear. Isto implica o uso de um eletromagneto o qual é usualmente montado sobre um suporte rotante tal que o campo pode ser rodado em torno de um eixo vertical quando se deseja analisar espectros anisotrópicos (veja Figura 2.7).

A estabilidade é atingida energizando o magneto com uma fonte de potência altamente regulada (ver Figura 2.7: Console). Utiliza-se um sistema eletrônico (*lock-in*) de controle automático de campo magnético através de um sensor de Efeito-Hall para corrigir qualquer variação no campo magnético. Medidas do campo magnético na amostra são realizadas com uma sonda de ressonância magnética nuclear (NMR) colocada externamente a cavidade de microonda.

O SISTEMA DE MODULAÇÃO E DETECÇÃO

Uma vez que o sinal de ressonância aparece como uma voltagem nos terminais de saída do detector, ele deve ser conduzido para um receptor convencional e por sua vez para o sistema de saída de dados.

Para diminuir o ruído eletrônico $1/f$, utiliza-se a técnica de modulação. Esta é uma técnica de detecção sensível a fase que utiliza uma modulação do campo magnético externo

Comumente, utiliza-se uma frequência de 100 kHz como frequência de modulação a qual é obtida por pequenas bobinas de Helmholtz em cada lado da cavidade ao longo do eixo do campo magnético externo (ver Figura 2.12). Paredes muito finas devem ser utilizadas para permitir a penetração do campo r.f. de 100 kHz. Sob estas condições, o sinal retificado no detector terá a amplitude modulada em 100 kHz, sendo portanto proporcional a inclinação (*slope*) da curva de absorção se a amplitude do campo de modulação for menor que a largura de linha ΔH . O campo magnético externo é varrido linearmente através de toda a linha de ressonância. Veja Figura 2.11.

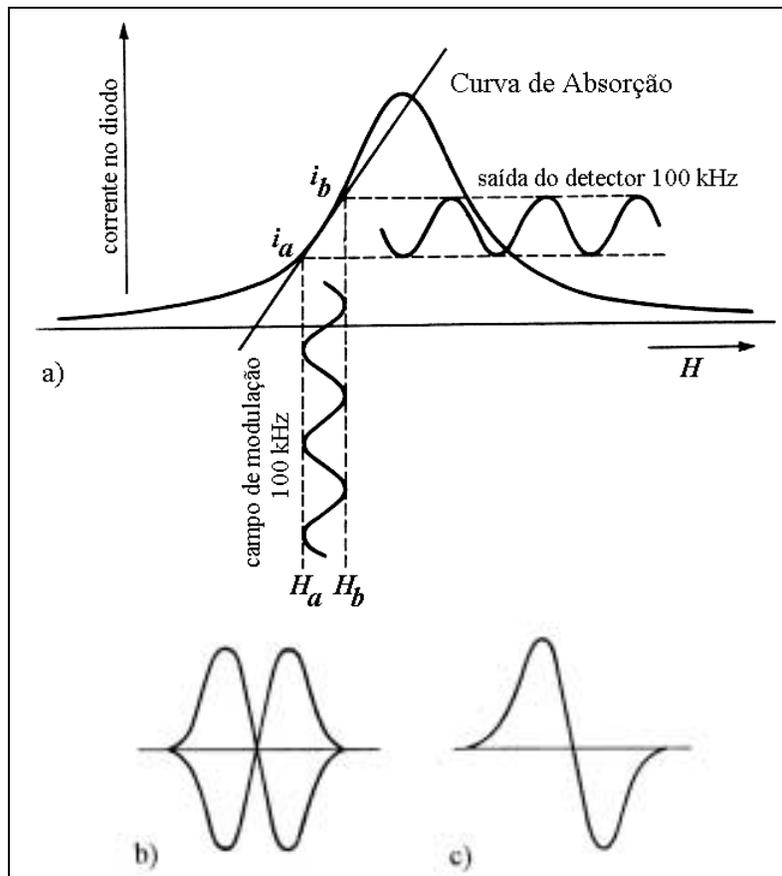


Figura 2.11: Efeito de uma pequena amplitude do campo de modulação (100 kHz) na corrente de saída do cristal detector, onde: (a) é a origem do sinal, (b) o sinal não retificado, e (c) a saída de um retificador sensível a fase. Fonte: Adaptado de Orton, 1968.

A intensidade do pequeno campo de modulação superpõe-se ao campo externo \vec{H}_0 . Como o campo resultante $(\vec{H}_0 + \vec{H}_{\text{mod}})$ varia entre os limites \vec{H}_a e \vec{H}_b , a corrente do detector irá variar senoidalmente entre os limites i_a e i_b .

Quando a inclinação da curva de absorção é *zero*, a componente de 100 kHz no detector também será *zero*. No ponto de inflexão onde a inclinação é *máxima* a amplitude do sinal de saída também será um *máximo*. A polaridade de saída do detector sensível a fase (mais comumente conhecido como amplificador *lock-in*) está governada pelo sinal da inclinação; assim, para pequenas amplitudes de modulação, o

sinal de saída aparece como aproximadamente a *primeira derivada* da curva de absorção.

O lock-in produz um sinal *dc* proporcional a amplitude do sinal de RPE modulado. Ele compara o sinal modulado com o sinal de referência utilizado para modular o campo magnético e produzir um sinal proporcional ao $\cos\phi$, onde ϕ é a diferença de fase entre o sinal de RPE modulado e a referência. Qualquer sinal que não preencha estes requerimentos (isto é, ruído e interferência elétrica) são suprimidos.

Uma outra técnica que melhora a sensibilidade de detecção, consiste em utilizar uma pequena unidade de armazenamento que integra o sinal sobre um grande número de varreduras idênticas. O sinal de voltagem desejado é então adicionado coerentemente enquanto que as voltagens dos ruídos são randomicamente subtraídos. Dessa forma, a razão sinal-ruído aumenta como $N/\sqrt{N} = \sqrt{N}$ onde N é o número de vezes em que o espectro é obtido.

PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DO ESPECTRÔMETRO

O princípio de funcionamento do espectrômetro de RPE é então dado, fundamentalmente, pela detecção da potência de microonda absorvida em função do campo magnético \vec{H}_0 , sendo resumido basicamente pela forma com que se dá esta detecção de absorção de microonda.

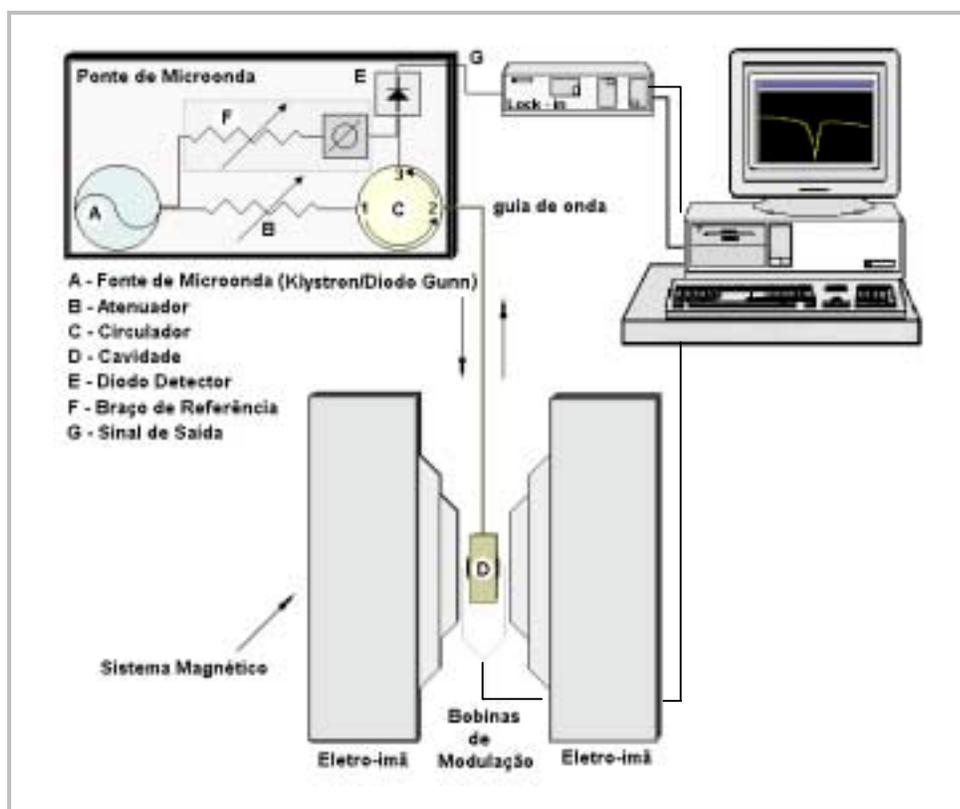


Figura 2.12: Esquema de blocos de um espectrômetro de RPE. A imagem no monitor do computador representa o “dip” da cavidade.

Uma radiação de microonda é gerada por uma fonte (Figura 2.12-A) a qual apresenta uma frequência bem definida. Depois de atenuada (Figura 2.12-B), a radiação é então direcionada por um circulador (Figura 2.12-C) para a cavidade ressonante metálica (Figura 2.12-D), dentro da qual está localizada a amostra. A microonda que vai para a porta 1 do circulador somente vai a cavidade pela porta 2 e não diretamente ao cristal detector (diodo) (Figura 2.12-E) pela porta 3. A microonda refletida da cavidade por sua vez será dirigida somente para o diodo detector não sendo possível dessa forma retornar à fonte de microonda.

A partir de então, temos um sinal que pode fornecer uma função $P(H)$ desde que utilizemos uma frequência fixa, e variemos o campo magnético externo linearmente. A faixa de variação deste campo está

geralmente entre 0 e 15000 Gauss, partindo-se do campo zero e crescendo linearmente.

O sinal detectado é pré-amplificado e enviado ao detector sensível a fase (*lock-in*) que processa o sinal, convertendo-o numa diferença de potencial (*dc*). Uma vez que o sinal analógico de ressonância aparece como uma voltagem, ele deve ser conduzido para um receptor analógico convencional e por sua vez para um conversor analógico/digital de saída de dados (computador).

A maioria dos espectrômetros de RPE têm como forma de linha registrada, a *primeira derivada* da linha de absorção como já discutido. Isto acontece pela utilização do detector sensível a fase.

Iremos, no item seguinte, abordar um pouco acerca da outra técnica utilizada: magnetização *dc*.

2.2. A SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA

Qualquer sistema deve ser caracterizado por sua resposta a um estímulo externo. Por exemplo, em eletrônica, a expressão “caixa-preta” é caracterizada pela medida da voltagem de saída quando uma corrente de entrada é aplicada. Desta transferência de impedância, como é chamada, provém todas as informações necessárias para entender a operação da “caixa-preta”. Se conhecermos de que consiste esta “caixa-preta” – por exemplo um arranjo detalhado de resistores, diodos, etc. – então podemos prever, através de análises, qual transferência de impedância irá ocorrer (Smart, 1966).

Analogamente, um sistema de cargas e correntes, tal como um cristal, deve ser caracterizado por uma *função resposta*. Vamos nos concentrar aqui somente com a resposta de um tal sistema com relação

ao campo magnético aplicado. Neste caso, a saída é a *magnetização* (ou momento magnético por unidade de volume) e a *função resposta* é a *susceptibilidade magnética*, dada por,

$$\vec{M} = \chi \vec{H}_0 \quad (2.46)$$

onde: \vec{M} é a magnetização, \vec{H}_0 o campo aplicado e χ a susceptibilidade magnética.

Em geral, χ é uma função do campo magnético \vec{H}_0 e também da temperatura T.

Se o material é magneticamente isotrópico, \vec{M} e \vec{H}_0 são paralelos e χ é um escalar; já para materiais anisotrópicos, devemos considerar χ como sendo um tensor.

Os materiais em geral possuem um diamagnetismo, ou seja, apresentam uma pequena susceptibilidade magnética negativa, independente da temperatura, com magnitude da ordem de 10^{-5} emu/cm³. Desde que esta magnitude seja negativa, o momento magnético induzido conseqüentemente se orienta opostamente ao campo magnético. Este tipo de magnetismo é uma conseqüência direta da lei de Faraday-Lenz aplicada ao movimento de cargas elementares (geralmente elétrons) do sistema. Devido ao fato das contribuições paramagnéticas às susceptibilidades magnéticas serem geralmente grandes comparadas com as diamagnéticas, iremos desprezá-la neste desenvolvimento.

O fenômeno de paramagnetismo ocorre somente em materiais em que átomos, ou moléculas individuais, têm momento magnético permanente. A susceptibilidade magnética é positiva e depende da temperatura, variando aproximadamente como $1/T$. Este tipo de comportamento pode ser explicado como uma conseqüência de dois efeitos opostos: o primeiro deles, como a tendência que o campo aplicado tem de orientar os momentos na direção dele, e a outra, a tendência que

a agitação térmica tem de preservar a orientação aleatória dos momentos magnéticos.

A magnetização varia linearmente com H para campos muito pequenos e conseqüentemente se anula para $H = 0$. Entretanto, é também bem conhecido que alguns cristais contendo átomos magnéticos desenvolvem um momento magnético macroscópico na ausência de um campo magnético aplicado se eles são “esfriados” suficientemente a baixas temperaturas. Esta auto-magnetização, ou magnetização espontânea, é um resultado de interações entre átomos magnéticos que tendem a alinhar seus momentos magnéticos. Um cristal magnetizado espontaneamente é um exemplo de um sistema cooperativo em que os componentes interagem tão fortemente que eles não podem, em qualquer aproximação razoável, ser considerado independente de cada outro. Exemplos de outros fenômenos cooperativos são, a supercondutividade, o ordenamento em ligas metálicas, e a condensação de gases.

2.2.1. O PARAMAGNETO SIMPLES

Vamos agora empregar as propriedades de um paramagneto simples com o intuito de encontrar a expressão da susceptibilidade magnética. Assumimos então que nosso sistema consiste de N átomos magnéticos idênticos com momento angular total J e momento magnético $\vec{\mu}_J$. Como estamos considerando que os átomos não interagem uns com os outros, a contribuição para o Hamiltoniano vêm somente da interação destes átomos com o campo magnético aplicado, e como eles são idênticos, é necessário considerar somente o Hamiltoniano para um simples átomo. Com isso,

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu}_J \cdot \vec{H}_0 \quad (2.47)$$

Podemos, sem perda de generalidade, escolher \vec{H}_0 como estando ao longo do eixo z e com isso escrever a equação a seguir:

$$\mathcal{H} = -\mu_{J_z} H_0 \quad (2.48)$$

Sabendo-se que $\mu_{J_z} = -g \beta J_z$ (onde β é o magneton de Bohr), e também que os autovalores do momento angular J_z são dados por $m = J, J-1, \dots, -J$, teremos como autovalores de \mathcal{H} , as energias dadas por:

$$E_m = -g \beta m H_0, \text{ com } m = J, J-1, \dots, -J \quad (2.49)$$

Desta forma, podemos escrever a Função Partição como:

$$Z_J = \sum_{m=-J}^J e^{-E_m/kT} = \sum_{m=-J}^J e^{g \beta m H_0/kT} = T_r \left(e^{-E_m/kT} \right) \quad (2.50)$$

onde temos anexado o subscrito J para lembrar que os resultados dependem do momento angular total. A partir desta função é possível encontrar todas as funções termodinâmicas do sistema.

É conveniente expressar Z_J na forma mostrada a seguir:

$$Z_J(x) = \sum_{m=-J}^J e^{m x/J} = \frac{\sinh\left(\frac{2J+1}{2J} x\right)}{\sinh\left(\frac{1}{2J} x\right)} \quad (2.51)$$

onde $x = \frac{g \beta J H_0}{kT}$ é a razão entre as energias magnética e térmica.

Em geral, se temos um operador genérico Q qualquer, seu valor médio no equilíbrio térmico pode ser calculado como:

$$\langle Q \rangle = \frac{T_r(Q e^{-\mathcal{H}/kT})}{T_r(e^{-\mathcal{H}/kT})} \quad (2.52)$$

Desta maneira, o momento magnético de uma amostra com N átomos é dado então por:

$$M = N \langle \mu_{J_z} \rangle = N g \beta \langle J_z \rangle \quad (2.53)$$

$$= N g \beta \frac{T_r(J_z e^{-\mathcal{H}/kT})}{Z_J(x)} \quad (2.54)$$

$$= N g \beta \frac{\sum_{m=-J}^J m e^{m x/J}}{Z_J(x)} \quad (2.55)$$

Esta expressão por sua vez pode ser reduzida a forma usual, dada pela equação

$$M = N g \beta J B_J(x) \quad (2.56)$$

onde B_J é conhecida como a Função de Brillouin:

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} x\right) - \frac{1}{2J} \coth \frac{x}{2J} \quad (2.57)$$

Para o caso clássico de um átomo com momento magnético fixo $\bar{\mu}$ e orientação irrestrita, basta tomar $J \rightarrow \infty$ e $\beta \rightarrow \infty$ na mecânica quântica, onde teremos:

$$\lim_{\substack{J \rightarrow \infty \\ \beta \rightarrow \infty}} g \beta J = \mu \quad (2.58)$$

Assim sendo, as funções clássicas são encontradas como,

$$Z_{\infty}(x) = \frac{\sinh(x)}{x} \quad (2.59)$$

$$B_{\infty}(x) = L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} \quad (2.60)$$

A função $L(x)$ é conhecida como função de Langevin após P. Langevin, ter mostrado a primeira teoria quantitativa das propriedades de materiais *para* e *diamagnéticos*, num artigo publicado em 1905 (Smart, 1966).

Voltemos agora nossa atenção para a equação da magnetização em termos da Função de Brillouin (Equação 2.56).

Para dar alguma idéia quantitativa dos valores do parâmetro x , deixe-nos considerar um típico paramagneto com $J = 1$ e $g = 2$, num campo de 10^4 Oe em temperatura ambiente. Assim,

$$x = \frac{g \beta J H_0}{k T} \cong \frac{2 \cdot 10^{-20} \cdot 1 \cdot 10^4}{(4/3) 10^{-16} \cdot 3 \cdot 10^2} = 0,005 \quad (2.61)$$

Portanto, para estas condições “normais”, $x \ll 1$, e vemos que ele estará próximo ou excederá a unidade somente para campos muito altos ou para temperaturas muito baixas, dado que x representa a razão da energia magnética pela energia térmica do sistema.

Para muitas situações, $x \ll 1$ é uma válida e usada aproximação e devemos discutir o caso em mais detalhes.

$x \ll 1$ (Energia térmica \gg Energia Magnética):

Vamos primeiro considerar a magnetização. Note que $N g \beta J$ é o momento magnético obtido para a amostra se todos os átomos estão exatamente alinhados, tal que $B_J(x) = \frac{M}{N g \beta J}$ é a magnetização relativa ou reduzida da amostra.

Para $x \ll 1$, devemos esperar que a magnetização reduzida seja pequena (a energia do campo magnético pequena comparada com a energia térmica). Então, pela expansão apropriada da função $\coth(x)$, devemos encontrar que

$$B_J(x) = \frac{J+1}{3J} x, \quad \text{para } x \ll 1 \quad (2.62)$$

Note que para o exemplo citado acima para o típico paramagneto, a magnetização reduzida é somente cerca de 0,003 (0,3%) se substituirmos o valor de $x \approx 0.005$ na Equação 2.62. Entretanto, de modo geral, a magnetização é dada por:

$$M = \frac{N g^2 \beta^2 J(J+1)}{3kT} H_0 \quad (2.63)$$

onde temos substituído a Equação 2.62 e a expressão para x na Equação 2.56. A susceptibilidade magnética pode, por sua vez, ser escrita como $\chi = M/H_0$. Da Equação 2.63, teremos, então, que:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2.64)$$

com $C = \frac{N g^2 \beta^2 J(J+1)}{3k}$.

A Equação 2.64 é conhecida como a lei de Curie, por ter sido descoberta experimentalmente por Pierre Curie cerca de 95 anos atrás. Ela diz que a susceptibilidade de um paramagneto é independente do campo aplicado (para campos suficientemente pequenos tal que $x \ll 1$) e inversamente proporcional a temperatura absoluta.

A forma mais usual de apresentar os dados experimentais da susceptibilidade de um paramagneto é dada através de um gráfico da inversa da susceptibilidade magnética, χ^{-1} , como função de temperatura T. Assim, se os dados obedecem uma linha reta que passa através da origem, sua inclinação será igual a $1/C$.

No entanto, há muitas situações em que a lei de Curie não é estritamente obedecida. Uma fonte de desvios pode ser a presença de níveis de energia cuja população muda apreciavelmente sobre o intervalo de temperatura medido; outra também possível são as interações magnéticas que podem ocorrer entre íons paramagnéticos.

Como uma aproximação, o comportamento é representado por uma pequena modificação da lei de Curie, a lei de Curie-Weiss,

$$\chi = \frac{C}{(T - \theta)} \quad (2.65)$$

onde o termo de correção, θ , tem unidade de temperatura.

Valores negativos de θ são comuns, mas isto não deve ser confundido com temperaturas negativas não físicas. O θ é obtido empiricamente do gráfico de χ^{-1} vs. T, como para lei de Curie, porém agora, a intersecção com o eixo da abscissa não é exatamente a origem. Quando θ é negativo, a interação magnética é do tipo *antiferromagnética*; quando é positivo, é do tipo *ferromagnética*. Seu valor é melhor avaliado quando $T \geq 10 \theta$, dado que a curvatura de χ^{-1} usualmente se torna aparente em baixos valores de T. (Carlin, 1985)

Se os valores L , S e J de um átomo magnético são conhecidos, a teoria desenvolvida aqui pode ser checada contra os resultados experimentais através da comparação entre os valores medidos e teóricos da constante C das Equações 2.64 e 2.65. Outra forma, talvez mais comum, de fazer a comparação é calcular o momento magnético efetivo, através da equação,

$$\mu_{eff} = g\sqrt{J(J+1)} \quad (2.66)$$

Se a comparação é feita convertendo os dados experimentais a valores molares tal que $N = N_0$ (número de Avogadro) então o cálculo é simplificado lembrando que $\frac{3k}{N_0\beta^2}$ é acidentalmente igual a 8.

Calculamos então o valor de μ_{eff}^2 de acordo com a equação que segue:

$$\mu_{eff}^2 \equiv p^2 = 8C \quad (2.67)$$

Analisemos agora a outra situação, onde, $x \gg 1$ ($x \rightarrow \infty$).

$x \gg 1$ (Energia Magnética \gg Energia Térmica):

O outro caso limite de particular interesse físico é o de valores muito alto para x em particular quando $T \rightarrow 0$.

Note que os dois casos limites apontados aqui correspondem a situações em que a energia magnética é muito menor que a energia térmica, e vice-versa.

Como vimos, para $x \ll 1$ o campo magnético não é muito eficaz em alinhar os momentos magnéticos devido a ação opressora da agitação térmica, a qual tende a produzir uma orientação aleatória dos momentos magnéticos. Por outro lado, quando x é muito grande (energia magnética \gg energia térmica), podemos esperar que irá ocorrer um alinhamento significativo dos momentos magnéticos da amostra, aproximando a magnetização do seu valor máximo.

