

**Teoria de ESR de momentos magnéticos  
diluídos e localizados em sólidos.**

**George Balster Martins** ✓

**Orientador:**

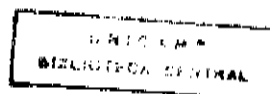
**Prof. Dr. Gaston Eduardo Barberis**

Dissertação de Tese apresentada no Instituto de Física  
"Gleb Wataghin", como parte dos requisitos para a obtenção  
do título de Doutor em Ciências.

1994.

*Este exemplar corresponde à redação  
final da tese defendida pelo aluno  
George B. Martins e aprovada pela  
Comissão Julgadora*

*21/2/95*



# Conteúdo

<b>1 Teoria de Campo Cristalino.</b>	<b>2</b>
1.1 Introdução.	2
1.2 RPE e Campo Cristalino.	4
1.2.1 Ressonância Paramagnética Eletrônica.	4
1.2.2 Campo Cristalino.	6
1.2.3 Notação de Stevens.	9
1.2.4 Notação tensorial.	13
1.3 Quadrupletto $\Gamma_8$ .	15
1.4 Obtenção dos Parâmetros de Campo Cristalino.	18

<b>2</b>	<b>Interação Spin Rede em Sítios de Baixa Simetria. <math>Mn^{2+}</math>: <math>CaCO_3</math>.</b>	<b>23</b>
2.1	Introdução . . . . .	23
2.2	$CaCO_3 : Mn^{2+}$ e o Método da pressão-uniaxial. . . . .	24
2.3	Hamiltoniana Spin-rede para $CaCO_3 : Mn^{2+}$ . . . . .	27
2.4	Resultados experimentais. . . . .	32
2.4.1	Pressão P ao longo do eixo c do cristal. . . . .	32
2.4.2	Pressão P normal ao plano de clivagem. . . . .	33
2.4.3	Pressão P paralela a uma aresta de clivagem. . . . .	35
2.4.4	Resultados Experimentais . . . . .	36
2.5	Discussão . . . . .	39
2.5.1	Os coeficientes spin-rede do modo-A. . . . .	39
2.5.2	Coefficientes spin-rede do modo-E. . . . .	41
2.6	Conclusões. . . . .	43

<b>3</b>	<b>Análise do espectro de RPE de <math>Ce_{1-x}TR_xFe_4P_{12}</math> (<math>TR=Nd^{3+}, Yb^{3+}</math>).</b>	<b>45</b>
3.1	Introdução. . . . .	45
3.2	$Ce_{1-x}Nd_xFe_4P_{12}$ ( $x \simeq 0.002$ ) . . . . .	47
3.2.1	$g(\theta)$ para as transições principais. . . . .	47
3.2.2	Equações de taxa e intensidade das transições. . . . .	49
3.2.3	Hiperfinas . . . . .	55
3.3	$Ce_{1-x}Yb_xFe_4P_{12}$ ( $x \simeq 0.002$ ). . . . .	58
3.4	Conclusões. . . . .	58
<b>4</b>	<b>Análise do Espectro de RPE em <math>PbTe:TR</math> (<math>TR = Er^{3+}, Dy^{3+}</math> e <math>Yb^{3+}</math>).</b>	<b>63</b>
4.1	Introdução. . . . .	63
4.2	$Pb_{1-x}Er_xTe$ e $Pb_{1-x}Dy_xTe$ ( $x = 0.005$ ). . . . .	65
4.2.1	$Er^{3+}$ : Sítios cúbicos. . . . .	65
4.2.2	$Dy^{3+}$ : Sítios cúbicos. . . . .	67

4.2.3	Sítios Ortorrômnicos ( $\text{Er}^{3+}$ e $\text{Dy}^{3+}$ ).	69
4.2.4	Obtenção dos parâmetros para simetria ortorrômbrica.	72
4.3	$\text{Pb}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Te}$ ( $x=0.005$ ).	77
4.4	Conclusões.	78
5	<b>Interpretação de Medidas de RPE, Espalhamento Raman e Suscetibilidade em <math>\text{Pr}_2\text{CuO}_4</math> e <math>\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4</math>.</b>	<b>82</b>
5.1	Introdução	82
5.2	RPE de $\text{Gd}^{3+}$ em $(\text{Pr}_{1-y}\text{Gd}_y)_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ( $y = 0.005$ e $0 \leq x \leq 0.15$ ) <sup>1</sup> .	86
5.3	Espalhamento Raman em $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$ e $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ .	90
5.3.1	Cálculo dos níveis de energia de $\text{Pr}^{3+}$ em $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$ .	90
5.4	Medidas de Suscetibilidade Magnética em $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ( $x = 0$ e $x = 0.15$ ).	98
5.4.1	Suscetibilidade de campo cristalino.	99

<sup>1</sup>A análise teórica dessas medidas foi feita por Gaston E. Barberis e José Valdivia Leon.

5.4.2	$\text{Pr}_2\text{CuO}_4$ : Paramagneto de VanVleck. . . . .	102
5.5	Conclusões. . . . .	105

# Lista de Figuras

2.1	Célula unitária da calcita. No detalhe temos os sítios não equivalentes de cálcio. . . . .	25
2.2	Detalhe dos carbonatos ao redor dos diferentes íons de cálcio. . . . .	27
2.3	Orientação relativa do campo magnético com respeito aos eixos cristalinos: (a) quando o campo magnético percorre um plano de clivagem; (b) quando o campo percorre o plano perpendicular a uma aresta de clivagem. . . . .	34
2.4	Deslocamentos de linhas de $Mn^{2+} : CaCO_3$ para uma pressão $P$ aplicada ao longo do eixo $c$ do cristal. O campo magnético percorre o plano perpendicular ao eixo $c$ . . . . .	37
2.5	Variação angular de $\Delta H$ para pressão perpendicular ao plano de clivagem. Transições $ \pm 5/2, \pm 5/2\rangle \longleftrightarrow  \pm 5/2, \pm 5/2\rangle$ . . . . .	38

2.6	Mesmo que a figura 2.5, mostrando as transições $ \pm 3/2, \pm 5/2\rangle \leftrightarrow  \pm 3/2, \pm 1/2\rangle$ . . . . .	39
2.7	Mesmo que a figura 2.5, quando a pressão é aplicada ao longo de uma aresta de clivagem. . . . .	40
2.8	Mesmo que a figura 2.6, quando a pressão é aplicada ao longo de