Da expressão da função $B_j(x)$ e da relação abaixo

$$\coth(y) = 1 - 2e^{-2y} + \dots \quad y \gg 1 \quad (2.68)$$

é possível deduzir que:

$$\frac{M}{N g \beta J} = B_j(x) = 1 - \frac{1}{J} e^{-g \beta H_0 / kT}, \quad \text{para } x \gg 1 \quad (2.69)$$

e, portanto,

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{M}{N g \beta J} \rightarrow 1 \quad (2.70)$$

Esta última equação mostra que a magnetização atinge seu valor de saturação máximo quando $T \rightarrow 0$ mesmo para campos magnéticos infinitesimalmente pequenos.

A Figura 2.13 mostra a função completa de Brillouin para $J = 1/2, 3/2, 7/2, e \infty$. Vemos que a forma da curva de magnetização depende sensivelmente do valor de J .

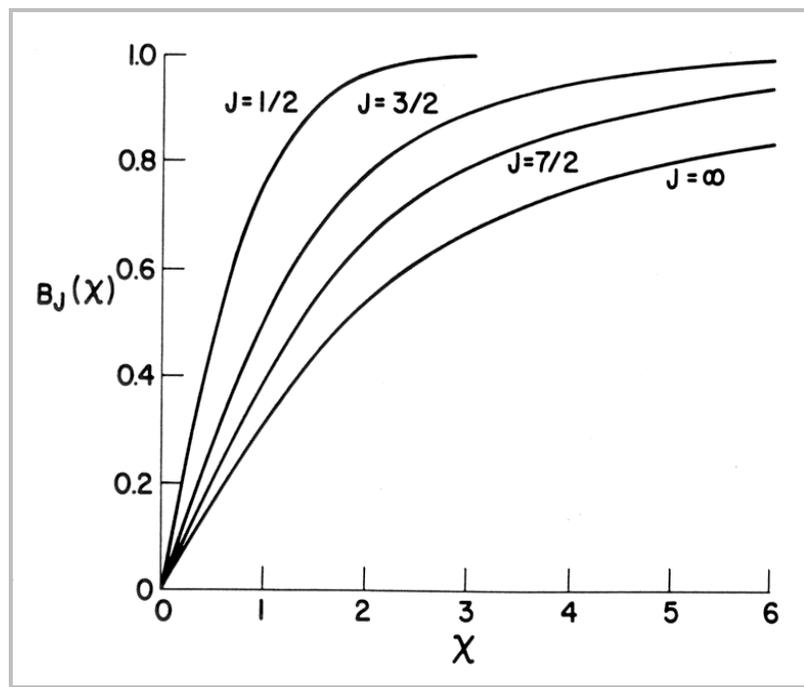


Figura 2.13: Função de Brillouin em função de x para diferentes valores de J . Fonte: Smart, 1966.

Na Figura 2.14, estão mostrados alguns dos dados experimentais (símbolos) obtidos por Henry, em 1952 os quais comprovaram a teoria.

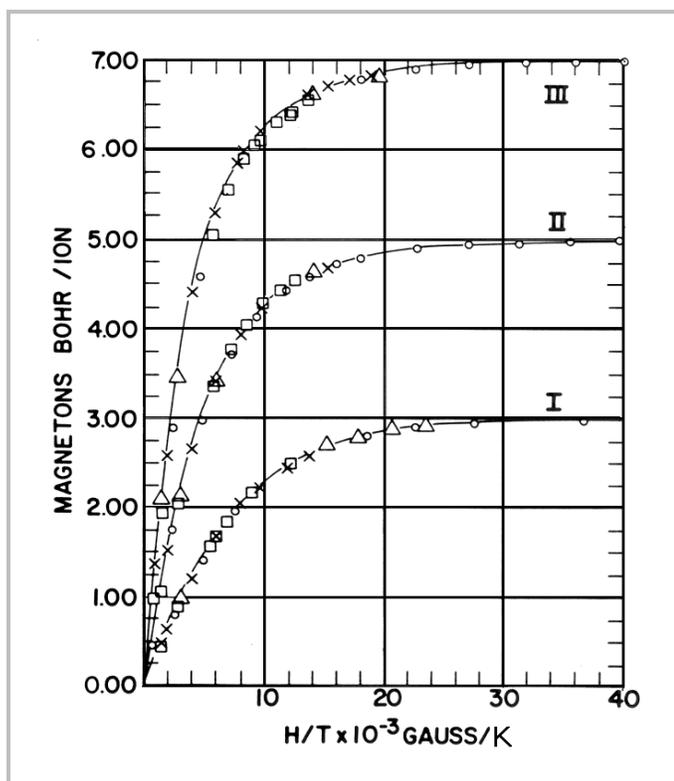


Figura 2.14: Momentos magnéticos vs. H/T para (I) Cr^{3+} ($J=3/2$); (II) Fe^{3+} ($J = 5/2$) e (III) Gd^{3+} ($J = 7/2$). Os símbolos são resultados experimentais e as linhas cheias são gráficos da função de Brillouin ($B_J(x)$). Fonte: Henry, 1952.]

A concordância entre a teoria e os dados experimentais é no mínimo excelente, todavia, não devemos pensar que o simples modelo discutido aqui dá uma avaliação quantitativa de todos os sistemas paramagnéticos reais. Em geral, podemos dizer que o modelo descreve, qualitativamente, as mais importantes propriedades físicas dos paramagnetos; no sentido de obter um ajuste detalhado entre teoria e experimento é usualmente necessário considerar um número de fatores os quais tem sido desprezados aqui. Estes fatores incluem (a) efeitos diamagnéticos, (b) efeitos de energia Zeeman de segunda ordem que aparecem da componente de $\vec{\mu}$ perpendicular a \vec{J} , (c) efeitos de níveis excitados, (d) interações de átomos magnéticos com átomos não-magnéticos tal como ânions diamagnéticos e, (e) interações de átomos magnéticos com cada outro (Smart, 1966).

As interações mencionadas em (d) são usualmente chamadas de efeitos de campo cristalino e são responsáveis pela anisotropia magnética, ou tendência dos momentos magnéticos apontar ao longo de um dado conjunto de eixos cristalinos. Uma consequência deste efeito é que para íons metais de transição, o momento orbital L é muitas vezes “suprimido” e o operador momento magnético pode ser aproximado ao valor dado por:

$$\vec{\mu} = -g \beta \vec{S} \quad (2.71)$$

onde g não é muito diferente do valor 2 para o sistema somente de spin (este fato é conhecido como “quenching” do momento angular).

2.2.2. O MAGNETÔMETRO

O equipamento utilizado nas medidas de magnetização apresentadas neste trabalho é um Magnetômetro MPMS-5 (Magnetic Property Measurement System) produzido pela Quantum Design. Ele é um Magnetômetro comercial com sensor SQUID (Dispositivo Supercondutor de Interferência Quântica).

O MPMS é um sofisticado instrumento analítico configurado especialmente para o estudo de propriedades magnéticas de pequenas amostras sobre um amplo intervalo de temperatura e campos magnéticos. O magneto supercondutor é capaz de produzir campos no intervalo de -55 KOe a 55 KOe e um sistema de controle de temperatura de alta-performance que permite medidas rápidas e precisas sobre um intervalo de temperatura de 1,9 a 400 K. Equipado com um forno especial, pode atingir até 800 K como temperatura máxima.

O esquema mostrado na Figura 2.15 apresenta os principais componentes do equipamento.

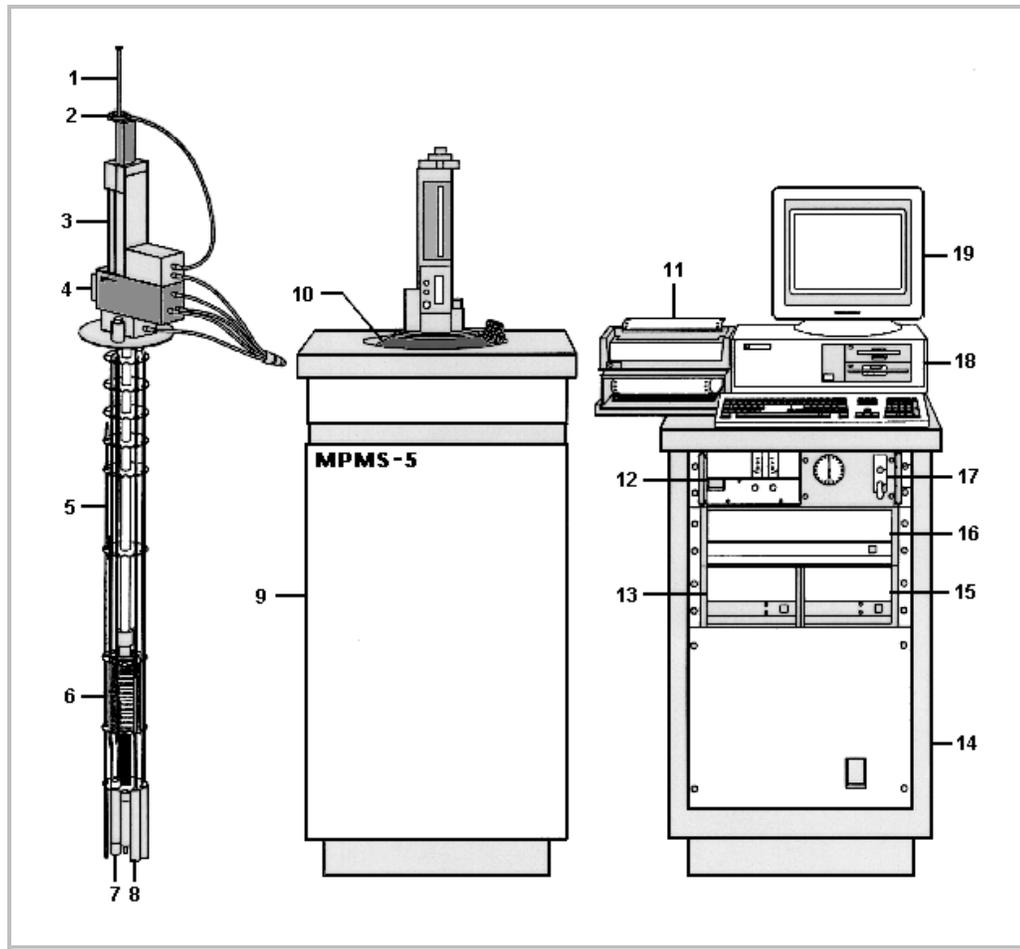


Figura 2.15: Esquema do magnetômetro SQUID contendo os seu principais componentes: **1** - Suporte de amostra; **2** - Mecanismo para girar a amostra; **3** - Mecanismo para o transporte da amostra; **4** - Visor; **5** - Sensor de nível de hélio; **6** - Magneto supercondutor; **7** - Impedância de fluxo (para controle de temperatura); **8** - Cápsula do sensor SQUID; **9** - Gabinete do Dewar; **10** - Dewar; **11** - Impressora; **12** - Fonte do Magneto; **13** - Controlador de temperatura; **14** - Gabinete; **15** - Unidade de distribuição de potência; **16** - Controlador Geral; **17** - Unidade de controle de fluxo de gás; **18** - Computador; **19** - Monitor. **Fonte:** adaptado de MPMS-5 System Manual, 1990.

As bobinas coletoras (“pick up coils”) que compõem o sistema de detecção SQUID estão acopladas ao circuito sensor por meio de um transformador de fluxo (proteção). O circuito sensor é composto por um laço contendo uma junção Josephson (S-N-S) que é acoplado a uma fonte de VHF, às bobinas de coleta e a um amplificador de sinal especial.

O processo normal de medida usado consiste basicamente em posicionar a amostra no interior das bobinas detectoras, fazendo com que ela atravesse todo o percurso das bobinas enquanto o sinal de saída do detector SQUID é medido.

Na posição inicial, a amostra deve estar posicionada suficientemente afastada das bobinas de detecção tal que o SQUID não detecte o momento da amostra. A amostra é então tipicamente medida movendo repetidamente alguma distância e lendo a voltagem do detector SQUID. Se a voltagem do SQUID é lida em um número grande de pontos, podemos construir um gráfico dela como função da posição da amostra como mostrado na Figura 2.16 (RSO).

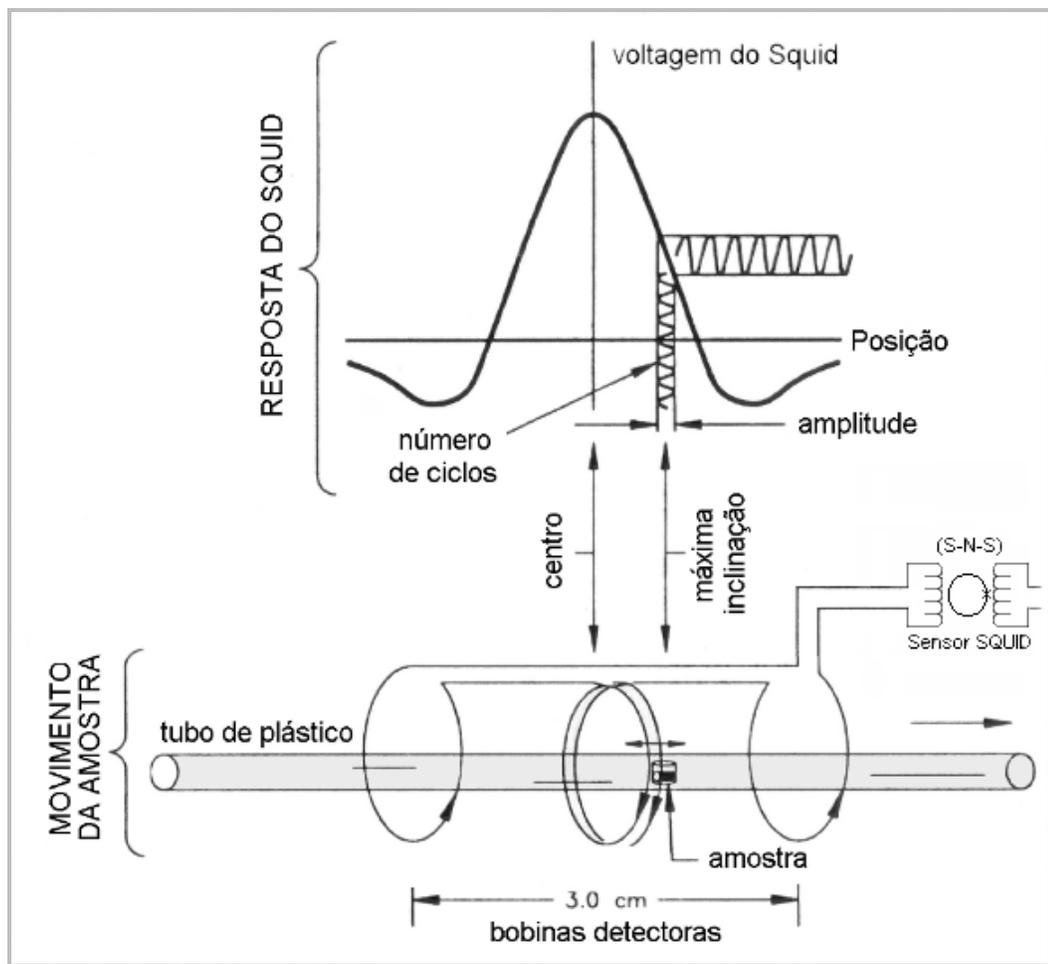


Figura 2.16: Esquema do sistema de detecção do Magnetômetro SQUID (modo RSO). Observe a típica curva de tensão \times posição da amostra. Fonte: adaptado de MPMS-5 System Manual, 1990.

O conjunto destes dados é caracterizado por uma varredura (scan).

As bobinas são enroladas na condição de *segunda derivada*, ou seja, as bobinas das extremidades são enroladas em sentido oposto as das centrais. Esta configuração rejeita fortemente a interferência da fonte magnética que se encontra próxima e permite que o sistema funcione sem a necessidade de uma blindagem (proteção) supercondutora em torno do detector SQUID.

A calibração do momento magnético para o sistema é feita medindo uma amostra padrão – paládium – sobre um intervalo de campo magnético, e ajustando os fatores de calibração do sistema para obter o momento correto para o padrão.

OPÇÃO RSO (RECIPROCATING SAMPLE OPTION)

A opção RSO é um método de medida *ac* para obter os momentos magnéticos alternativo ao DC. Ela utiliza um motor distinto ao motor de passo, e um processador de sinal digital (DSP) que permite uma coleta de dados muito mais rápida que o método DC. Quando se faz uma medida RSO, a amostra é movida oscilatóriamente por uma região da bobina detectora e os dados de saída resultantes do SQUID são analisados para obter o momento magnético da amostra. Veja Figura 2.16.

Esta técnica tem duas vantagens distintas:

- i. devido a amostra não parar em cada posição para a leitura, os dados podem ser obtidos mais rapidamente que com o Método DC padrão. As leituras de voltagem do SQUID são tomadas enquanto a amostra é movida através das bobinas.

- ii. A técnica de lock-in utilizando DSP reduz a contribuição de ruídos de baixa frequência para a medida. O resultado é uma medida com sensibilidade em torno 5×10^{-9} emu (MPMS-5 System Manual, 1990).

Com a opção RSO, é possível tomar a medida em duas posições distintas (centro ou máxima inclinação) da curva de resposta do SQUID (voltagem do SQUID vs. posição).

Com a posição de medida no centro, a amostra é oscilada em torno do centro das bobinas detectoras. Já para a posição de medida na região de máxima inclinação, a amostra é oscilada em torno de uma posição relativamente fora do centro das bobinas detectoras (ponto de inflexão) sendo esta a parte mais linear da curva de resposta do SQUID. (Ver Figura 2.16).

Quando a posição de medida no *centro* é usada, o tracionador da amostra juntamente com o algoritmo de regressão iterativa MPMS podem tomar o posicionamento apropriado dela, mesmo quando a temperatura é alterada modificando a geometria do porta-amostra. Já para o caso da posição na região de máxima inclinação, tal técnica não pode ser aplicada e, portanto, esta posição de medida não é recomendada para realizar estudos dependentes da temperatura.

Levadas por esta motivação, várias investigações sobre os efeitos da dopagem por buracos (*hole-doping*) via substituição de Li em La_2CuO_4 e La_2NiO_4 têm sido realizadas (Sarraf *et al*, 1996).

Com base nos resultados obtidos para $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_4$ é que os compostos $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_4$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$) dopados via substituição por Li foram sintetizados e estudados neste trabalho.

As técnicas utilizadas foram fundamentalmente Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) em 3 bandas: S (4.1 GHz), X (9.5 GHz), e Q (34.5 GHz) como também magnetização *dc*.

Medidas de RPE em altas frequências em Banda W (218.7 GHz), Espectroscopia Raman, Difração de Raios-X e de Nêutrons em função da temperatura (T) foram realizadas por colaboradores. Estas técnicas foram capazes de esclarecer várias idéias em questão, sendo de fundamental importância para a total compreensão do estudo.

Estudos estruturais confirmam um parcial ordenamento dos cátions Ni e Li em sítios metálicos. Com a diminuição da temperatura, medidas de RPE mostram um aumento na anisotropia do valor-g ($g_{\perp} - g_{\parallel}$) e experimentos de Difração de Nêutrons e de Raios-X comprovam um aumento na razão dos parâmetros de rede c/a . Estes resultados são interpretados em termos da estabilização do íon Ni^{3+} ($3d^7$) na configuração “low-spin” ${}^2A_{1g}$ associada às distorções do octaedro de NiO_6 devido a presença do efeito Jahn-Teller nestes compostos.

3. $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$)

“Na intensa busca da supercondutividade está a empírica procura por novos materiais” (Tinkham *et al.*, 1983).

Muitos tipos de óxidos supercondutores de alta temperatura crítica (T_c) têm sido encontrados após a descoberta de supercondutividade em sistemas $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_{4+\delta}$ por Bednorz e Müller (Bednorz e Müller, 1986). O aparecimento do mecanismo de supercondutividade de alta T_c nos óxidos de Cu, até o momento, não é bem entendido. Assim, para esclarecer tais mecanismos, outros óxidos de metais de transição (*3d*) foram propostos para serem investigados. Dessa forma, os estudos das propriedades físicas e estruturais de óxidos de estruturas tipo K_2NiF_4 têm sido assunto de grande interesse nesta última década.

A evolução das propriedades do composto La_2CuO_4 através da dopagem por buracos (hole-doping) nas camadas de CuO_2 produzidas pela substituição dos átomos de La pelos átomos de Sr estão sendo amplamente estudadas (Zhang and Rice, 1988) embora muitos aspectos deste problema permaneçam pouco entendidos. Para mencionar alguns destes, podemos citar a perda do momento magnético dos átomos de Cu, o colapso do “gap” semicondutor, bem como, o aparecimento das propriedades do líquido de Fermi marginal.

Foi mostrado que a dopagem por buracos nos planos de CuO₂ é também possível via substituição de Li (Sarrao *et al*, 1996). Apesar da grande similaridade de muitas propriedades deste composto com as do La_{2-x}Sr_xCuO₄, os compostos de La₂Cu_{1-x}Li_xO₄, não são metálicos se $x \neq 0$, indicando que os buracos introduzidos estão de alguma maneira localizados, provavelmente nas vizinhanças dos átomos de Li. É interessante ressaltar que a substituição do Cu pelo Li pode ser atingida até valores de $x = 0.5$, onde, nesta concentração, o composto se encontra atômicamente ordenado, diamagnético e isolante. Do ponto de vista de diamagnetismo no material, átomos de Li se acoplam aos spins dos íons de Cu⁺² formando um estado singlete (Zang-Rice Singlete Picture).

Todavia, não tem sido reportada supercondutividade no material isomorfo La₂NiO₄ dopado com Sr, apesar de Kakol *et al* terem observado tal fenômeno nestes compostos (Kakol *et al*, 1989). Embora o conjunto de dados ser considerado muito menor que no caso dos cupretos, há ainda, uma forte similaridade entre os efeitos de dopagem com Sr e Li nestes compostos, com muitas das propriedades físicas sendo principalmente determinadas pelo número de buracos.

O que aumenta ainda mais o interesse na investigação destes compostos é a grande quantidade de informações ainda que não bem compreendidas, obtidas a partir dos estudos sobre a dopagem com Sr fora dos planos de NiO₂ (substituindo átomos de La) como também sobre os efeitos da dopagem de Li nestes planos NiO₂ (substituindo átomos de Ni).

É com esta motivação que muitos estudos atuais têm examinado os efeitos da dopagem por buracos via substituição de Li em La₂CuO₄ e La₂NiO₄. No entanto, a resposta à dopagem por buracos do Ni é distinta à do Cu. Em La₂NiO₄, o íon Ni⁺² forma uma rede com spin 1 contrário ao caso dos cupretos onde temos spin ½ do Cu²⁺. (Sarrao *et al*, 1996).

Por enquanto, sabe-se que La₂NiO_{4+δ} pode ser sintetizado sobre um amplo intervalo de concentração de oxigênio não estequiométrico (0 ≤ δ ≤ 0.25) e que suas propriedades estruturais, elétricas e magnéticas são muito sensíveis à quantidade de oxigênio presente (Rao *et al*, 1988; Freltoft *et al*, 1991; Buttrey *et al*, 1986; Aeppli e Buttrey, 1988; Carvajal *et al*, 1988; Carvajal *et al*, 1991; Lander *et al*, 1989; Burns *et al*, 1990; Demourgues *et al*, 1993)

Além disso, é mostrado que a estrutura cristalina do composto estequiométrico La₂NiO_{4+δ} (δ ≈ 0) depende da temperatura, apresentando três transições de fase, dentre elas, duas estruturais, sendo portanto tetragonal (P4₂/ncm) abaixo de 80 K, ortorrômbica (Bmab) entre 80 K e 770 K e novamente tetragonal (I4/mmm) acima de 770 K. Uma tentativa de um diagrama de fases é proposto por Carvajal *et al*, dada na Figura 3.1 (Carvajal *et al*, 1991).

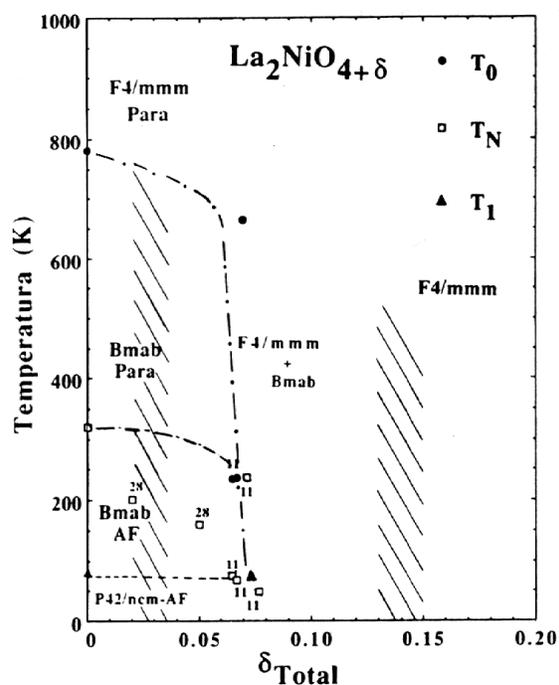


Figura 3.1: Diagrama de fase magnético e estrutural para La₂NiO_{4+δ} dependendo da concentração de dopagem do oxigênio. δ é a quantidade de oxigênio total. As marcas verticais indicam a tentativa do contorno de fase para a solubilidade do oxigênio.

A presença do íon extra de oxigênio (dado por $\delta \neq 0$) permite-nos obter camadas de NiO_2 , dopados com portadores tipo-p, alternadas com camadas de $\text{La}_2\text{O}_{2+\delta}$ do tipo “rock-salt” com quantidade variável de oxigênio (Demourgues *et al*, 1993).

Para os compostos onde temos a máxima dopagem por buracos, ou seja, $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ em particular, os íons de Li formam uma super-rede ordenada onde “planos” individuais de NiO_4 (planos dos octaedros) são isolados uns dos outros, com o número de buracos presentes na amostra suficientemente grande para que cada plano seja ocupado por um deles. Tem sido sugerido por vários autores que a dopagem por buracos neste material estabiliza o íon Ni^{3+} ($3d^7$) numa configuração low-spin ${}^2A_{1g}$ via uma distorção Jahn-Teller do octaedro NiO_6 (Sarrazo *et al*, 1996; Demazeau *et al*, 1981; Abou-Warda *et al*, 1998). Outro efeito importante é que estes octaedros se tornam mais distorcidos como uma função da dopagem por buracos (como determinado pelo aumento da razão dos parâmetros de rede c/a) o que sugere mais uma vez a influência de um forte campo cristalino, haja visto que o valor da razão c/a é de fato um bom índice da distorção local do sítio octaédrico (Demazeau *et al*, 1976). Então, o que está efetivamente ocorrendo é que os íons de Li introduzidos nos compostos La_2NiO_4 , oxidam o Ni^{2+} transformando-o em Ni^{3+} através da formação de um buraco e, conseqüentemente, formando uma superestrutura cátion ordenada.

É então, com base nos resultados obtidos até o momento que os compostos $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) dopados por buraco de Li (com estrutura dos óxidos supercondutores de alta- T_c) foram sintetizados. Entretanto, estes materiais não super-conduzem para quaisquer valores de x e δ . É possível dopar com Li até uma concentração de $x = 0.5$ criando formalmente Ni^{3+} , o qual se encontra de fato numa configuração d^7 , já que os experimentos de RPE mostram uma ressonância anisotrópica com spin $\frac{1}{2}$, característica de um estado fundamental

consistente com efeitos de campo cristalino dominando o acoplamento da Regra de Hund. (Zhang e Rice, 1988).

Portanto, este sistema nos oferece a possibilidade de estudar este spin $\frac{1}{2}$ do Ni³⁺ em comparação ao spin $\frac{1}{2}$ dos cupretos.

4. DETALHES EXPERIMENTAIS

As amostras policristalinas estudadas neste trabalho foram fornecidas pelo grupo do Prof. Dr. John Sarrao, Los Alamos (EUA). Elas foram sintetizadas usando um método de preparação cerâmico padrão. As correspondentes quantidades estequiométricas de La_2O_3 , NiO e Li_2CO_3 foram misturadas e aquecidas a 900°C sobre um período de vários dias com vários passos de temperatura intermediários. A baixa temperatura de síntese foi ditada pela volatilidade de Li_2O , entretanto, nenhuma apreciável perda de Li foi observada em nossas amostras.

Experimentos de Difração de Nêutrons e Raios-X - realizados por colaboradores - revelaram a existência de 2 - 3% de fases extrínsecas nas amostras com $x = 0.5$. Devemos mencionar aqui, que a amostra de $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ usada para o experimento de Difração de Nêutrons foi obtida de uma origem (*batch*) diferente ao das utilizadas nas demais técnicas apresentadas neste trabalho. Esta amostra foi preparada usando $^7\text{Li}_2\text{CO}_3$ isotopicamente puro.

Os experimentos de RPE foram realizados utilizando um espectrômetro de onda contínua (cw) da marca Bruker-Elexsys (1998), equipado com uma cavidade retangular (TE_{102}) para Banda-X e outra cilíndrica (TE_{011}) para Banda-Q, acopladas a sistemas de resfriamento. As medidas foram obtidas para três diferentes Bandas, S (4.1 GHz), X (9.5 GHz) e Q (34.1 GHz), utilizando um controlador de temperatura de fluxo de gás hélio numa ampla faixa de temperatura: 4.2 K a 300 K. Para estas

medidas, o campo magnético foi calibrado com uma sonda NMR (NMR *Gaussmeter*). Os experimentos em Banda-W (218.7 GHz) foram realizados por A. Hassan, no Laboratório Nacional de Altos Campos Magnéticos (NHMF) em Tallahassee, EUA. O magneto supercondutor foi calibrado com um marcador, ou seja, amostra padrão DPPH. Em todos os casos, a homogeneidade do campo foi sempre melhor que 0.03 Gauss/cm³.

No caso das medidas realizadas em Bandas S, X e Q, as amostras (policristalinas) foram introduzidas em tubos de quartzo de alta pureza, com uma quantia suficiente para que não deteriorasse o Q da cavidade.

Fundiu-se parafina, também de alta pureza, e nela diluiu-se o pó. A homogeneidade na amostra preparada é então garantida com a solidificação da parafina, não permitindo a formação de regiões de amostra segregadas. Dessa forma, estamos evitando também, a movimentação (vibração) das partículas sólidas quando o fluxo de gás hélio é aplicado.

Alguns cuidados foram tomados, como por exemplo, a utilização de uma amplitude de modulação que não sobremodulasse a linha de ressonância ($\leq \Delta H$), como também um valor da potência de microonda suficiente para não saturar a linha. Escolheu-se também um adequado tempo de varredura em contrapartida com a constante de tempo para que a linha de ressonância não resultasse deformada, em consequência da integração do sinal. A regra básica para isso é tomar um tempo de varredura aproximadamente 10 vezes o valor da constante de tempo (τ). Para a obtenção dos valores-g apresentados neste trabalho, todos os espectros foram analisados e simulados utilizando o programa SimfoniaTM da Bruker o qual simula espectros de pó. Para a análise da grande maioria dos resultados foi também utilizado o programa OriginTM.

As medidas de magnetização *dc* para obtenção das curvas de susceptibilidade magnética $\chi(T)$ foram feitas com um magnetômetro MPMS-5 (*Magnetic Property Measurement System*) da Quantum Design, o qual utiliza um sensor *dc* do tipo SQUID (*Spectrometer Quantum*

Interference Device). As amostras foram arranjadas dentro de uma cápsula plástica e, por sua vez, colocadas no interior de um tubo plástico (canudo). Por meio de uma vareta de fibra de carbono, foram introduzidas dentro do magneto supercondutor. Todas as medidas foram tomadas para um campo magnético estático de 10 KOe, com o equipamento operando com a opção RSO (ver Capítulo 2.2.2) e com as amostras localizadas na posição central (ver Figura 2.16). Variou-se a temperatura numa faixa de temperatura entre 2 K e 300 K com intervalos de 2 K e um passo de 0.5 K/min. Utilizou-se 1 Hz como freqüência e 3 cm como varredura.

Os experimentos de Difração de Nêutrons foram realizados com um difratômetro de um tempo-de-fuga (*time of flight*) de alta resolução HRPD, com uma fonte ISIS de espalhamento (*spallation*) de nêutrons do Laboratório Appleton Rutherford, UK. Os dados foram gravados numa geometria de retroespalhamento ($2\theta_{\text{ave}} = 168^\circ$) sobre um tempo de 100 ms correspondente ao espaçamento d da janela entre 0.6 e 2.6 Å, exposto com uma resolução instrumental constante $\Delta d/d$ de cerca 5×10^{-4} . Os dados foram tomados em várias temperaturas ao longo do intervalo de 2 K a 300 K. A análise das figuras de Difração foi realizada usando um programa de refinamento o qual utiliza o método de Rietveld. (Rietveld, 1969).

Os parâmetros estruturais, os fatores de temperatura isotrópicos (FTI), os fatores de ocupação do sítio (FOS) e os parâmetros de célula foram determinados de um simples e automático refinamento seqüencial (típico $\chi^2 = 0.04$). Os comprimentos de espalhamento utilizados no refinamento foram $b_{\text{La}} = 8.24$ fm, $b_{\text{Ni}} = 10.3$ fm, $b_{\text{Li}} = -2.22$ fm e $b_{\text{O}} = 5.805$ fm.

Os experimentos de Difração de Raios-X foram realizados por A. Garcia do Laboratório de Cristalografia e Raios-X, Unicamp. Foi utilizado um goniômetro Rigaku (*Bragg-Brentano Geometry*) de alta resolução usando radiação $K\alpha$ do Cu. As medidas dependentes da temperatura foram tomadas entre 15 K e 300 K utilizando um criostato Cryomini

Goldhead e um controlador de temperatura Rigaku PTC-20A com uma precisão de 0.2 K.

Os dados foram analisados utilizando o método de Rietveld através do Programa DBWS 9807 (Young *et al.*, 1995). Os picos de Bragg observados foram indexados no grupo espacial *Ammm* (n° 65) para ambos experimentos: de Nêutrons e de Raios-X. Apesar de tudo, a estrutura é metricamente tetragonal, e os parâmetros de rede *a* e *b* foram considerados iguais em todos os refinamentos

Para o experimento de espalhamento Raman, foi utilizado um espectrômetro JYT-64000 equipado com um detector CCD e um refrigerador de ciclo de gás hélio com sistema fechado. As medidas referentes a esta técnica foram realizadas por E. Granado do Laboratório de Espectroscopia Raman, Unicamp. As amostras, em forma de pastilhas, foram excitadas com a linha de 5208 Å de um laser de Krypton focado em um diâmetro de ~ 50 µm. A potência incidente foi tomada com valores de 10 mW.

4.1. AMOSTRAS PADRÃO E NÚMERO DE SPINS

Na prática, o número de spins em uma amostra é com frequência determinado comparando a amostra em estudo com uma amostra padrão. Normalmente esta comparação é feita através do mesmo espectrômetro para que as condições experimentais sejam idênticas para ambas amostras.

Uma das amostras mais utilizadas para calibração é α , α' -*diphenyl- β -picryl hydrazil* (DPPH). Ela tem sido usada em estado sólido como um fator-g padrão ($g = 2.0036 \pm 0.0003$). Tem sido aplicada também como uma intensidade padrão a qual não satura facilmente. Apesar de suas vantagens, DPPH também apresenta certas indesejáveis características

(Feher, 1957). Como resultado, muitas outras amostras padrões têm sido propostas (Poole, 1967).

Pitch em KCl tem surgido como um padrão devido seus radicais paramagnéticos de vida longa e sua baixa perda dielétrica. O *pitch* é adicionado ao pó de KCl e dessa forma mecanicamente misturado para obter uma amostra homogênea. Após misturada, a amostra é aquecida, bombeada e selada em vácuo. Geralmente é preparada em duas diferentes concentrações: (Weber, 1995)

i) “Strong-pitch”: a qual é 0.11% *pitch* em KCl:

$$N_{spins} = 4.55 \times 10^{15} \text{ spins/cm.}$$

ii) “Weak-pitch”: a qual é 0.0003% *pitch* em KCl:

$$N_{spins} = 1.24 \times 10^{13} \text{ spins/cm.}$$

Utilizamos como amostra padrão para a calibração do número de spins do composto $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$, “strong-pitch”, devido a intensidade de sua linha de RPE ser comparável a da amostra estudada. Este padrão possui spin $S = \frac{1}{2}$ e apresenta um valor-g aproximadamente igual a 2.

Com isso, e com base na Equação (4.1) (Poole, 1967) onde fundamentalmente diz que as intensidades das linhas são proporcionais as suas respectivas susceptibilidades, obtemos a expressão que nos possibilita estabelecer a comparação entre ambas amostras: estudada e padrão.

Então, sendo

$$\frac{I_A}{I_B} \propto \frac{\chi_A}{\chi_B} \tag{4.1}$$

teremos:

$$\frac{I_A}{I_B} = \left(\frac{N_{spins}^A}{N_{spins}^B} \right) \left(\frac{g_A}{g_B} \right)^2 \left[\frac{S_A(S_A + 1)}{S_B(S_B + 1)} \right] \left(\frac{T_B}{T_A} \right) \quad (4.2)$$

onde I é a intensidade da curva de ressonância, N_{spins} é o número de spins presente na amostra, g é o fator de separação espectroscópico (FSE) da amostra, S o momento angular intrínscico dos elétrons e T a temperatura.

Portanto, sendo o spin do Ni^{3+} igual a $S = \frac{1}{2}$ e considerando um valor- g próximo a 2, a Equação (4.2) para temperatura ambiente, fica:

$$\frac{I_A}{I_B} \approx \frac{N_{spins}^A}{N_{spins}^B} \quad (4.3)$$

Dessa maneira, após obter o valor das intensidades das duas amostras através da integral dupla da linha de ressonância, temos:

$$I_{Ni^{3+}} \approx 1.82 \cdot 10^9 \quad \text{e} \quad I_{SP} \approx 1.98 \cdot 10^6$$

Como a cavidade tem cerca de 2 cm, e considerando que o tubo de quartzo com a amostra padrão (strong-pitch) esteja totalmente em seu interior, teremos que o número de spins que estão presentes na ressonância para este padrão é:

$$N_{SP} = 2 \text{ cm} (4.55 \cdot 10^{15} \text{ spins/cm}) = 9.1 \cdot 10^{15} \text{ spins}$$

Portanto,

$$N_{Ni^{3+}} = N_{SP} \left(\frac{I_{Ni^{3+}}}{I_{SP}} \right) = 9.1 \cdot 10^{15} \text{ spins} \left(\frac{1.82 \cdot 10^9}{1.98 \cdot 10^6} \right) \cong 8.4 \cdot 10^{18} \text{ spins.}$$

Sendo a massa da amostra de $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ igual a $m = 20.78$ mg, e seu peso atômico $PM = 374.82$ g, temos que o número de mols $\left(n = \frac{m}{PM}\right)$, é $n = 5.54 \cdot 10^{-5}$ mols. Por outro lado, há nominalmente 0.5 mol de Ni^{3+} na amostra, implicando que:

$$\text{N}^\circ \text{ de íons de Ni}^{3+} = N_{Avog} \cdot 0.5 n = 1.67 \cdot 10^{19} \text{ íons de Ni}^{3+}$$

Comparando os dois resultados, podemos concluir que praticamente todos os íons de Ni^{3+} presentes na amostra participam efetivamente da ressonância.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Iremos neste capítulo apresentar os resultados encontrados ao longo do estudo, como também propor algumas interpretações e discussões da física envolvida, pertinentes com nossos resultados experimentais.

Daremos início apresentando dados relativos ao estudo de RPE. Devemos saber que, em geral, um espectro de ressonância magnética pode ser muito complexo, composto de linhas referentes a diferentes transições eletrônicas, as quais podem ser divididas ainda em subgrupos de linhas pela interação com um momento nuclear. Os campos magnéticos nos quais estas linhas ocorrem, são alterados pela frequência da radiação aplicada e, no caso de existir anisotropia, estes campos também dependerão efetivamente da orientação do campo magnético externo com relação aos eixos do cristal. No caso de amostras policristalinas (como o deste trabalho), uma cuidadosa análise dos espectros de pó pode dar muitas informações, como por exemplo, detalhes da simetria local, correlações eletrônicas e como também a possibilidade de caracterizar o estado fundamental do íon paramagnético em questão.

O estado fundamental de um íon paramagnético é comumente constituído por um grupo de níveis eletrônicos cuja separação é de alguns números de onda, enquanto todos os outros níveis se encontram “consideravelmente” acima. Desta forma, o comportamento do sistema pode ser representado por um spin efetivo S (onde o número total de níveis é dado por $2S+1$, de modo idêntico ao de um multipletto comum. O

6. CONCLUSÕES

Em resumo, propriedades estruturais e magnéticas de $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ foram estudadas neste trabalho, dado que amostras com outras dopagens de Li foram desprezadas.

Experimentos de RPE mostraram uma anisotropia do valor-g a qual apresenta um significativo aumento em baixas temperaturas. Tal efeito é melhor observado nos espectros obtidos em bandas de altas frequências como Bandas-Q e W. Difração de nêutrons e raios-X mostraram o aumento da razão dos parâmetros de rede c/a medidos em baixas temperaturas. Estes resultados foram interpretados em termos de uma maior estabilização do íon de Ni^{3+} na configuração ${}^2A_{1g}$ do tipo *low-spin* a baixas temperaturas.

As medidas de magnetização *dc* também confirmaram que $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ é um sistema paramagnético de spins $S = \frac{1}{2}$ ($g \approx 2$, e $\mu_{\text{eff}} \approx 1.73 \mu_B$), em plena concordância com os resultados de RPE reportados neste trabalho.

As intensidades dos picos de Bragg de super-rede dos experimentos de difração de nêutrons e de raios-X são consistentes com o ordenamento parcial dos cátions Ni e Li e/ou estruturas de domínios pela possível formação de “twin” já reportado na literatura (Abou-Warda *et al.*, 1998). Entretanto, os experimentos de espalhamento Raman suportam a boa qualidade da amostra, ou mesmo, o carácter da estrutura cristalina,

evidente através das larguras de linha apresentadas ($\leq 15 \text{ cm}^{-1}$ em $T \approx 10 \text{ K}$).

Cálculos dos valores-g a partir da diagonalização do Hamiltoniano, considerando os termos de interação de campo cristalino e também de spin-órbita, permitiram explicar a variação dos valores-g medida experimentalmente supondo um aumento da separação (*splitting*) de campo cristalino a baixa temperatura.

comportamento deste grupo de níveis pode então ser descrito por um Hamiltoniano de Spin que envolve apenas o spin efetivo S (e no caso da presença de interações hiperfinas – os spins nucleares). Entretanto, com informações obtidas experimentalmente, por análises dos espectros de RPE, iremos mostrar neste trabalho que é possível, juntamente com técnicas complementares, predizer o estado fundamental do íon paramagnético $\text{Ni}^{3+} (3d^7)$. Foi observado então por RPE um espectro de pó anisotrópico correspondente a um sistema com $S = \frac{1}{2}$, como veremos a seguir.

Em seqüência, serão mostradas curvas de susceptibilidade magnética $\chi(T)$ a partir das medidas de magnetização *dc*. Tais medidas confirmam que $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ é de fato um sistema paramagnético de spin $S = \frac{1}{2}$ com valor de $g \approx 2$ e $\mu_{\text{eff}} \approx 1.73 \mu_B$ estando em plena concordância com os resultados encontrados por RPE.

Dados de Difração de Raios-X e de Nêutrons – realizados por colaboradores - serão também apresentados comprovando a efetiva distorção do octaedro NiO_6 como uma função da temperatura. Evidenciam também a formação de superestrutura em $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$. Resultados de Espectroscopia Raman confirmam a boa qualidade da amostra em estudo devido a estreita largura de linha observada como também comprovam o grupo *Ammm* para a estrutura cátion-ordenada do composto $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ ao contrário da tetragonal do tipo K_2NiF_4 como esperado para o composto estequiométrico La_2NiO_4 .

Finalizando, serão apresentados os valores- g teóricos obtidos a partir dos cálculos, realizados pelo colaborador Dr. George Martins, referentes a diagonalização do Hamiltoniano do sistema ($\mathcal{H} = \mathcal{H}_C + \mathcal{H}_{CC} + \mathcal{H}_{SO}$) levando em conta as interações de campo cristalino num campo cúbico (sujeito a uma distorção tetragonal) e spin-órbita $H_{SO} = \sum_i \zeta(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$. Tais resultados são consistentes com os observados nos experimentos de RPE, como veremos mais tarde.

Assim, como mencionado no Capítulo 3, a estrutura do composto $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ é de uma perovskita do tipo K_2NiF_4 , apresentando simetria tetragonal ($I4/mmm$) como mostrado na Figura 5.1.a. Já para o composto dopado com $\text{Li} = 0.5$, Figura 5.1.b, é observada a formação de uma superestrutura gerada pela ocupação ordenada dos átomos de Ni e Li em dois diferentes sítios, induzindo então o aumento da célula unitária tetragonal ($a' = \sqrt{2}a, c' = c$) (Abou-Warda *et al*, 1998). Tal efeito será comprovado por medidas de Espalhamento Raman, Difração de Nêutrons e Raios-X realizadas por colaboradores.

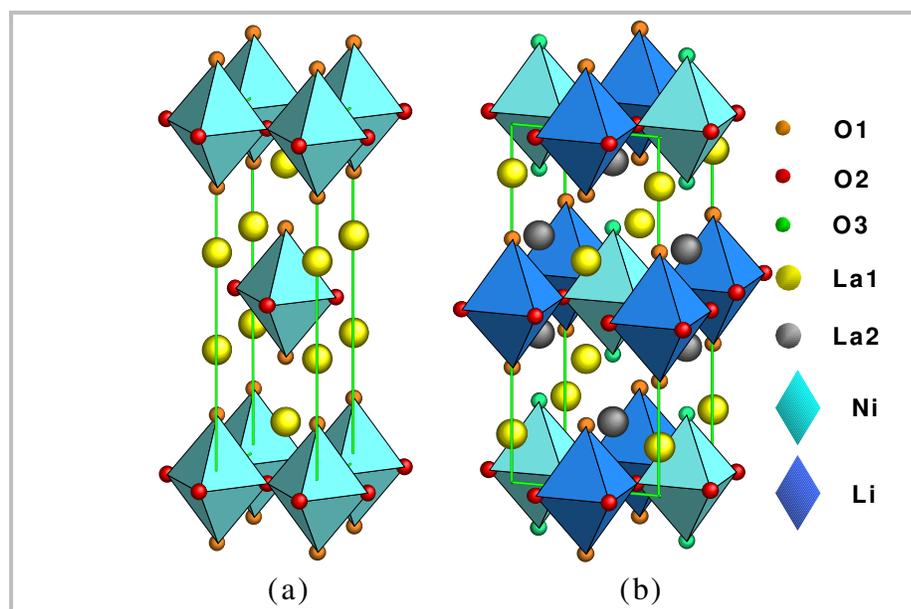


Figura 5.1: Estrutura cristalográfica dos compostos (a) $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (grupo espacial $I4/mmm$) e do (b) $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ (grupo espacial $Ammm$).

No início do trabalho, tínhamos amostras com concentrações de Li desde 0.0 até 0.5, fornecidas pelo grupo do Prof. Dr. John Sarrao – Los Alamos, EUA. Não foi provado possível atingir concentrações acima deste valor (Sarrao *et al*, 1996). O primeiro passo então foi de realizar uma análise sistemática do efeito da dopagem por buracos através da técnica de RPE. Foram, com isso, realizados experimentos primeiramente em

Banda-X, para as diferentes concentrações de Li. As amostras utilizadas neste trabalho são da forma policristalina (grãos menores que 38 μm).

É bom lembrar que antes das medidas serem realizadas, foi dedicado algum tempo à calibração do espectrômetro para um melhor aproveitamento do equipamento. Todos os fatores que influenciam nas medidas tais como condição de acoplamento (casamento de impedância entre a guia-de-onda e a cavidade), potência de microonda, amplitude de modulação, massa da amostra, etc., foram devidamente testados a fim de obtermos as melhores condições. Assim, para cada concentração diferente de Li, variou-se a temperatura de 4.2 K à 300 K em intervalos de aproximadamente 10 K utilizando um sistema de fluxo de gás hélio da marca Oxford[™].

A massa de cada amostra está dada na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Massa das amostras utilizadas para cada concentração de Li diferente no composto $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_4$.

X	Massa (mg)
0.5	5.0
0.4	10.0
0.3	33.2
0.2	51.9
0.0	38.0

Um exemplo dos espectros obtidos para cada concentração está apresentados na Figura 5.2. Foi observado, através desta técnica, espectros de pó com evidente anisotropia do valor g.

Cabe ressaltar que todos eles foram devidamente normalizados pelo ganho utilizado no espectrômetro, pela amplitude de modulação,

como também pela massa das amostras, para garantir que a intensidade dos espectros, e conseqüentemente o número de spins efetivos, fosse independente destes parâmetros. Podemos observar o fator multiplicativo apresentado no lado esquerdo de cada gráfico, o qual representa quantas vezes o espectro foi ampliado. Mostramos do lado direito, o valor da concentração de Li, juntamente com a temperatura em que o espectro foi obtido.

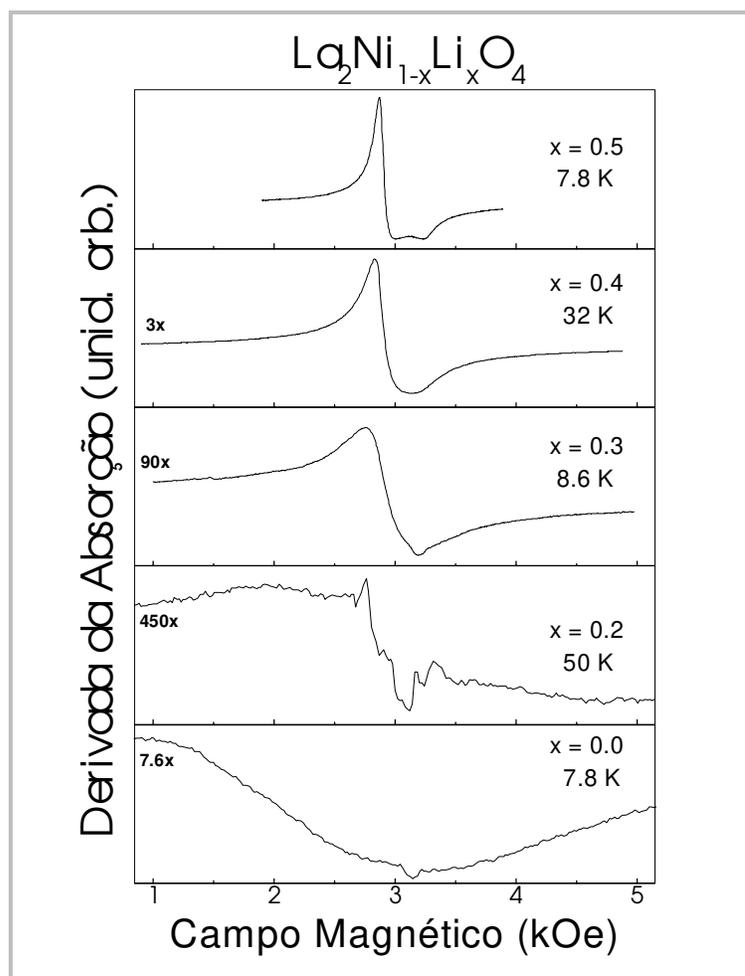


Figura 5.2: Espectros de RPE dos compostos $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_4$ para valores de $0.0 \leq x \leq 0.5$.

Podemos notar da Figura 5.2, para a concentração de Li igual a 0.5, claramente um espectro de pó anisotrópico correspondente a um sistema com spin $\frac{1}{2}$ apresentando simetria axial com $g_{\perp} = 2.259(5)$ e $g_{\parallel} =$

2.012(5). Tal espectro é semelhante ao encontrado na literatura, onde esta anisotropia do valor g fora interpretada pela presença do efeito Jahn-Teller estático, induzido pela configuração eletrônica low-spin ${}^2A_{1g}$ dos íons de Ni^{3+} ($3d^7$). Isto se mostra em perfeito acordo com as propriedades estruturais observadas através da análise da razão dos parâmetros de rede c/a . (Ver Tabela 5.2) (Demazeau *et al.*, 1981).

Tabela 5.2: Comparação dos parâmetros cristalinos de compostos com estruturas K_2NiF_4 ou derivados. Os valores dos parâmetros são dados em ângstroms.

	a_0	B_0	c_0/a_0
La_2NiO_4	3.866	12.65	3.27
$SrLaFeO_4$	3.88	12.76	3.29
$Sr_{0.5}La_{1.5}Li_{0.5}Fe_{0.5}O_4$	3.76	13.01	3.46
$La_2Li_{0.5}Cu_{0.5}O_4$	3.73	13.20	3.54
$La_2Li_{0.5}Ni_{0.5}O_4$	3.756	12.87	3.43

Fonte: Demazeau, *et al.*, Mat. Res. Bull., **16**, pp. 47-52, 1981.

O octaedro NiO_6 então se torna mais distorcido como uma função da dopagem por buracos (como determinado pelo aumento em c/a) (veja o primeiro e o último composto da Tabela 5.2) o que sugere a influência de um forte campo cristalino, dado que o valor da razão c/a é de fato um bom índice da distorção local do sítio octaedro (Sarrao, *et al.*, 1996). Medidas de Difração de Nêutrons e de Raios-X serão apresentadas mais adiante comprovando estas suposições e ainda, para o composto $La_2Ni_{0.5}Li_{0.5}O_4$ medidas em função da temperatura também comprovam que o sítio octaedro se torna mais distorcido à medida que a temperatura é decrescida.

Através da observação das linhas de ressonância para as diferentes concentrações de Li (Ver Figura 5.2) e com o suporte dos resultados encontrados por prévias medidas de Difração de Raios-X, concluímos então que a única amostra que merecia atenção era a com dopagem de $x = 0.5$. Isto devido a boa resolução dos valores- g anisotrópicos (g_{\perp} e $g_{//}$), a sua largura de linha relativamente fina – indicando uma boa homogeneidade com baixo número de defeitos – e também um baixo índice de fases espúrias confirmado pelas prévias medidas de raios-X. É bom lembrarmos que estas amostras são obtidas fazendo um “*quenching*”, de maneira a conseguir as devidas proporções de Ni e Li.

Em verdade, muitos experimentos foram também realizados nas amostras com dopagens de Li = 0.0 e 0.4, entretanto devido a pouca qualidade de informação obtida através destes estudos decidimos nos concentrar apenas nos resultados referentes ao composto $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$. Dessa forma, todos os resultados que seguem serão referentes a experimentos realizados neste composto.

Surgiu então a idéia de tentarmos observar ainda melhor o efeito da anisotropia dos valores- g da amostra $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ e buscar algum efeito utilizando uma maior frequência de microonda, em particular Banda-Q, dado que já haviam sido realizados experimentos em Banda-X.

Após cuidadosas análises dos espectros, obtidos em função da temperatura (4.2 K - 300 K), detectamos que, além de resolver ainda mais os valores- g , g_{\perp} e $g_{//}$ se deslocavam em direções opostas, caracterizando uma suposta dependência com a temperatura.

Em conseqüência ao efeito observado é que medidas de RPE em alta frequência (Banda-W) foram solicitadas ao grupo do Prof. Dr. Zacharias Fisk.

Foram então realizados experimentos utilizando ≈ 218.7 GHz num intervalo de temperatura de $5 \text{ K} \leq T \leq 271 \text{ K}$. Dados referentes a estes

experimentos serão apresentados a seguir. Coube a nós o trabalho de analisar e interpretar os resultados, os quais possibilitaram uma fundamental contribuição ao estudo, haja visto sua grande capacidade de separar as linhas de ressonância.

A Figura 5.3 mostra então o surpreendente aumento da resolução do espectro de RPE quando é utilizada uma maior frequência de microonda (Bandas-S, X, Q e W). Note que os intervalos (1 KOe) da escala do eixo de campo magnético são os mesmos para as quatro diferentes Bandas.

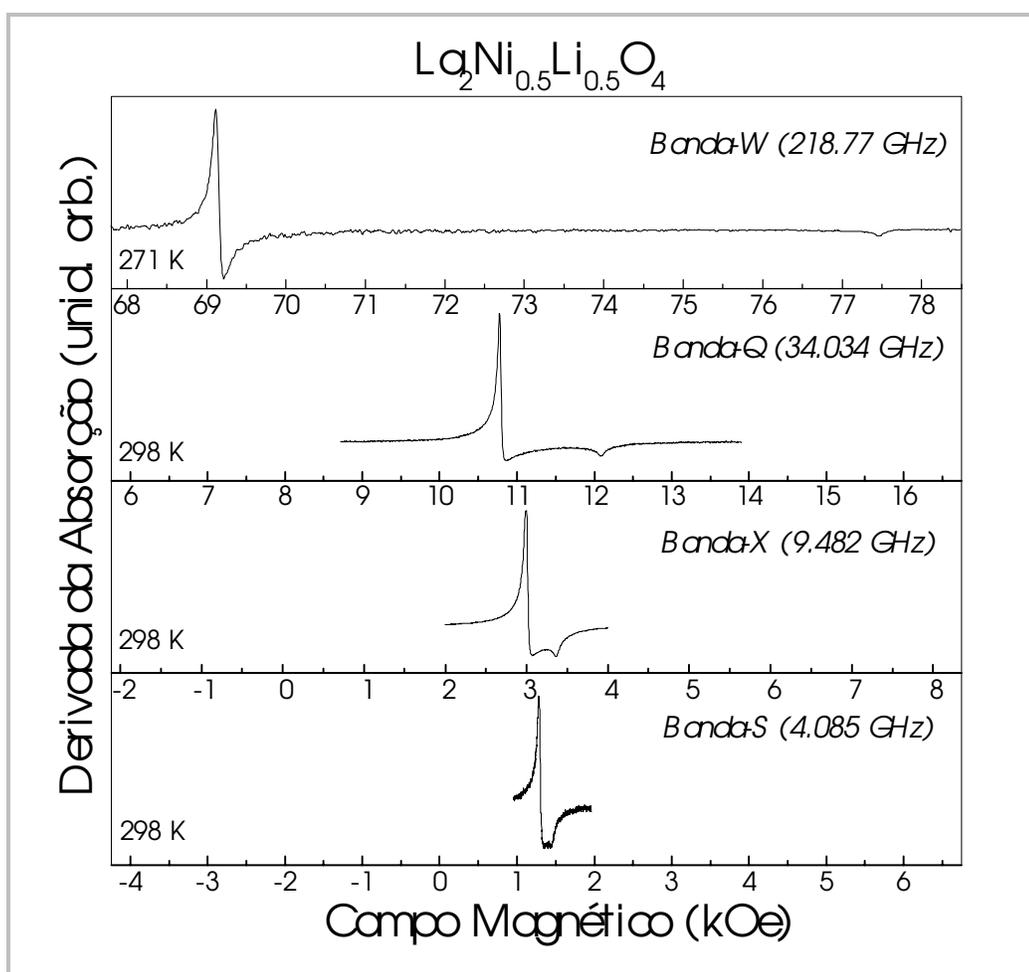


Figura 5.3: Espectros de RPE em temperatura ambiente do composto $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ para as quatro diferentes Bandas de frequência: W (218.77 GHz), Q (34.03 GHz), X (9.48 GHz) e S (4.09 GHz).

Mostramos na Figura 5.4 a dependência dos valores-g com a frequência de microonda. Considerando o erro experimental a mais baixas frequências, podemos notar que estes valores basicamente independem da frequência utilizada, o que era esperado. Devemos mencionar que a homogeneidade dos magnetos utilizados é melhor que 30 mOe/cm^3 .

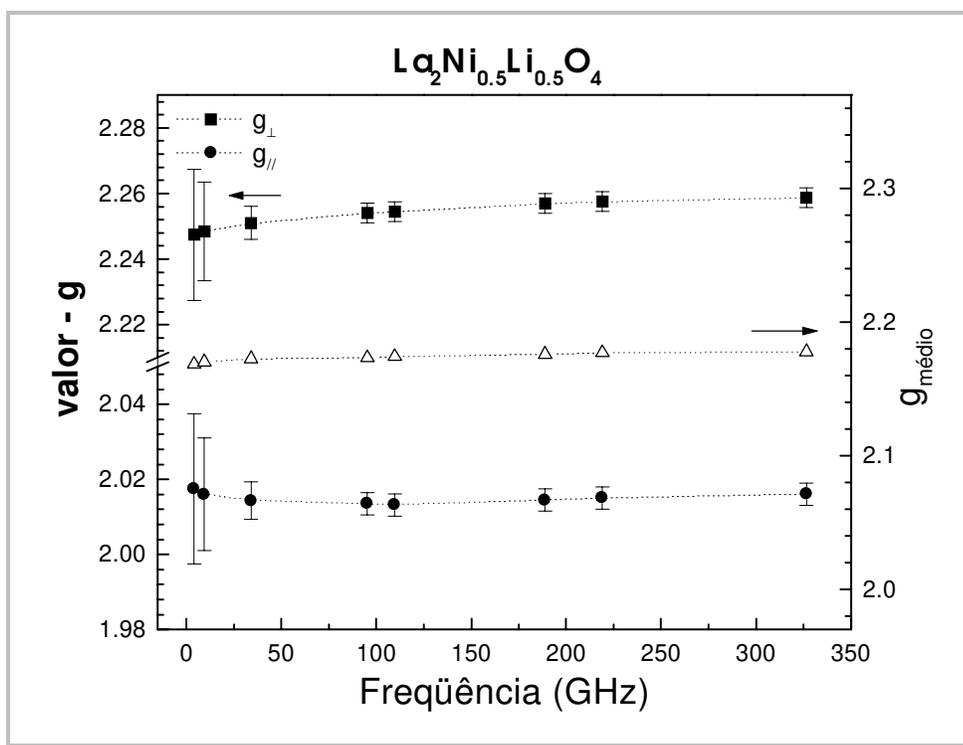


Figura 5.4: Dependência dos valores-g com a frequência de microonda aplicada. Os pontos abertos representam o comportamento do valor médio do fator-g com a frequência aplicada.

Podemos também observar, através da Figura 5.5, a variação da largura da linha dos espectros da Figura 5.3 com a frequência de microonda aplicada. Notamos que a mais baixas frequências (por ex. Banda-S), a largura da linha a temperatura ambiente apresenta valores mais baixos que para o caso de altas frequências como Banda-W. No entanto, ainda assim, temos um maior erro a mais baixas frequências, como observado na Figura 5.4, devido ao fato de que $\Delta g \approx g (\Delta H/H_0)$.

Cabe mencionar que estas larguras se referem a linha de ressonância de baixos campos (g_{\perp}) e foram obtidas tomando a largura à meia altura.

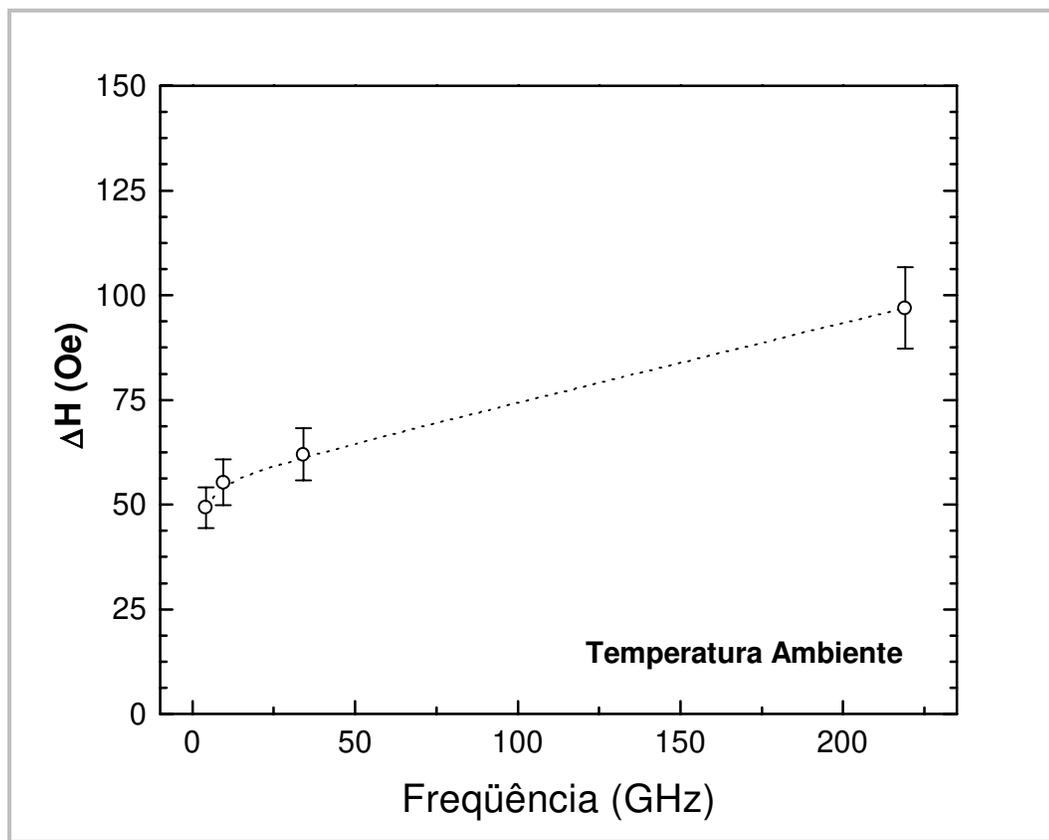


Figura 5.5: Dependência da largura de linha com a frequência de microonda aplicada para $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$.

Da Figura 5.5, observamos um pequeno, porém evidente aumento na largura de linha à medida que aumentamos a frequência de microondas. Os dados acima foram obtidos em temperatura ambiente. A largura de linha passa de ~ 50 Oe para ~ 100 Oe, quando a frequência atinge valores de 4.09 GHz a 218.77 GHz, ou seja, ela aumenta com a frequência com uma taxa de ~ 0.23 Oe/GHz. No entanto, podemos considerar as linhas de RPE como sendo aproximadamente homogêneas, dado que este aumento é, de fato, relativamente pequeno. Esta consideração sugere que as interações dipolares e/ou desordem

(distribuição dos valores-g) não são efetivamente relevantes para RPE na região de altas temperaturas, apesar de existirem, como veremos mais tarde.

A Figura 5.6 apresenta espectros de RPE em Banda-W medidos para várias temperaturas.

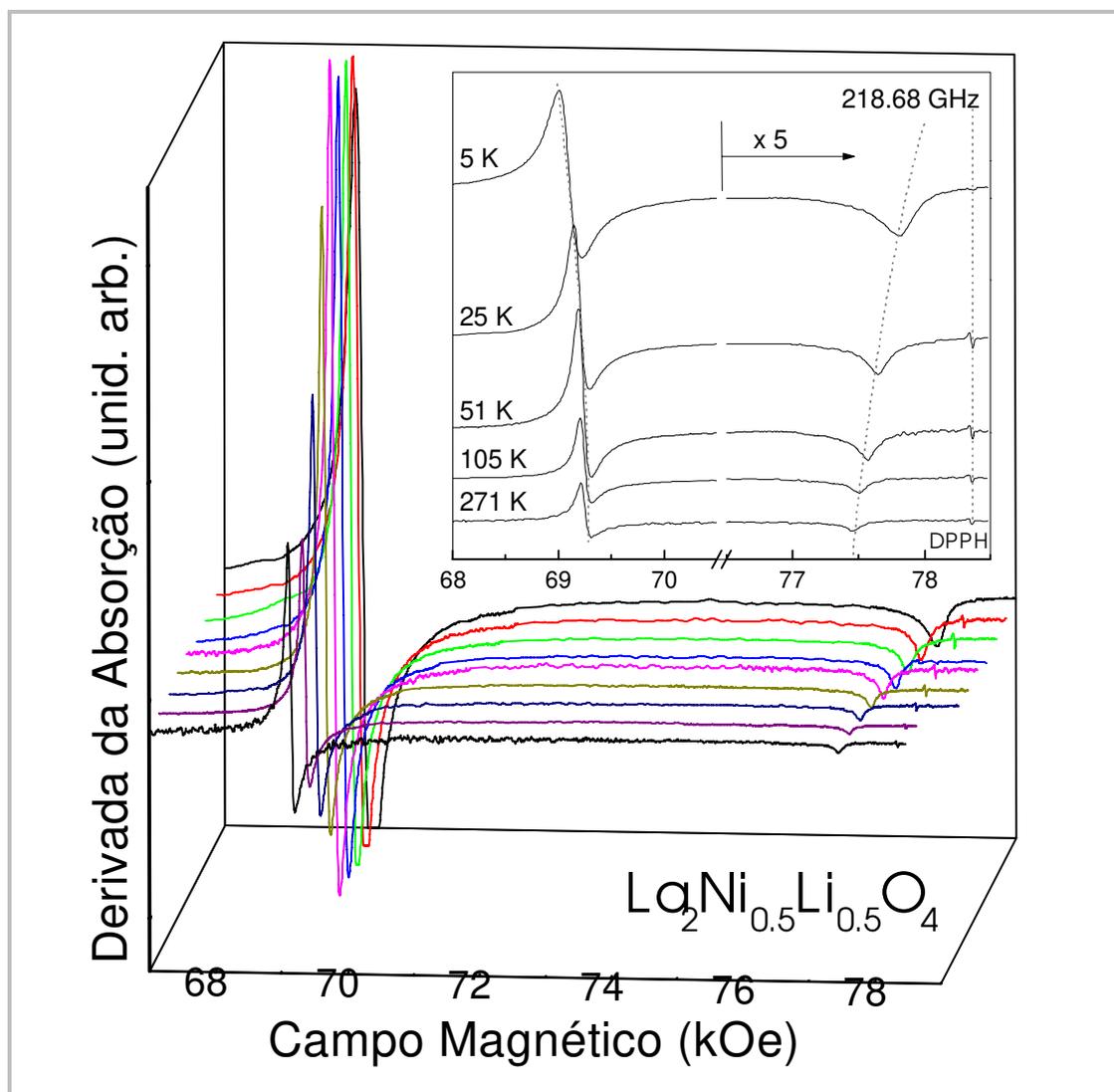


Figura 5.6: Evolução dos espectros de RPE em Banda-W (218.68 GHz) com a temperatura. A anisotropia é maior para menores valores de T.

É interessante mencionar que os espectros em Banda-Q já estavam bem resolvidos (Figura 5.3). No entanto, para confirmar a

variação dos valores- g , g_{\perp} e g_{\parallel} , na região de baixas temperaturas, quanto maior a resolução das linhas, melhor a observação do efeito.

Novamente aqui podemos ver que estes espectros correspondem a espectros de pó de um sistema de spin $S = \frac{1}{2}$ com $g_{\perp} = 2,253(2)$ e $g_{\parallel} = 2,015(2)$ em $T \sim 271$ K, o qual tem sido atribuído ao estado fundamental ${}^2A_{1g}$ do íon Ni^{3+} ($3d^7$) de configuração low-spin no octaedro distorcido NiO_6 (Sarrazo *et al.*, 1996; Demazeau *et al.*, 1981 e 1984; Abou-Warda *et al.*, 1998).

Podemos constatar a partir da análise da Figura 5.6 a nítida dependência dos valores- g com a temperatura. Como já mencionado, este fato foi primeiramente detectado por experimentos em Banda-Q, entretanto, devido a esta dependência ser muito sutil, os experimentos em Banda-W estão sendo de fundamental importância para confirmarmos este efeito. Note que o marcador (DPPH) permanece constante com a variação da temperatura, confirmando ainda mais o comportamento real dos valores- g , ou seja, da maior anisotropia a mais baixas temperaturas.

Após a análise de todos os resultados (linhas de ressonância) obtidos por RPE através de simulações dos espectros de pó utilizando o programa Simfonia™ da Bruker, obteve-se então os valores- g apresentados na Figura 5.7. Ela mostra então a dependência destes valores (g_{\perp} e g_{\parallel}) com a temperatura medida em três diferentes Bandas: W, Q e X. Observamos que $g_{\text{médio}} = (2g_{\perp} + g_{\parallel})/3$ é basicamente independente de T , com valor ~ 2.17 , indicando ausência de efeitos de campo interno em nossa amostra.

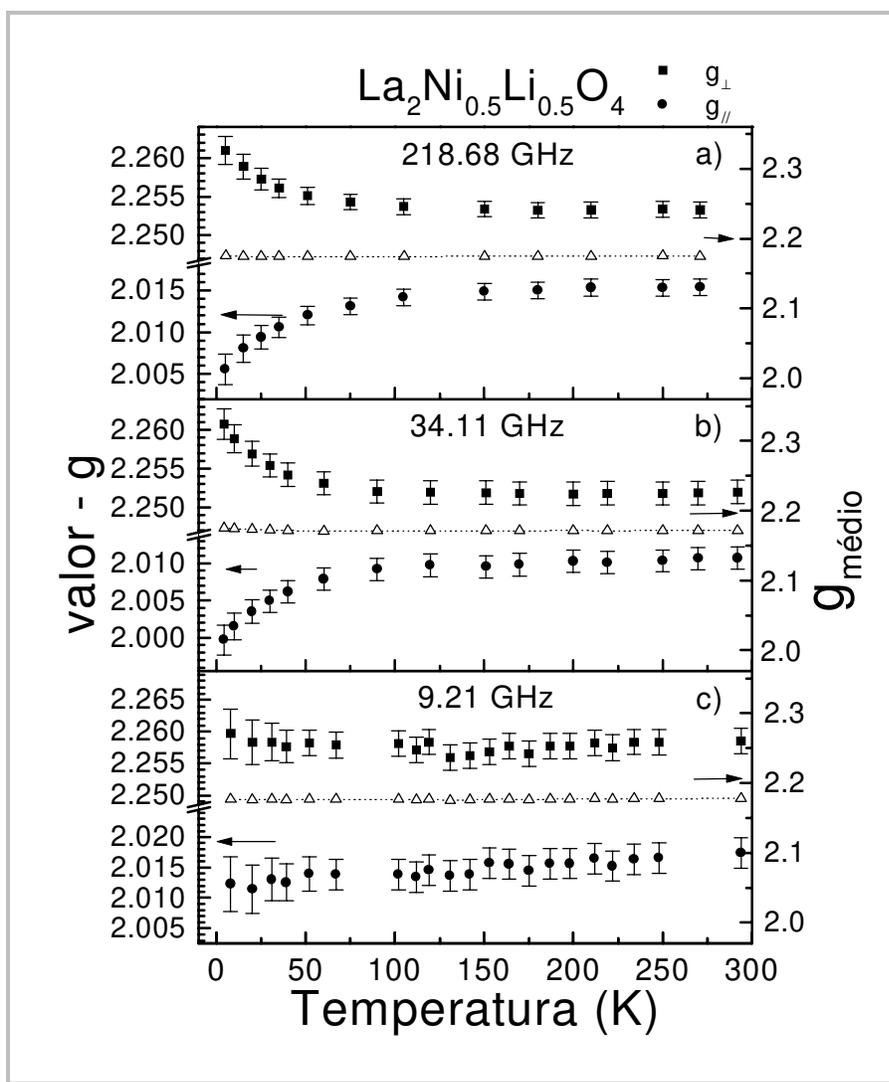


Figura 5.7: Dependência dos valores- g , g_{\perp} e g_{\parallel} , com a temperatura para três diferentes Bandas: W (218.68 GHz), Q (34.11 GHz) e X (9.21 GHz).

Fica demonstrado pela Figura 5.7-c) que através dos experimentos realizados em 9.2 GHz não fomos capazes de obter o mesmo deslocamento nos valores- g (g_{\perp} e g_{\parallel}) na região de baixas temperaturas como observado para o caso de altas frequências (Figuras 5.7-a) e b)).

Tal resultado provavelmente foi consequência das linhas não se encontrarem bem separadas para esta frequência prejudicando então a obtenção dos valores- g através da simulação dos espectros de pó.

É apresentado na Figura 5.8 a dependência da largura de linha dos espectros de RPE agora com a temperatura para as quatro Bandas utilizadas. Cabe mencionar que estas larguras se referem a linha de ressonância de baixos campos (g_{\perp}) e foram obtidas tomando a largura à meia altura.

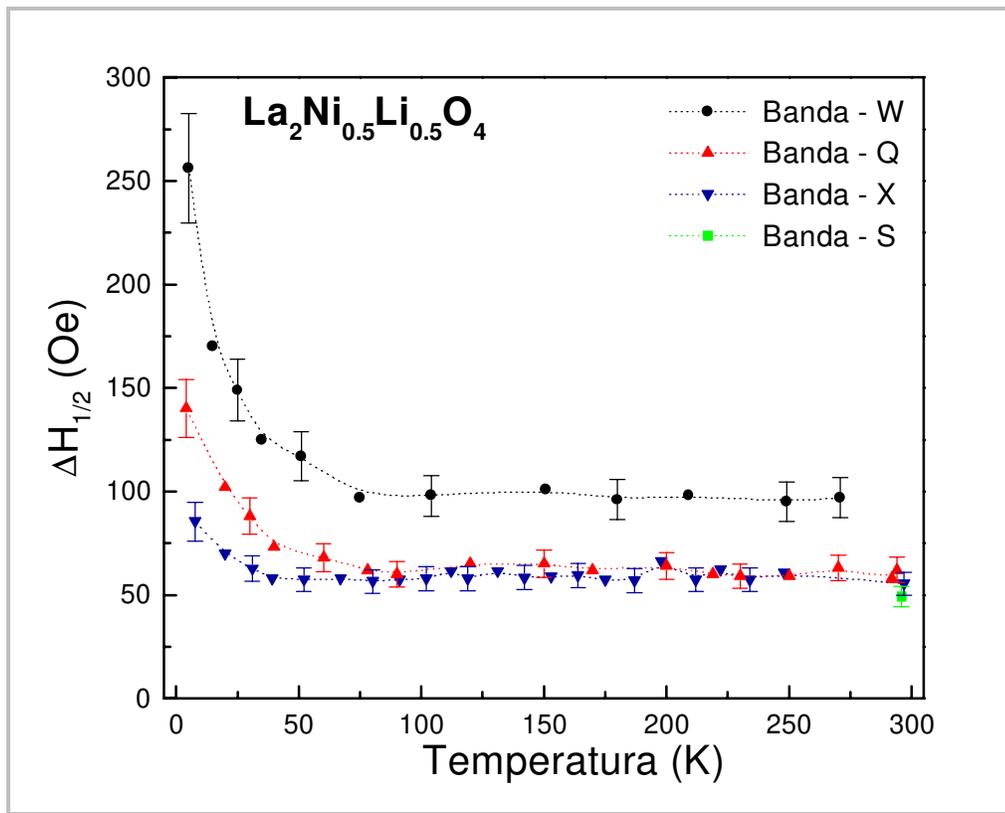


Figura 5.8: Dependência da largura de linha dos espectros de RPE com a temperatura para 4 diferentes Bandas: W (218.68 GHz), Q (34.11 GHz), X (9.21 GHz) e S (4.09 GHz).

Na região de altas temperaturas, $T \geq 80$ K, a largura de linha é praticamente independente da temperatura. No entanto, foi observado um pequeno aumento da largura de linha em função da frequência (~ 0.23 Oe/GHz) como já analisado na Figura 5.5 para temperatura ambiente, e também observado na Figura 5.3. Porém, consideramos as linhas de RPE como praticamente homogêneas devido ao fato deste

aumento ser relativamente pequeno, como anteriormente mencionado. Esta consideração está sugerindo que as interações dipolares ou mesmo a desordem (distribuição dos valores- g), que acreditamos que exista em nossas amostras e que serão comprovadas mais tarde, não estão sendo efetivamente relevantes para RPE nesta região de temperatura.

Todavia, para a região de baixas temperaturas, $T \leq 80$ K, é observado um aumento nas larguras de linha à medida que a temperatura é decrescida, sendo maior para os casos de mais altas frequências como Banda-Q e W. Estes resultados indicam que correlações magnéticas estão se tornando mais efetivas para esta região de temperatura. Tal suposição está em pleno acordo com as medidas de magnetização dc onde é comprovado um pequeno decréscimo no valor de μ_{eff} para $T \leq 50$ K, como veremos mais adiante, provavelmente associado a efeitos de correlações magnéticas de curto alcance, possivelmente antiferromagnéticas.

No entanto, ainda é evidente dos dados apresentados na Figura 5.7 que a anisotropia do valor- g ($g_{\perp} - g_{\parallel}$), aumenta em $T \leq 50$ K apesar do alargamento das linhas nesta região. Um fato importante que nos faz crer nisso é a invariância do $g_{\text{médio}} = (2g_{\perp} + g_{\parallel})/3$ com a temperatura observada na Figura 5.7. Outra característica é que se estivesse ocorrendo o efeito de algum campo interno deveríamos observar um deslocamento do espectro como um todo e não um aumento em g_{\perp} e um decréscimo em g_{\parallel} .

Apesar de tudo, vemos na Figura 5.9 que, para Banda-X, onde o alargamento da linha à baixas temperaturas é menor, a intensidade dos espectros de RPE segue muito próxima ao comportamento da susceptibilidade magnética $\chi(T)$ por mol do íon Ni^{3+} , ou seja, a dependência com a temperatura das intensidades de RPE seguem o esperado comportamento do tipo Curie. Isto de fato era esperado, dado que a calibração da intensidade do espectro de RPE com uma amostra padrão (*strong-pitch*) em temperatura ambiente comprovou que todos os

íons de Ni^{3+} da amostra estão de fato presentes na ressonância (Capítulo 4.1) dando o número apropriado de spins de Ni^{3+} ($S = \frac{1}{2}$).

Para as outras Bandas, devido ao alargamento e distorção das linhas de RPE em baixas temperaturas, não foi possível integrar precisamente os espectros de pó no sentido de calcular as intensidades das linhas.

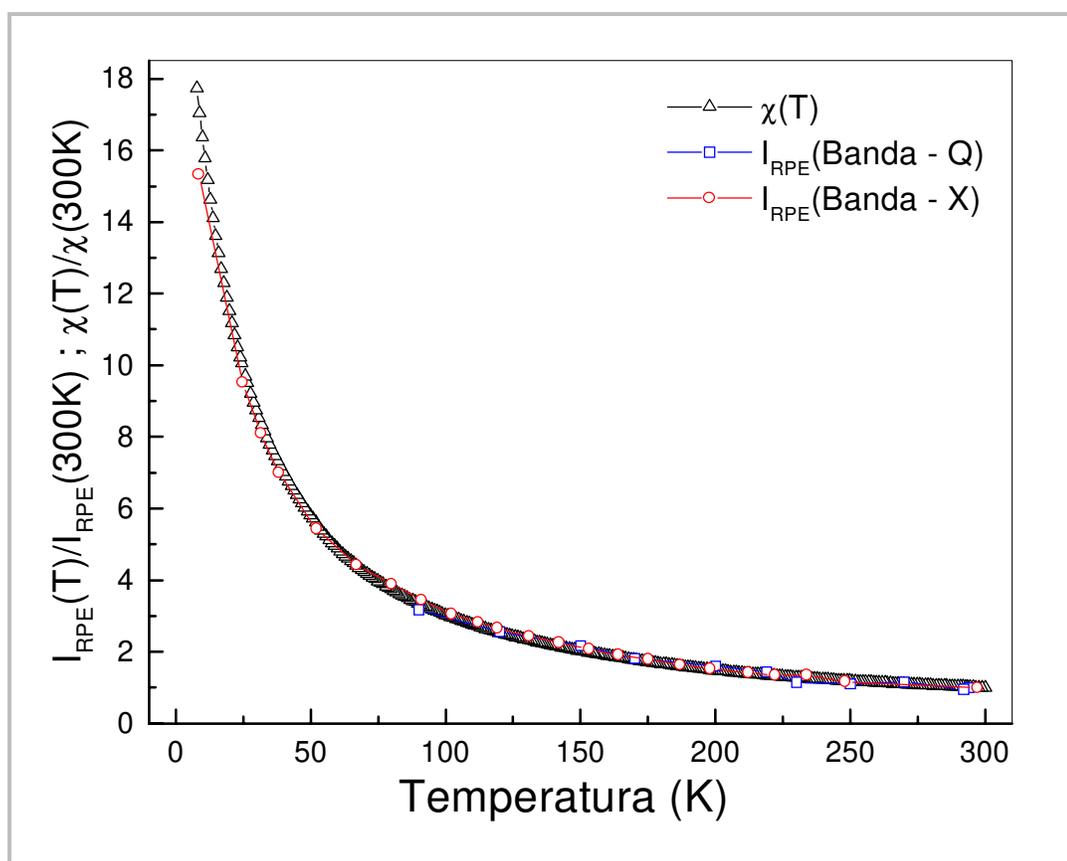


Figura 5.9: Susceptibilidade magnética normalizada a seu valor a $T = 300\text{ K}$ está representada pelos triângulos (preto). Os círculos (vermelho) e os quadrados (azul) representam a evolução das intensidades dos espectros de RPE com a temperatura para as Bandas-X e Q, respectivamente, também normalizadas a seu valor em temperatura ambiente.

Os dados em símbolos quadrados (azul) na Figura 5.8 representam então a intensidade dos espectros de RPE para a Banda-Q. Note que o

comportamento tipo Curie foi observado até aproximadamente 90 K, ponto em que a integral da linha começou a ser afetada pelo alargamento e deformação dos espectros.

Mostramos na Figura 5.10 medidas de magnetização *dc* para a mesma amostra utilizada nos experimentos de RPE. É apresentado a curva da susceptibilidade magnética em função da temperatura, em emu/mol Ni, num intervalo de 2 à 300 K para o composto $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$.

Juntamente com os dados experimentais, é mostrado o ajuste do tipo Curie-Weiss representado pela linha vermelha. A partir dos valores dos parâmetros obtidos deste ajuste, obteve-se que $\mu_{\text{eff}} \cong 1.62 \mu_{\text{B}}$, confirmando assim que $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ é de fato um sistema paramagnético de spin $S = \frac{1}{2}$ com $g \sim 2$ e $\mu_{\text{eff}} \cong 1.73 \mu_{\text{B}}$, em concordância também com os resultados de RPE onde os íons de Ni^{3+} ($3d^7$) são encontrados no estado ${}^2A_{1g}$ de configuração low-spin, como já mencionado.

A diferença encontrada entre os valores de μ_{eff} , pode ser atribuída a um maior valor do fator-*g* associado com o efeito de campo cristalino (Demazeau *et al*, 1984).

Desde que os valores de $g_{\text{médio}}$ são independentes da temperatura, como vimos na Figura 5.7, acreditamos também que a redução do valor de μ_{eff} para $T \leq 50$ K está provavelmente associado a correlações antiferromagnéticas (AFM) entre os íons de Ni^{3+} devido a desordem estrutural (~ 30%) na ocupação do Ni (Li) encontrada nestas amostras por medidas de Difração de Nêutrons e de Raios-X.

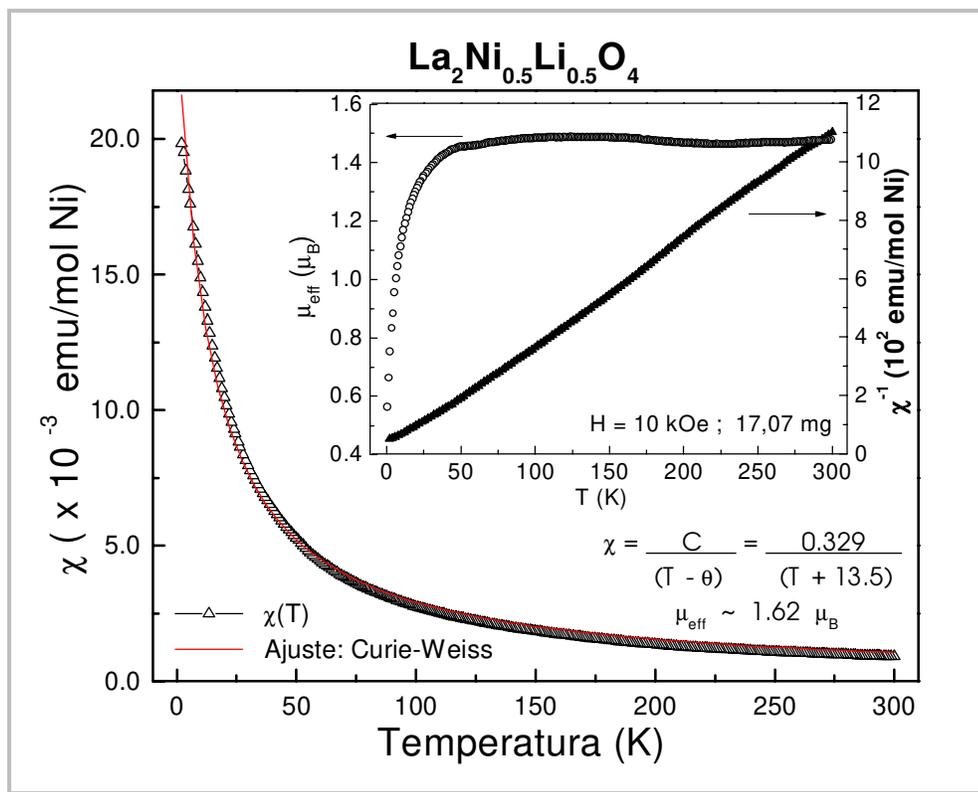


Figura 5.10: Susceptibilidade magnética em função da temperatura está representada pelo triângulos pretos no gráfico principal. A linha cheia (vermelha) representa o ajuste tipo Curie-Weiss da curva de $\chi(T)$. O “inset” mostra a dependência do momento magnético efetivo, μ_{eff} , e de $\chi^{-1}(T)$ com a temperatura, para o composto $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$.

Apresentamos no “inset” dados de $\chi^{-1}(T)$ e μ_{eff} os quais apresentam comportamentos similares aos já publicados (Abou-Warda *et al.*, 1998).

Da curva do inverso da susceptibilidade magnética podemos observar que na região onde o μ_{eff} decresce, $\chi^{-1}(T)$ apresenta um sutil desvio da inclinação indicando que de fato essas correlações antiferromagnéticas podem estar fazendo efeito nesta região.

A Figura 5.11 apresenta os espectros observado (linha vermelha) e calculado (linha azul) de Difração de Raios-X em temperatura ambiente acompanhados pela diferença entre eles.

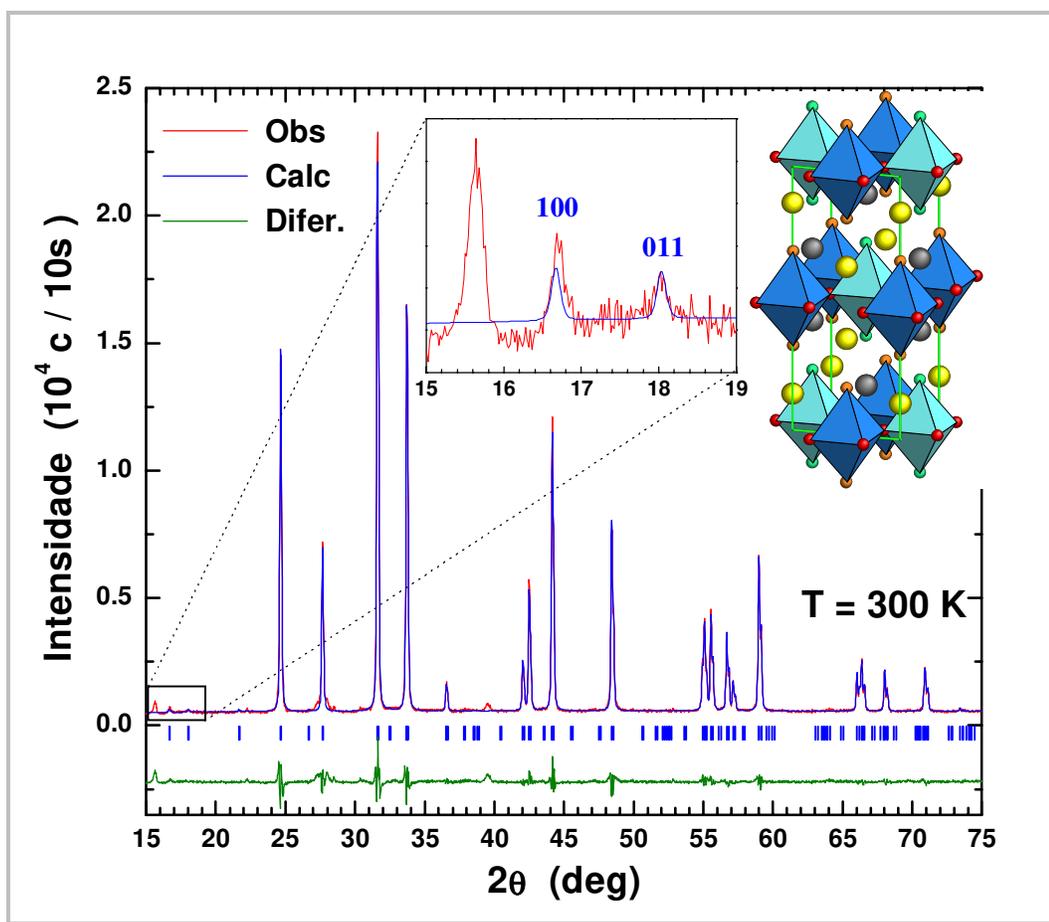


Figura 5.11: Espectro de Difração de Raios-X em 300 K. A linha vermelha mostra os dados observados; a linha azul mostra os resultados calculados e, é apresentada abaixo, em verde, a diferença entre eles. O detalhe ampliado mostra 2 dos vários picos de superestrutura.

O detalhe ampliado mostra dois dos picos de superestrutura correspondentes aos planos de reflexão 100 e 011. O pico em ≈ 15.6 graus está associado a fases espúrias encontradas em nossas amostras ($\sim 5\%$).

A Figura 5.12 apresenta os espectros de difração de nêutrons observado (linha cheia) e calculado (símbolos) também em temperatura ambiente acompanhados pela diferença entre eles. As medidas relativas a esta técnica foram realizadas pelo Prof. Dr. Roberto Caciuffo, da Universidade de Ancona, Itália.

Os perfis tanto de Nêutrons como de Raios-X indicam a ocorrência de um ordenamento somente parcial sobre os dois sítios metálicos ($2d$ e $2b$ do grupo espacial $Ammm$), com os átomos de Ni estando localizados preferencialmente nas posições $2b$ como dado pelo Fator de Ocupação do Sítio (FOS ≈ 0.7 , veja Tabela 5.3).

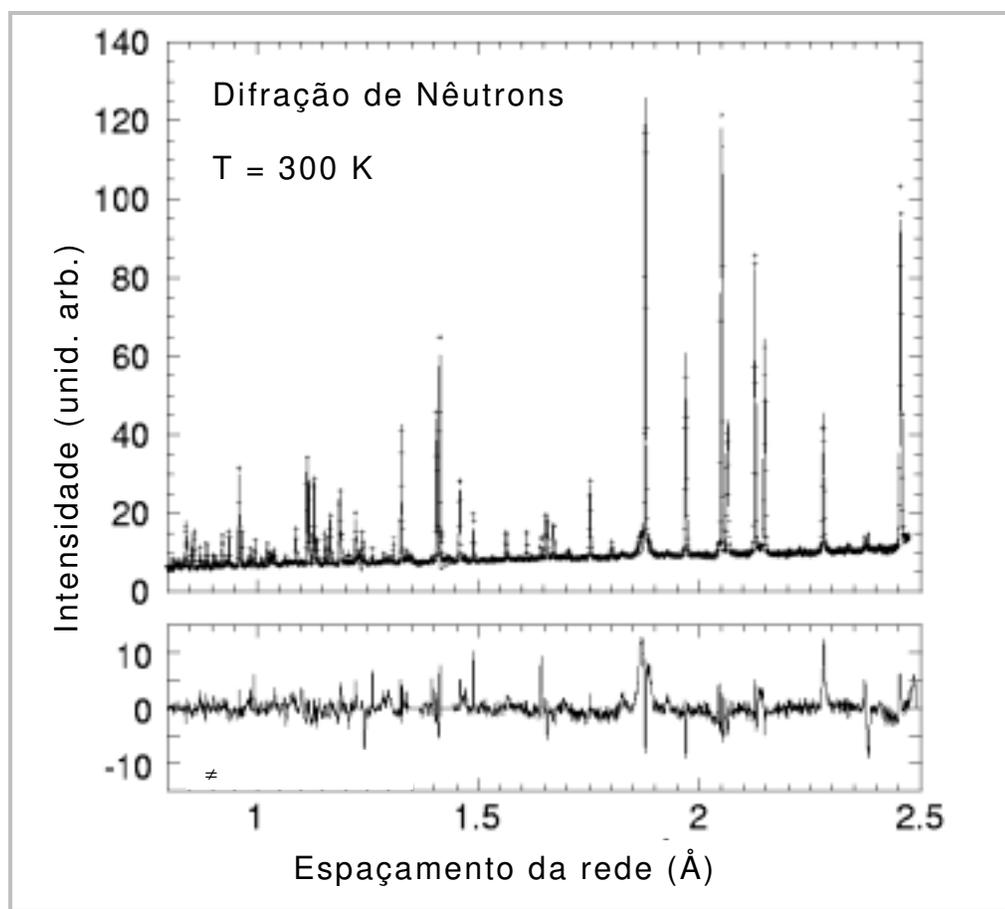


Figura 5.12: Espectro de Difração de Nêutrons em 300 K. A linha cheia mostra os dados observados; os símbolos mostram os resultados calculados e, é apresentada abaixo a diferença entre eles.

Difração de Nêutrons é particularmente sensível ao ordenamento, devido a grande diferença entre os comprimentos de espalhamento do Ni e do Li, além de serem opostos em sinal. Os resultados obtidos em 2 K e 300 K estão dados na Tabela 5.3 e confirmam prévias determinações estruturais dadas por Raios-X (Abou-Warda *et al.*, 1998).

Tabela 5.3: Parâmetros estruturais e distâncias interiônicas para $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ refinados dos perfis de nêutrons em 2 K e 300 K. O fator de peso, $R = 0.48$, $\chi^2 = 4.0$. Os parâmetros de rede são dados em ângstrons.

<i>T = 2 K</i>					
	<i>a</i> = 5.29920(1)	<i>b</i> = 5.29920(1)	<i>c</i> = 12.85946(3)		
At	x	y	z	FTI	FOS
La1	0	0	0.1372(4)	0.20(3)	
La2	0.5	0	0.3642(4)	0.20(3)	
Ni1	0	0	0.5	0.30(4)	0.29(1)
Li1	0	0	0.5	0.30(4)	0.71(1)
Ni2	0.5	0	0	0.30(4)	0.71(1)
Li2	0.5	0	0	0.30(4)	0.29(1)
O1	0.261(1)	0.253(1)	0	0.25(3)	
O2	0	0	0.3212(5)	0.25(3)	
O3	0.5	0	0.1755(6)	0.25(3)	
<i>T = 300 K</i>					
	<i>a</i> = 5.31215(1)	<i>b</i> = 5.31215(1)	<i>c</i> = 12.8783(3)		
At	x	y	z	FTI	FOS
La1	0	0	0.1369(3)	0.29(2)	
La2	0.5	0	0.3638(3)	0.29(2)	
Ni1	0	0	0.5	0.41(9)	0.29(1)
Li1	0	0	0.5	0.41(9)	0.71(1)
Ni2	0.5	0	0	0.41(9)	0.71(1)
Li2	0.5	0	0	0.41(9)	0.28(1)
O1	0.258(1)	0.251(1)	0	0.64(3)	
O2	0	0	0.3214(5)	0.64(3)	
O3	0.5	0	0.1759(5)	0.64(3)	

As medidas de Difração de Raios-X também comprovam a presença de picos de super-rede associados ao ordenamento de cátions como vimos. De acordo com ambas as técnicas, a ocupação de Li(Ni) no sítio Ni(Li), refinadas com um modelo de desordem parcial (método de Rietveld (Rietveld, 1969)) é de aproximadamente 30% (Veja Tabela 5.3).

Warda *et al* propuseram um modelo de “twin” para justificar a aparente ausência de uma distribuição ordenada completa dos cátions no sítio octaedro da estrutura cristalina de $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ (Abou-Warda *et al*, 1998). De acordo com este modelo, domínios de uma estrutura ordenada *Ammm* estão presentes em duas orientações com o plano de “twin” sendo (110). Apesar da simetria do grupo espacial ser ortorrômbica, a métrica da célula unitária permanece tetragonal. Os resultados de Difração de Nêutrons mostrados aqui são consistentes com uma estrutura parcialmente ordenada, porém, a presença de pequenas quantidades de fases secundárias na amostra usada impediu a análise cuidadosa da contribuição de espalhamento difuso ao espectro de difração. Dessa maneira, não somos capazes nem de confirmar, nem de desprezar o modelo proposto por Warda. (Warda *et al*, 1998)

Entretanto, os picos finos observados no espectro de espalhamento Raman (veja Figura 5.13) dão suporte para o ordenamento de longo alcance, em pelo menos parte de nossas amostras. Espalhamento Raman é uma técnica bastante utilizada para investigar redução de simetria, devido estar associada ao aumento dos modos-Raman permitidos.

A estrutura tetragonal tipo K_2NiF_4 permite 4 modos ativos em Raman ($3A_{1g} + B_{1g}$) (Burns *et al*, 1990), enquanto que a estrutura cátion-ordenada *Ammm* apresenta 36 modos Raman ($12A_g + 10B_{1g} + 12B_{2g} + 2B_{3g}$) (Rousseau *et al*, 1981)

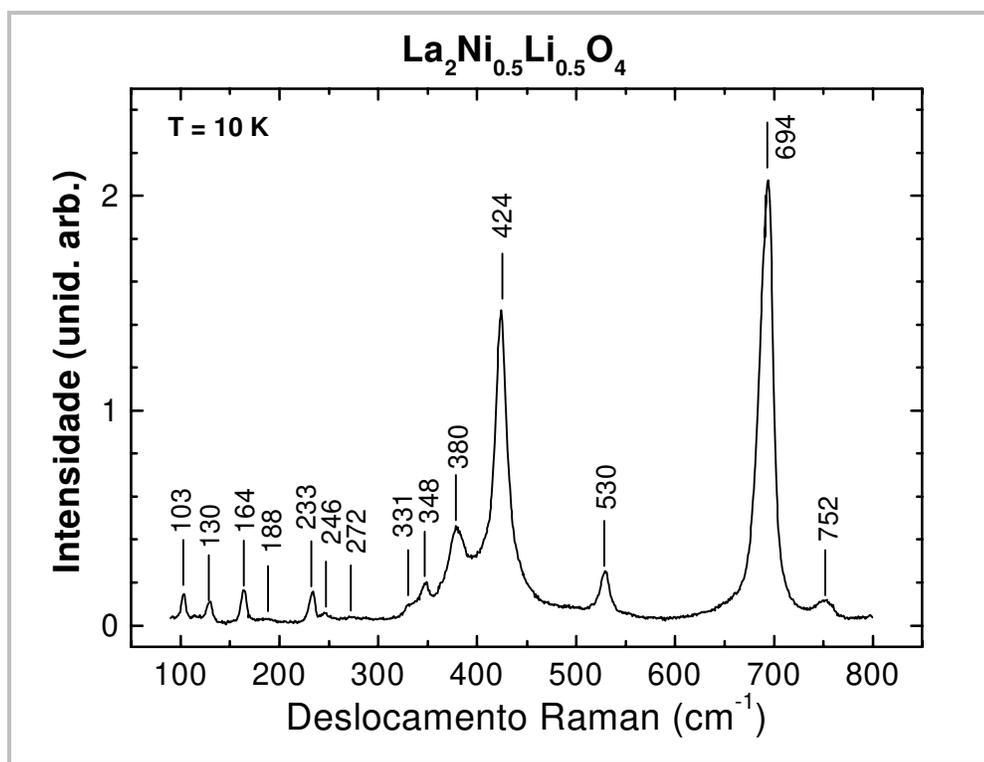


Figura 5.13: Espectros de Raman em 10 K não polarizado para o composto $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$. A frequência dos modos observados estão indicadas em cada um. A identificação dos modos são para temperatura ambiente.

Dentro da resolução experimental obtida, 14 modos foram observados (103, 130, 164, 188, 233, 246, 272, 331, 348, 380, 424, 530, 694 e 752 cm^{-1}). Este número é maior do que o número de modos permitidos para estrutura tetragonal tipo K_2NiF_4 , porém ainda menor que o número de modos assumindo a estrutura cátion-ordenada $Ammm$ proposta por Abou-Warda (Abou-Warda *et al.*, 1998). Note que todos os modos Raman são estreitos, com uma largura de linha a meia altura $\text{FWHM} \leq 15 \text{ cm}^{-1}$ em 10 K, o que caracteriza amostras de boa qualidade. A dependência da frequência e da largura de linha com a temperatura dos dois modos mais intensos - 424 e 694 cm^{-1} - estão apresentadas na Figura 5.14 a) e b), respectivamente.

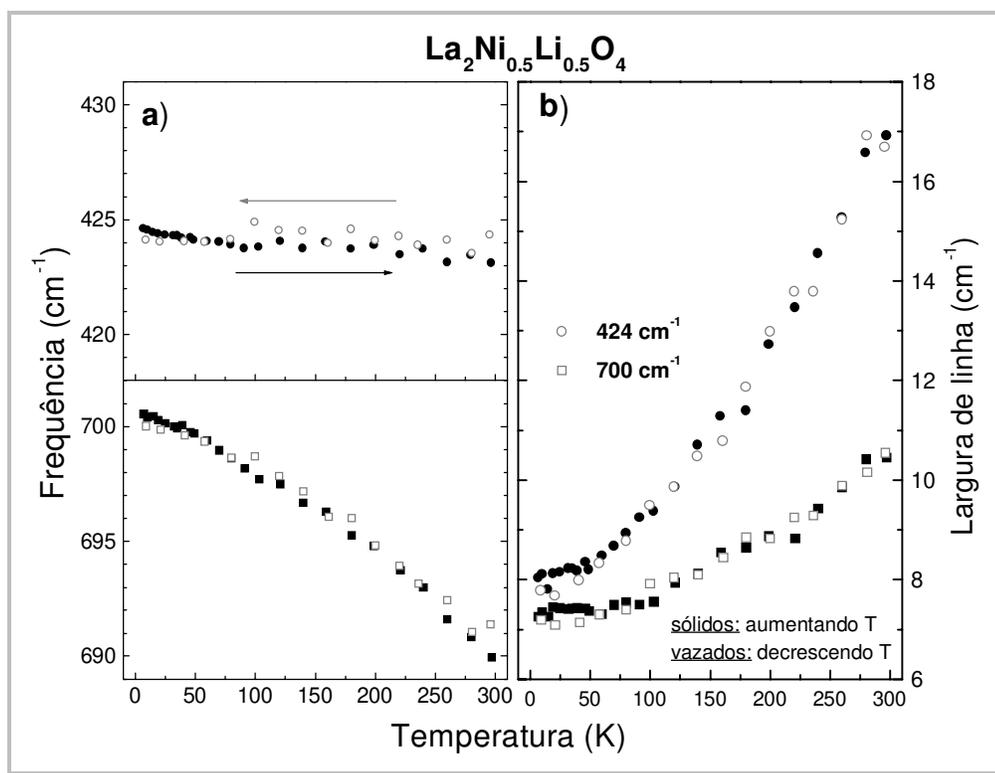


Figura 5.14: a) Dependência da frequência (cm^{-1}) com a temperatura para os dois picos mais intensos: 424 cm^{-1} e 700 cm^{-1} ; b) Dependência da largura de linha destes dois picos com a temperatura. Os pontos sólidos foram obtidos aumentando a temperatura e os pontos vazados o inverso.

Ambos picos mostram o alargamento anarmônico da largura de linha. Como podemos ver da Figura 5.14 a), a frequência do modo em 424 cm^{-1} foi encontrada próxima de ser independente da temperatura. Acredita-se que este pico está relacionado com o Ni-O vertical (eixo c). Está ocorrendo uma elongação da célula unitária na direção do eixo c variando a distância do Ni-La, porém mantendo a distância do Ni-O praticamente constante. O pico em 694 cm^{-1} mostra o normal “amolecimento” (*softening*) Grüneisen devido a expansão da rede. Associamos este modo anarmônico à distância Ni-O do plano ab ou mesmo, devido a super estrutura que duplica a célula unitária.

Contudo, a dependência da razão dos parâmetros de rede c/a com a temperatura, obtida a partir do refinamento dos espectros de Difração

de Nêutrons, está mostrada na Figura 5.15. Um pequeno, porém significativo, aumento desta razão ($\sim 0.025\%$) a medida que decrescemos a temperatura é claramente observada. Por comparação, o “inset” da Figura 5.15 mostra a dependência de c/a obtida de acordo com o refinamento de Rietveld dos espectros de difração de raios-X para a mesma amostra usadas nos experimentos de RPE.

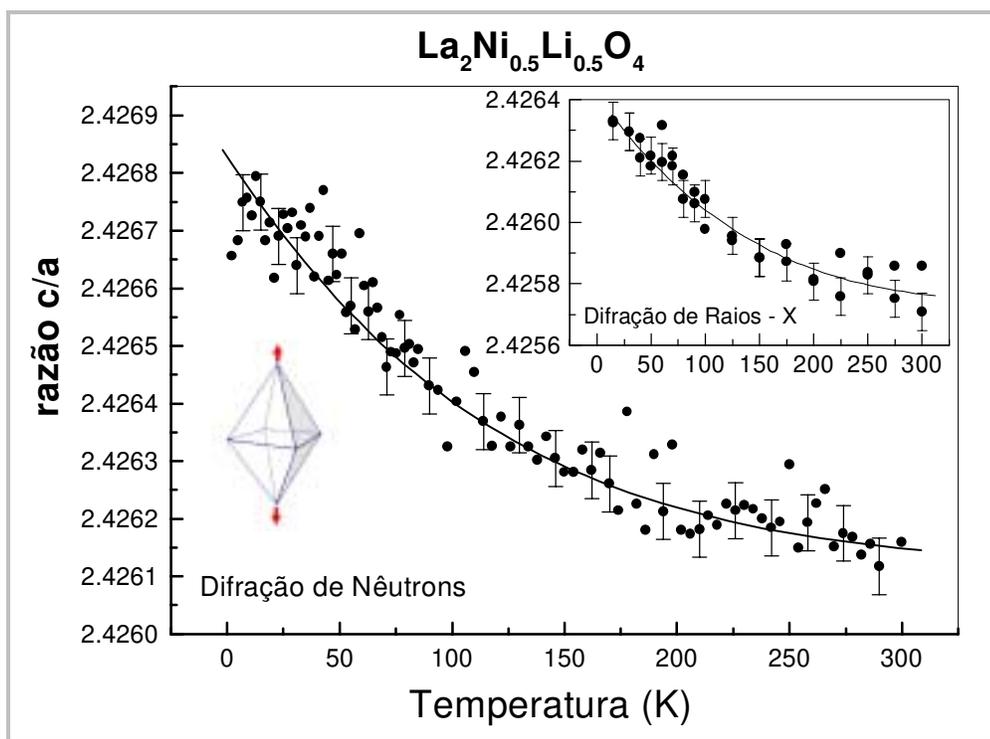


Figura 5.15: Dependência da razão dos parâmetros de rede c/a para o composto $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ medida e preparada por experimentos de difração de nêutrons. O “inset” mostra a dependência da razão c/a medida e preparada por experimentos de difração de raios-X. As linhas cheias representam o comportamento médio da curva.

Embora os experimentos de Nêutrons e Raios-X terem sido feitos em amostras vindas de origens diferentes, ambas técnicas mediram basicamente a mesma mudança da razão c/a entre as regiões de alta e de baixa temperaturas. A pequena diferença entre as técnicas deve obviamente vir da calibração dos instrumentos de raios-X e de nêutrons.

Agora, como mencionado anteriormente, o aumento nos valores c/a em baixa temperatura (veja Figura 5.15) vem dar indícios de que o octaedro de NiO_6 se torna mais alongado, estabilizando de fato os íons Ni^{3+} no estado fundamental ${}^2A_{1g}$ de configuração low-spin.

Será mostrado adiante que este fato está consistente com a dependência dos valores-g com a temperatura observada nos experimentos de RPE, onde apresentamos os cálculos referentes a diagonalização do Hamiltoniano do sistema considerando o termo de interação de campo cristalino juntamente com o termo de interação spin-órbita $H_{SO} = \sum_i \zeta(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$ onde os valores de g_{\perp} e g_{\parallel} são obtidos desta diagonalização. Detalhes do cálculo realizado estão apresentados no Anexo I.

Nossa motivação é mostrar que o aumento em g_{\perp} e o decréscimo em g_{\parallel} à medida que diminuimos a temperatura ($T \leq 50$ K) são esperados quando a separação dos níveis de campo cristalino aumenta, ou seja, estabilizando o spin $S = 1/2$ do Ni^{3+} na configuração low-spin ${}^2A_{1g}$. É esperado também que esta separação dos níveis de campo cristalino aumente quando a razão dos parâmetros de rede c/a aumenta. Porém, a dependência dos valores-g com a mudança da razão c/a ($g_{\perp,\parallel}(c/a)$) irá de fato depender da natureza dos mecanismos envolvidos onde explicá-los está fora da proposta deste trabalho. Cálculos e modelagens de primeiros princípios, incluindo efeitos estáticos e provavelmente dinâmicos, serão necessários no sentido de encontrar o correto relacionamento funcional entre $g_{\perp,\parallel}$ e c/a .

5.1. ANÁLISE DOS DADOS

No que segue, iremos descrever a essência do cálculo que será consistente com a dependência dos valores-g com a temperatura mostrada na Figura 5.7 (Reinen *et al*, 1974). Maiores detalhes estão apresentados no Anexo I.

Uma distorção tetragonal de origem Jahn-Teller, ou causada pela presença de Li^+ nos sítios vizinhos, separam os níveis cúbicos ${}^2\text{E}_g$ em ${}^2\text{A}_{1g}$ e ${}^2\text{B}_{1g}$ (separados por $4\delta_1$) e ${}^4\text{T}_{1g}$ em ${}^4\text{A}_{2g}$ e ${}^4\text{E}_g$ (separados por $3\delta_2$). Os resultados dos experimentos de difração de nêutrons e de raios-X para as medidas de c/a indicam que há uma alongação do octaedro na direção-z (Figura 5.16). Este resultado juntamente com os de RPE sugerem ${}^2\text{A}_{1g}$ como estado fundamental com estados excitados ${}^4\text{A}_{2g}$, ${}^4\text{E}_g$ e ${}^2\text{B}_{1g}$ em $\delta_{2,4}$, $\delta_{2,4}+3\delta_2$ e $4\delta_1$, respectivamente (Reinen *et al*, 1995).

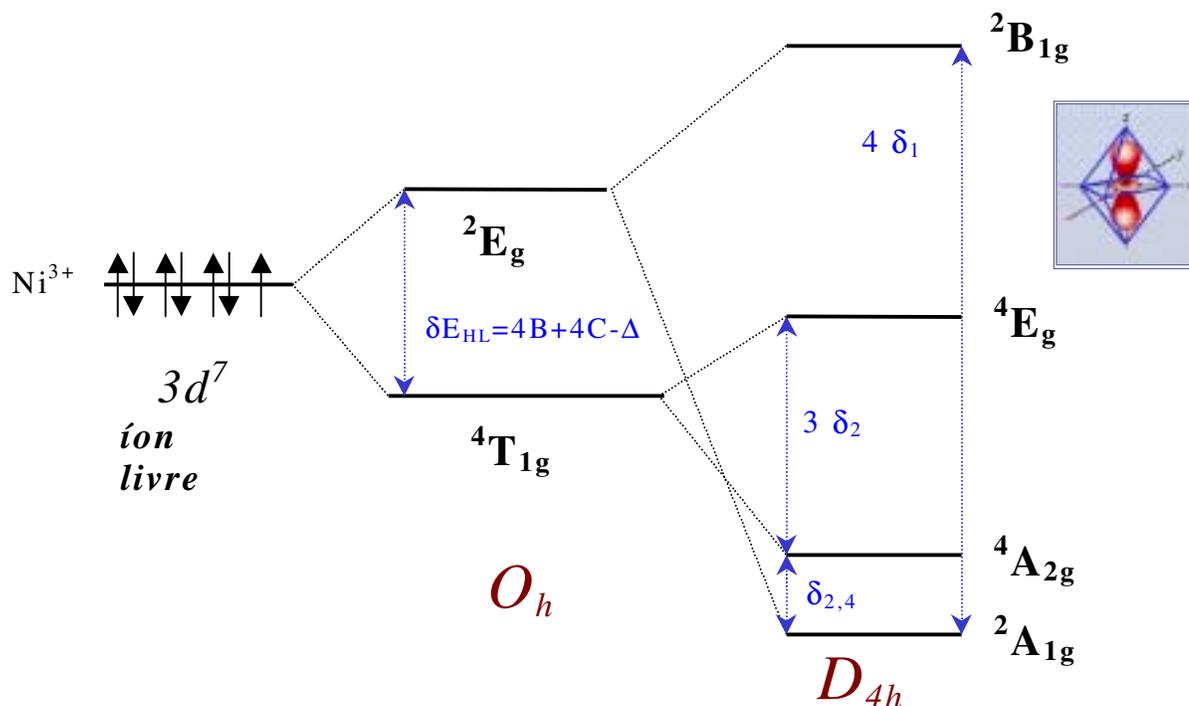


Figura 5.16: Diagrama dos níveis de energia do íon Ni^{3+} ($3d^7$) num campo cúbico sujeito a uma distorção tetragonal.

Nós diagonalizamos então o Hamiltoniano do sistema como já mencionado, levando em conta a interação de campo cristalino (campo cúbico sujeito a uma distorção tetragonal) mais a interação spin-órbita $H_{so} = \sum_i \zeta(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$. O estado ${}^2B_{1g}$ não está incluído nos cálculos relativo a esta última interação devido $4\delta_1 \gg 3\delta_2$ (Reinen *et al*, 1995).

Os valores de g_{\perp} e g_{\parallel} para o estado fundamental são obtidos desta diagonalização. Ambos valores-g são funções de $\delta_{2,4}$ e δ_2 . O comportamento é mostrado na Figura 5.17 para $0.0 \leq \delta_{2,4} / \zeta \leq 4$ (usando a constante de interação spin-órbita $\zeta = 500 \text{ cm}^{-1}$) para 9 valores diferentes de δ_2 ($800 \text{ cm}^{-1} \leq \delta_2 \leq 2400 \text{ cm}^{-1}$).

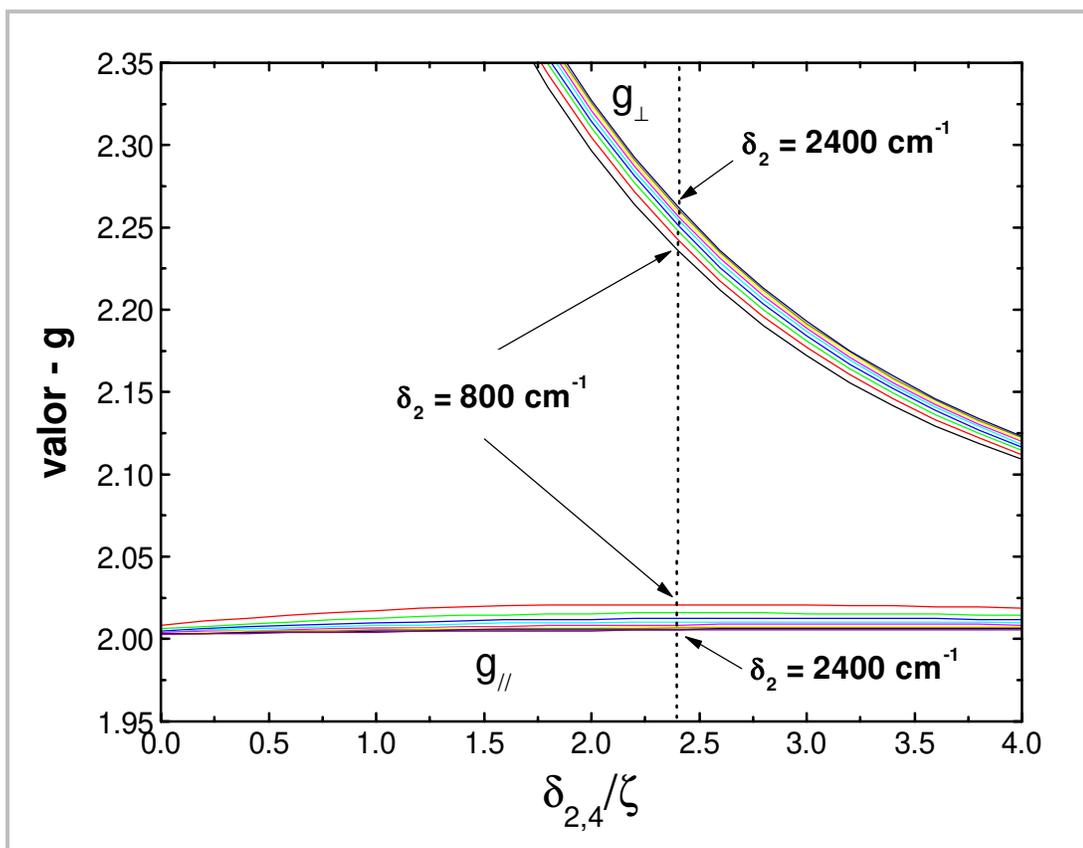


Figura 5.17: Dependência calculada dos valores-g, g_{\perp} e g_{\parallel} , como função de $\delta_{2,4}/\zeta$ e δ_2 .

Analisando as simulações na Figura 5.17, notamos que a mudança de $\delta_{2,4} / \zeta$ ($< 5\%$) em torno do valor que sai aos valores-g observados ($\delta_{2,4} / \zeta \cong 2.4$), introduz mudanças em $g_{//}$ da ordem do erro experimental. Então, δ_2 é primeiramente determinado por $g_{//}$.

Usamos este fato para encontrar os valores de δ_2 em 5 K e 271 K que melhor ajustavam os valores de $g_{//}$ medidos experimentalmente. Esses valores são:

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta_2 (5 \text{ K}) = 2360 \text{ cm}^{-1} \\ \delta_2 (271 \text{ K}) = 1020 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right.$$

Agora, usando estes valores para δ_2 , encontramos as razões $\delta_{2,4} / \zeta$, nas regiões de baixas e altas temperaturas, que melhor concordavam com os valores de g_{\perp} observados experimentalmente. Esses valores são:

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta_{2,4} / \zeta (5 \text{ K}) = 2.41 \\ \delta_{2,4} / \zeta (271 \text{ K}) = 2.33 \end{array} \right.$$

Os valores-g obtidos teoricamente por este procedimento são então:

$$5 \text{ K} \quad \left\{ \begin{array}{l} g_{\perp} = 2.2608 \\ g_{//} = 2.0055 \end{array} \right. \quad 271 \text{ K} \quad \left\{ \begin{array}{l} g_{\perp} = 2.2529 \\ g_{//} = 2.0153 \end{array} \right.$$

Estes valores estão em muito boa concordância com os valores medidos em Banda-W:

$$5 \text{ K} \quad \begin{cases} g_{\perp} = 2.261(2) \\ g_{\parallel} = 2.006(2) \end{cases} \quad 271 \text{ K} \quad \begin{cases} g_{\perp} = 2.253(1) \\ g_{\parallel} = 2.015(1) \end{cases}$$

Com isso, pôde-se concluir que através do tratamento teórico utilizado aqui, onde utilizou-se uma maior separação dos níveis de campo cristalino a mais baixas temperaturas, foi possível determinar os valores-g teóricos para as duas regiões de temperatura. No entanto, até onde sabemos, não há uma teoria microscópica simples que possa ser usada para ajustar a dependência com a temperatura dos valores-g com $c/a(T)$. Mesmo porque, qualquer cálculo desenvolvido neste sentido, deveria conectar a mudança nos parâmetros de campo cristalino tetragonal com a variação da razão $c/a(T)$, o que não é obvio de ser modelado. Além disso, os valores-g só mudam para $T \leq 50 \text{ K}$ e c/a todo o intervalo de temperatura.

Devemos mencionar que os níveis de energia para o íon Ni^{3+} num campo octaédrico sujeito a uma elongação tetragonal foi calculado previamente (Allen e Warren, 1969) e está consistente com os nossos resultados, ou seja, foi encontrado que $\delta_{2,4}$ deve ser aproximadamente independente da elongação, enquanto $3\delta_2$ deve aumentar substancialmente, e $\delta_{2,4} \ll 3\delta_2$.

Dos valores obtidos para $\delta_{2,4}$ e δ_2 (em 5 K e 271 K) provenientes das simulações e considerando a separação entre ${}^4T_{1g}$ e 2E_g com o valor de $\delta E_{HL} = 1.34 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, obtemos o esquema de níveis dado pela Figura 5.18. Dos cálculos dos valores-g acima, encontramos que a maior anisotropia, $g_{\perp} - g_{\parallel}$, medida em baixas temperaturas leva a uma maior separação dos níveis de campo cristalino, como esperávamos.

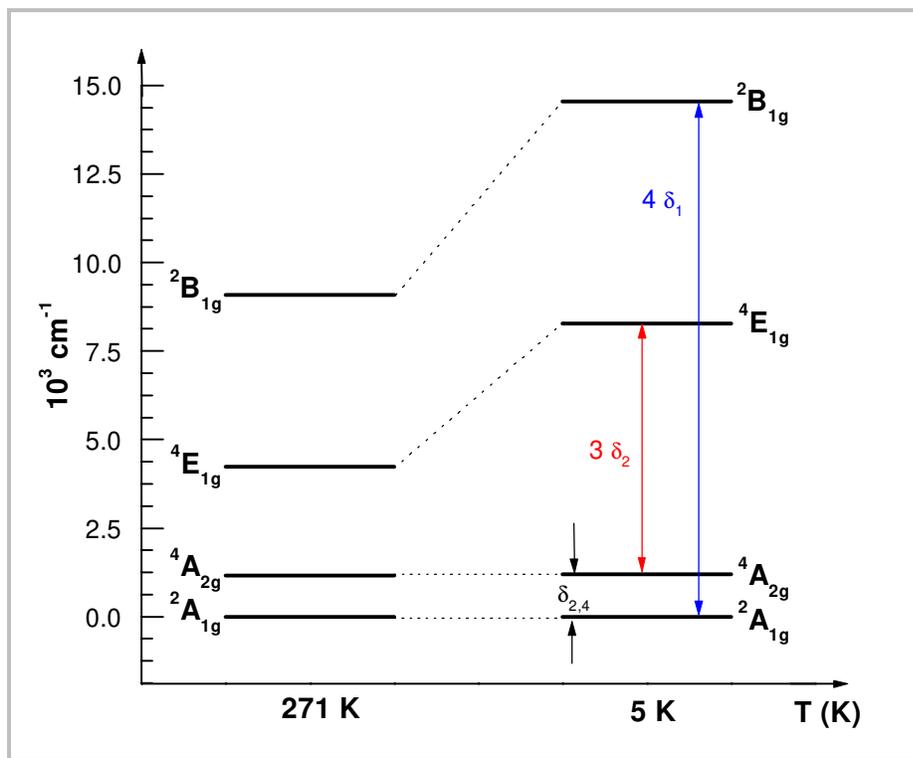


Figura 5.18: Níveis de energia para $T = 5 \text{ K}$ e $T = 271 \text{ K}$, estimados a partir da mudança dos valores-g com a temperatura.

Portanto, concluímos que o aumento da razão dos parâmetros de rede c/a , medido em baixas temperaturas neste trabalho, pode ser interpretado em termos da estabilização da configuração ${}^2A_{1g}$ low-spin no octaedro NiO_6 distorcido via efeito Jahn-Teller.

ANEXOS

ANEXO I:

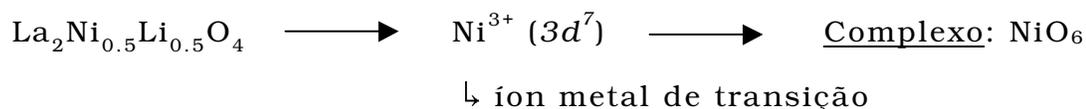
CÁLCULOS PARA A DETERMINAÇÃO DOS VALORES-g: g_{\perp} E g_{\parallel} :

A intenção deste anexo é de simplesmente elucidar, de forma mais detalhada, a maneira como foram realizados os cálculos referentes a diagonalização do Hamiltoniano que descreve o sistema estudado.

Em verdade, como já mencionado anteriormente, todo o trabalho referente a estes cálculos foram realizados pelo Dr. George Martins, o qual foi o responsável pela elaboração do programa que utilizamos para simular os valores-g, dando um forte suporte aos resultados observados experimentalmente, como visto no Capítulo 5.1.

Assim, o problema consiste em encontrar a matriz (os elementos de matriz) que representa o nosso sistema e diagonalizá-la.

Temos então,



É conhecido que os níveis de energia, segundo a notação de simetria dos orbitais- d num meio D_{4h} , são representados (lado direito) como:

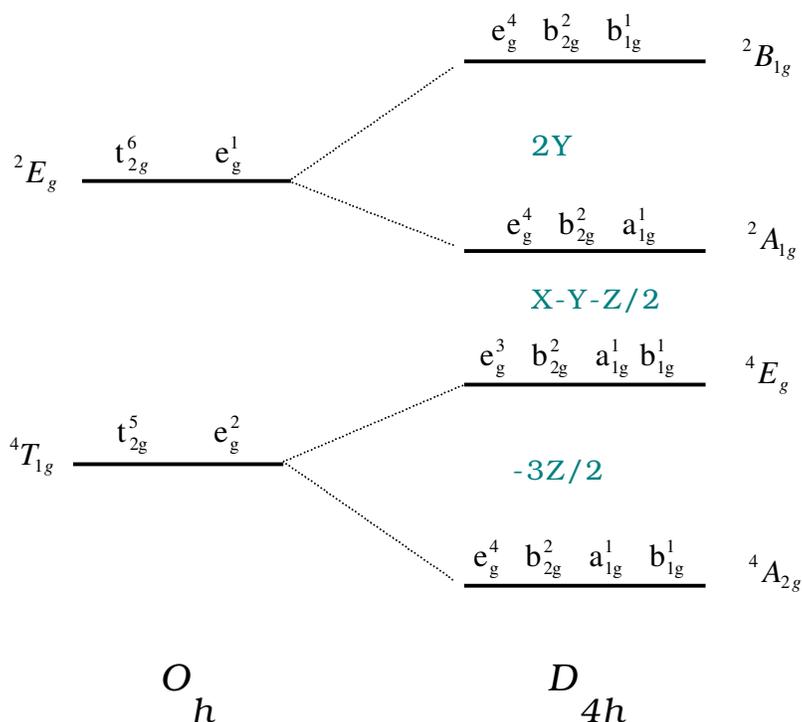


Figura I.1: Níveis de energia numa simetria tetragonal (D_{4h}) a partir da simetria cúbica (O_h). X, Y e Z são parâmetros de campo cristalino.

Em nosso caso, onde temos NiO_6 , uma distorção tetragonal (D_{4h}), de origem Jahn-Teller, ou mesmo causada pela presença de Li^+ nos sítios vizinhos, os níveis cúbicos 2E_g se separam em ${}^2A_{1g}$ e ${}^2B_{1g}$ ($4\delta_1$) e, os ${}^4T_{1g}$ em ${}^4A_{2g}$ e 4E_g ($3\delta_2$).

Os resultados dos experimentos de difração de neutrões e de raios-X para as medidas de c/a indicam que há realmente uma alongação do octaedro na direção-z (Figura 5.15).

Estes resultados juntamente com os de RPE sugerem ${}^2A_{1g}$ como estado fundamental com estados excitados ${}^4A_{2g}$, 4E_g e ${}^2B_{1g}$ em $\delta_{2,4}$, $\delta_{2,4} + 3\delta_2$ e $4\delta_1$, respectivamente, como mostrado na Figura I.2.

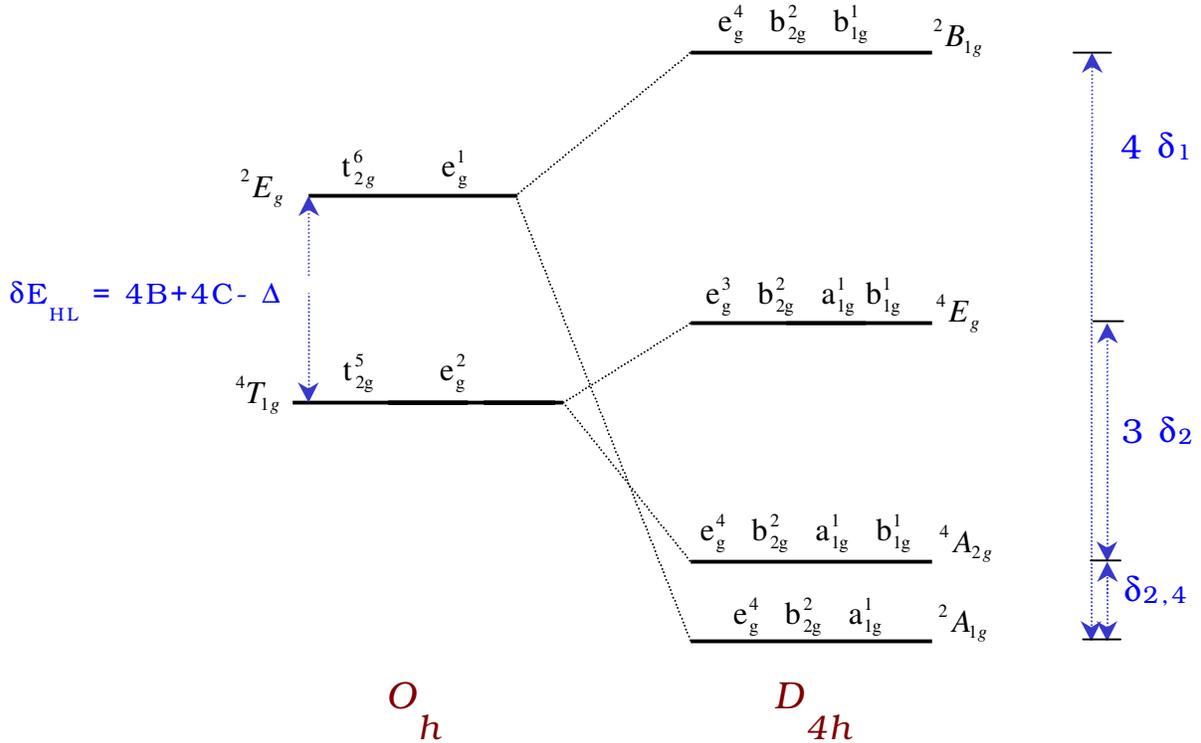


Figura I.2: Diagrama de níveis de energia para o octaedro NiO_6 num campo cúbico sujeito a uma distorção tetragonal.

De fato, Reinen *et al*, 1974, têm mostrado a mesma configuração para o caso do octaedro NiF_6 , onde a situação é análoga.

Então, seja o Hamiltoniano do sistema dado por:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_C + \mathcal{H}_{C.C.} + \mathcal{H}_{SO} = \mathcal{H}_C^{C.C.} + \mathcal{H}_{SO}$$

onde \mathcal{H}_C representa a interação Coulombiana entre os elétrons da camada 3d (estado fundamental 4F), $\mathcal{H}_{C.C.}$ a interação de campo cristalino e \mathcal{H}_{SO} a interação spin-órbita.

As contas foram realizadas considerando primeiramente o campo cristalino forte, aplicando em seguida a distorção tetragonal juntamente com a interação Coulombiana. Por último foi considerada a interação spin-órbita.

Na base considerada aqui, $\mathcal{H}_C^{C.C}$ (interação Coulombiana + Campo Cristalino tetragonal) é diagonal e os elementos de matriz são então:

$$\langle {}^2A_{1g} | \mathcal{H}_C^{C.C} | {}^2A_{1g} \rangle = 3A - 8B + 4C - 3X - Y - 3Z$$

$$\langle {}^4A_{2g} | \mathcal{H}_C^{C.C} | {}^4A_{2g} \rangle = 3A - 12B - 2X - 2Z$$

$$\langle {}^4E_g | \mathcal{H}_C^{C.C} | {}^4E_g \rangle = 3A - 12B - 2X - (7/2)Z$$

$$\langle {}^2B_{1g} | \mathcal{H}_C^{C.C} | {}^2B_{1g} \rangle = 3A - 8B + 4C - 3X + Y - 3Z$$

onde A, B e C são os parâmetros de Racah e X, Y e Z os parâmetros de Campo Cristalino.

Desta maneira, temos escrito os elementos de matriz somente para uma parte do nosso problema.

Devemos agora considerar o \mathcal{H}_{so} (Interação spin-órbita $\sum_i \zeta(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$).

Reinen *et al*, 1974, resolveram os elementos de matriz da interação spin-órbita nesta base para o caso do íon Ni^{3+} em simetria tetragonal (D_{4h}). Com isso, temos então que:

$$\begin{array}{c}
\langle {}^2A_{1g}; 0; \pm \frac{1}{2} | \\
\langle {}^4A_{2g}; 0; \pm \frac{1}{2} | \\
\langle {}^4E_g; \mp 1; \pm \frac{3}{2} | \\
\langle {}^4E_g; \pm 1; \mp \frac{1}{2} |
\end{array}
\begin{array}{c}
| {}^2A_{1g}; 0; \pm \frac{1}{2} \rangle \\
| {}^4A_{2g}; 0; \pm \frac{1}{2} \rangle \\
| {}^4E_g; \mp 1; \pm \frac{3}{2} \rangle \\
| {}^4E_g; \pm 1; \mp \frac{1}{2} \rangle
\end{array}
= \begin{array}{cccc}
0 & -\frac{2}{\sqrt{3}}\zeta & -\frac{1}{\sqrt{2}}\zeta & -\frac{1}{\sqrt{6}}\zeta \\
0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{6}}\zeta & \frac{2}{\sqrt{3}}\zeta \\
0 & 0 & -\frac{1}{2}\zeta & 0 \\
0 & 0 & 0 & -\frac{1}{6}\zeta
\end{array}$$

Agora já estamos em condições de resolver o problema, dado que já temos os elementos de matriz que representam o sistema como um todo. No entanto, antes de diagonalizarmos a matriz que representa $\mathcal{H} = \mathcal{H}_C^{C.C} + \mathcal{H}_{SO}$, vamos escrever as expressões para X, Y e Z em termos dos parâmetros utilizados no artigo de Reinen *et al*, 1974.

Dessa forma, teremos que:

$$\begin{cases}
X \equiv \Delta \\
2Y \equiv 4\delta_1 \rightarrow Y = 2\delta_1 \\
(-3/2)Z \equiv 3\delta_2 \rightarrow Z = -2\delta_2
\end{cases}$$

Assim, se tomarmos $\langle {}^2A_{1g} | \mathcal{H}_C^{C.C} | {}^2A_{1g} \rangle = 0$ como fez Reinen *et al*, teremos que:

$$\langle {}^4A_{2g} | \mathcal{H}_C^{C.C} | {}^4A_{2g} \rangle = X + Y + Z - 4(B + C)$$

$$\langle {}^4E_g | \mathcal{H}_C^{C.C} | {}^4E_g \rangle = X + Y - \frac{1}{2} Z - 4(B + C)$$

$$\langle {}^2B_{1g} | \mathcal{H}_C^{C.C} | {}^2B_{1g} \rangle = 2Y$$

E, usando os parâmetros do seu artigo, teremos:

$$\begin{aligned} \langle {}^4A_{2g} | \mathcal{H}_C^{C.C} | {}^4A_{2g} \rangle &= \overbrace{\Delta - 4(B + C)}^{-\delta E_{HL}} + 2\delta_1 - 2\delta_2 = \delta_{2,4} \\ \langle {}^4E_g | \mathcal{H}_C^{C.C} | {}^4E_g \rangle &= \Delta - 4(B + C) + 2\delta_1 + \delta_2 = \delta_{2,4} + 3\delta_2 \\ \langle {}^2B_{1g} | \mathcal{H}_C^{C.C} | {}^2B_{1g} \rangle &= 4\delta_1 \end{aligned}$$

Feito isso, a matriz a ser diagonalizada é então:

$$\begin{array}{l} \langle {}^2A_{1g}; 0; \pm \frac{1}{2} | \\ \langle {}^4A_{2g}; 0; \pm \frac{1}{2} | \\ \langle {}^4E_g; \mp 1; \pm \frac{3}{2} | \\ \langle {}^4E_g; \pm 1; \mp \frac{1}{2} | \end{array} \left| \begin{array}{cccc} \langle {}^2A_{1g}; 0; \pm \frac{1}{2} | & \langle {}^4A_{2g}; 0; \pm \frac{1}{2} | & \langle {}^4E_g; \mp 1; \pm \frac{3}{2} | & \langle {}^4E_g; \pm 1; \mp \frac{1}{2} | \\ \hline 0 & -\frac{2}{\sqrt{3}}\zeta & -\frac{1}{\sqrt{2}}\zeta & -\frac{1}{\sqrt{6}}\zeta \\ 0 & \delta_{2,4} & \frac{1}{\sqrt{6}}\zeta & \frac{2}{\sqrt{3}}\zeta \\ 0 & 0 & \delta_{2,4} + 3\delta_2 - \frac{1}{2}\zeta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \delta_{2,4} + 3\delta_2 - \frac{1}{6}\zeta \end{array} \right.$$

Observação: A constante de acoplamento Spin-Órbita $\zeta = 500 \text{ cm}^{-1}$.

Com isso, o colaborador Dr. George Martins elaborou um programa para diagonalizar esta matriz e calcular os valores-g: $g_{//}$ e g_{\perp} ,

$$g_{//} = 2\langle \psi_1 | L_z + 2.00 S_z | \psi_1 \rangle = 2.00 + 6(C_3^2 + C_4^2)$$

$$g_{\perp} = \langle \psi_2 | L_{-} + 2.00 S_{-} | \psi_1 \rangle = 2.00 + 2(C_2^2 - C_3^2 - C_4^2) + 4\sqrt{3} C_3 C_4 - 2\sqrt{2} C_2 C_4$$

onde os coeficientes C_i 's são dados por:

$$\psi_{1,2}({}_a\Gamma'_6) = C_1 | {}^2A_1; 0; \pm \frac{1}{2} \rangle + C_2 | {}^4A_2; 0; \pm \frac{1}{2} \rangle + C_3 | {}^4E_1; \mp 1; \pm \frac{3}{2} \rangle + C_4 | {}^4E_1; \pm 1; \mp \frac{1}{2} \rangle$$

Este é o estado fundamental “dubleto” a ser separado pela interação Zeeman.

O programa foi executado numa estação ALPHA 3.

Sendo o valor da constante de Spin-Órbita $\zeta = 500 \text{ cm}^{-1}$, foi graficado g_{\parallel} e g_{\perp} para o estado fundamental, considerando o intervalo $-10 < \delta_{2,4}/\zeta < 10$. Ambos os valores são funções de $\delta_{2,4}$ e δ_2 .

O comportamento para o intervalo $0 \leq \delta_{2,4}/\zeta \leq 4$ está mostrado na Figura 5.17 do Capítulo 5, para 9 diferentes valores de δ_2 ($800 \text{ cm}^{-1} \leq \delta_2 \leq 2400 \text{ cm}^{-1}$).

Analisando as simulações, notamos que a mudança ($< 5\%$) da razão $\delta_{2,4}/\zeta$ em torno dos valores-g observados (para $\delta_{2,4}/\zeta \cong 2.4$) introduz mudanças em g_{\parallel} da ordem do erro experimental. Então, δ_2 é primeiramente determinado por g_{\parallel} .

Usamos este fato para encontrar os valores de δ_2 em 5 K e 271 K que melhor ajusta os valores de g_{\parallel} obtidos experimentalmente. São eles:

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta_2 (5 \text{ K}) = 2360 \text{ cm}^{-1} \\ \delta_2 (271 \text{ K}) = 1020 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right.$$

Agora, usando estes valores para δ_2 , encontramos as razões $\delta_{2,4}/\zeta$, nas regiões de baixas e altas temperaturas que melhor concordam com os valores de g_{\perp} obtidos experimentalmente.

Os valores são:

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta_{2,4}/\zeta (5 \text{ K}) = 2.41 \\ \delta_{2,4}/\zeta (271 \text{ K}) = 2.33 \end{array} \right.$$

Os valores-g obtidos teoricamente destas simulações por este procedimento são então:

$$5 \text{ K} \quad \begin{cases} g_{\perp} = 2.2608 \\ g_{\parallel} = 2.0055 \end{cases} \qquad 271 \text{ K} \quad \begin{cases} g_{\perp} = 2.2529 \\ g_{\parallel} = 2.0153 \end{cases}$$

E, como já discutido no Capítulo 5.1, eles estão em muito boa concordância com os valores-g medidos em Banda-W (Figura 5.7):

$$5 \text{ K} \quad \begin{cases} g_{\perp} = 2.261(2) \\ g_{\parallel} = 2.006(2) \end{cases} \qquad 271 \text{ K} \quad \begin{cases} g_{\perp} = 2.253(1) \\ g_{\parallel} = 2.015(1) \end{cases}$$

OBTENÇÃO DO ESQUEMA DOS NÍVEIS DE ENERGIA

Devemos mencionar que os níveis de energia para o íon Ni^{3+} num campo octaedro sujeito a uma elongação tetragonal já foi calculado previamente (Allen e Warren, 1969).

Dessa forma, já sabemos *qualitativamente* como os níveis de energia estão separados para o composto $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$, ou seja, para o íon Ni^{3+} em simetria tetragonal. Todavia, podemos, a partir dos valores de $\delta_{2,4}$ e δ_2 extraídos das simulações em 5 K e 271 K, obter *quantitativamente* os valores da separação dos níveis para estas duas temperaturas. Além disso, é possível determinar também suas posições, comprovando a maior distorção (na direção-z) do octaedro a baixas temperaturas, como veremos.

Então, utilizando os valores dos parâmetros de campo ligante Δ (10^3 cm^{-1}), da razão β ($= \frac{B}{B_0}$) (“*nephelauxetic ratio*”) como também outros apresentados abaixo para o cátion Ni^{3+} dado por Abou-Warda *et al.*, 1998,

↳ Complexo $Ni^{3+}O_6^{2-}$:

Ni^{3+}	Δ (10^3 cm^{-1})	β	Δ/B	C/B	$B_0(10^3 \text{ cm}^{-1})$
	14.6	0.50	26	4.9	1.15

Fonte: Abou-Warda *et al*, 1998.

teremos que:

↳ o parâmetro B é obtido de:

$$B = \frac{\Delta}{26} = \frac{14.6 \times 10^3}{26} \text{ cm}^{-1} \cong 0.562 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

↳ o parâmetro C é obtido de:

$$C = 4.9 B \cong 4.9 \times 0.562 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \cong 2.752 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

A partir destes parâmetros podemos determinar o valor de $-\delta E_{HL}$: o qual é a separação entre os níveis cúbicos ${}^4T_{1g}$ e 2E_g , ou seja:

$$\delta E_{HL} = 4B + 4C - \Delta$$

$$|-\delta E_{HL}| = \Delta - 4B - 4C$$

$$= [14.6 - 4(0.562) - 4(2.752)] 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

$$= 1.344 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

Agora,

$$2\delta_1 = \delta E_{HL} + 2\delta_2 + \delta_{2,4}$$

$$\delta_1 = (\delta E_{HL} + 2\delta_2 + \delta_{2,4})/2$$

$$\therefore \delta_1 = (1.344 \times 10^3 + 2\delta_2 + \delta_{2,4})/2$$

Das simulações dos valores-g, obtemos os valores para δ_2 e $\delta_{2,4}$ em 5 K e 271 K.

Podemos então, com isso, encontrar as posições dos níveis de energia mostrados na Figura I.3, ou seja,

$$5 \text{ K} \begin{cases} \delta_2 = 2360 \text{ cm}^{-1} \\ \delta_{2,4} = 1205 \text{ cm}^{-1} \\ \therefore \delta_1 = 3.51 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \end{cases} \quad 271 \text{ K} \begin{cases} \delta_2 = 1020 \text{ cm}^{-1} \\ \delta_{2,4} = 1165 \text{ cm}^{-1} \\ \therefore \delta_1 = 2.16 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \end{cases}$$

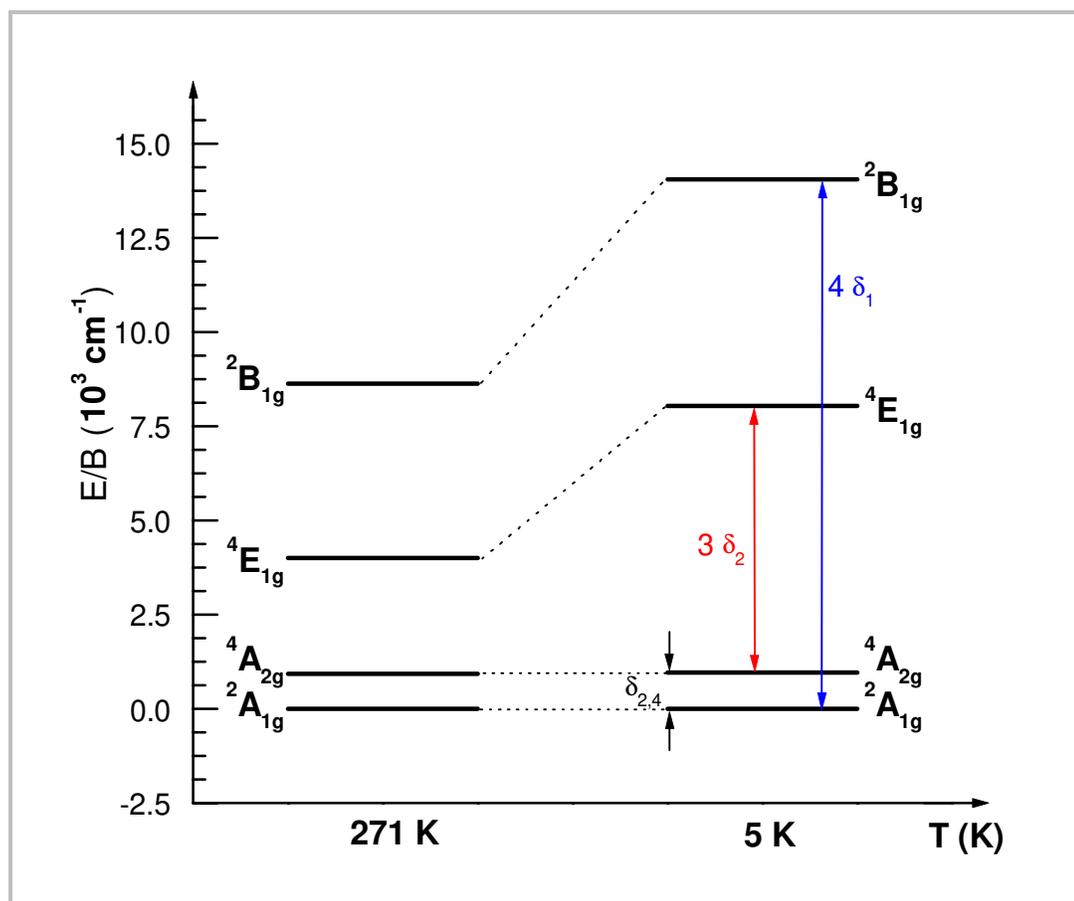


Figura I.3: Diagrama de Níveis de Energia para $T = 5 \text{ K}$ e $T = 271 \text{ K}$, obtidos a partir das simulações dos valores- g (g_{\perp} e $g_{//}$) em função da temperatura.

OBS: Esta é a mesma Figura 5.18 do Capítulo 5.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOU-WARDA, S., PIETZUCH, W., BERGHOFER, G., KESPER, U., MASSA, W., and REINEN, D. *J. Solid State Chem.* 138, 18 (1998).

ABRAGAM, A. e BLEANEY, B. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions.* Oxford University Press, 1970.

AEPPLI, G. and BUTTREY, D. J., *Phys. Rev. Letters* 61, 203 (1988).

AL'TSHULER, S. A. E KOZYREV, B. M. *Electron Paramagnetic Resonance.* Academic Press, 1964.

ALLEN, G. C. and WARREN, K. D., *Inorganic Chemistry* 8, 1895 (1969).

ASSENHEIM, H. M., *Introduction to Electron Spin Resonance,* Hilger and Watts, (1966).

AVILA, M. A Efeitos da superfície em materiais supercondutores. Campinas: IFGW, UNICAMP, 1996. Tese de Mestrado – Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, 1996. 98p.

BEDNORZ, J. G. and MÜLLER, K. A. *Z. Phys. B – Condensed Matter* 64, 189-193 (1986).

- BERSOHN, M. and BAIRD, J. C. An Introduction to Electron Paramagnetic Resonance. W. A. Benjamin, Inc, 1966.
- BROWN, P. J. and MATHEWMANN, J. C. *Rutherford Appleton Laboratory Report 85/112* (1985).
- BURNS, G., DACOL, F. H., RICE, D. E., BUTTREY, D. J. and CRAWFORD, M. K. *Phys. Rev. B* 42, 10777 (1990).
- BUTTREY, D. J., HONUG, J. M. and RAO, C. N. R., *J. Solid State Chem.* 64, 287 (1986).
- CARDONA, M., In Topics in Applied Physics. Light Scattering in Solids II, Springer-Verlag, Berlin, 1982.
- CARLIN, R. L. Magnetochemistry. Springer-Verlag, 1986.
- CARVAJAL, J. R., FERNANDEZ-DIAS, M. T. and MARTINEZ, J. L. *J. Phys. Condens. Matter* 3, 3215 (1991).
- CARVAJAL, J. R., MARTINEZ, J. L. and PANNETIER, J., *Phys. Rev. B* 38, 7148 (1988).
- CHIKAZUMI, S. and CHARAP, S. H. Physics of Magnetism. John Wiley e Sons, Inc., 1964.
- DEMAZEAU, G., MARTY, J. L., POUCHARD, M., ROJO, T., DANCE, J. M. and HAGENMULLER, P. *Mat. Res. Bull.*, 16, 47 (1981).
- DEMAZEAU, G., BUFFAT, B., POUCHARD, M. and HAGENMULLER, P. *J. Solid State Chem.* 54, 389 (1984).
- DEMAZEAU, G., et al. *J. Solid State Chem.* Vol.18, 159 (1976).

- DEMOURGUES, A, WATTIAUX, A., GRENIER, J. C., POUCHARD, M. SOUBEYROUX, J. L., Dance, J. M., and Hagenmuller, P. *J. Solid State Chem.* 105, 458 (1993a).
- DEMOURGUES, A, WEILL, F., DARRIET, B., WATTIAUX, A., GRENIER, J. C., GRAVEREAU, P., and POUCHARD, M. *J. Solid State Chem.* 106, 317 (1993b).
- DEMOURGUES, A, WEILL, F., DARRIET, B., WATTIAUX, A., GRENIER, J. C., GRAVEREAU, P., and POUCHARD, M. *J. Solid State Chem.* 106, 330 (1993c).
- DUNITZ, J. D.; HEMMERICH, P.; JORGENSEN, C. K. e REINEN, D. *Structure and Bonding.* Springer-Verlag, 1979.
- FEHER, G., *Bell System Tech. J.*, 36, 449, (1957).
- FRELTOFT, T., et al. *Phys. Rev. B*, 44, 5046 (1991).
- GESCHWIND, S., *Electron Paramagnetic Resonance.* Plenum Press, London, 1972.
- GRIFFITH, J. S., *The Theory of Transition Metal Ions*, S.361, University Press, Cambridge, 1961.
- HENRY, W. E., *Phys. Rev.* 88, 559 (1952).
- KAKOL, Z., SPALEK, J. and HONIG J. M., *J. Solid State Chem.* 79, 288-292 (1989).
- KOSTER, G. F., DIMMOCK, J. O., WHEELER, R. G. and STATZ, H., *Properties of the Thirty-Two Point Groups*, M. I. T. Press, Cambridge, 1963.

- LANDER, G. H., BROWN, P. J., SPALEK, J. and HONIG, J. M. *Phys. Rev. B* 40, 4463 (1989).
- MABBS, F. E. e MACHIN, D. J. *Magnetism and Transition Metal Complexes*. Chapman and Hall Ldd., 1973.
- MOCK, J. B., *Rev. Sci. Instr.*, 31, 551, (1960)
- MPMS-5 System Manual, Quantum Design Inc., San Diego, CA, USA, 1990.
- ORTON, J. W. E. P. R. *An Introduction to Transition Groups Ions in Crystals*. Liffe Books, London, 1968.
- PAGLIUSO, P. J. G. Estudos de absorção de microonda em compostos supercondutores de alta-Tc e em compostos de magnetoresistência gigante. Campinas: IFGW, UNICAMP, 1996. Tese de Mestrado – Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, 1996. 91p.
- PAKE, G. E. *Paramagnetic Resonance*. 3ª edição, Springers Series un Solid-State Sciences, 1990.
- POOLE, C. P. *Electron Spin Resonance* “A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques”. John Wiley & Sons Inc., 2ª edição, 1983.
- POOLE, C. P., *Electron Spin Resonance* “A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques”, John Wiley & Sons Inc., 1ª edição, 1966.
- RAO, C. N. R., GANGULY, P., SINGH, K. K. and MOHAN RAM, R. A., *J. Solid State Chem.* 72, 14, 1988.
- REINEN, D., FRIEBEL, C. and PROPACH, V., *Z. Anorg. Allg. Chem.* 408, 187 (1974).

- REINEN, D., FRIEBEL, C., and PROPACH, V., *Z. Anorg. Allg. Chem.* 408, 187 (1974), para detalhes sobre este cálculo.
- REINEN, D., KESPER, U., and BELDER, D., *J. Solid State Chem.* 116, 355 (1995).
- RIBEIRO, R. A Crescimento e caracterização de monocristal supecondutor de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$. Campinas: IFGW, UNICAMP, 1996. Tese de Mestrado – Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, 1996. 100p.
- RIETVELD, H. M., *J. Appl. Cryst.* 2, 65 (1969).
- ROJO, T.; LEZANA, L. e BARANDIARÁN, J. M. Espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electronica. Universidad del Pais Vasco.
- ROUSSEAU, D. L., BAUMAN, R. P. and PORTO, S. P. S. *J. Raman Spectr.* 10, 253 (1981).
- SARRAO, J. L., TORELLI, M. E. and FISK, Z. Lithium Doping in La_2CuO_4 and La_2NiO_4 in *Proceedings of the MRS Fall Meeting* (1996).
- SERCHELI, M. S. Estudos de Semicondutores Amorfos Dopados com Terras Raras (Gd e Er) e de Polímeros Condutores Através das Técnicas de RPE e Susceptibilidade Magnética. Campinas: IFGW, UNICAMP, 1999. Tese de Mestrado – Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, 1999. 119p.
- SLICHTER, C. P. Principles of Magnetic Resonance. Springer Series in Solid-State Sciences. Editora Spinger-Verlag, 3ª edição, vol. 1, 1992.
- SMART, J. S. Effective Field Theories of Magnetism. W. B. Saunders Company, 1966.

- SORIN, L. A. e VLASOVA, M. V. Electron Spin Resonance of Paramagnetic Crystals. Plenum Press, 1973.
- TINKHAM, M., BEASLEY, M. R., LARBALESTIER, D. C., CLARK, A. F., FINNEMORE, D. K.: Workshop on Problems in Superconductivity. Copper Mountain, Colorado, August, 1983, p.12.
- WEBER, R. T. EMX User's Manual. Bruker Instruments, Inc., 1995.
- WERTZ, J. E. e BOLTON, J. R. Electron Spin Resonance - Elementary Theory and Practical Applications. McGraw-Hill, 1972.
- WHITE, R. M. Quantum Theory of Magnetism. McGraw-Hill Book Company, 1970.
- WILMSHURST, T. H. Electron Spin Resonance Spectrometers. Plenum Press, 1968.
- WILMSHURST, T. H., *E.S.R. Spectrometers*, Hilger and Watts, (1967).
- YOUNG, R. A., SAKTHIVEL, A., MOSS, T. S., and PAIVA-SANTOS, C. O. *J. Appl. Crystallogr.* 28, 366 (1995).
- ZHANG and RICE, T. M., *Phys. Rev. B.* 37, 3759 (1988).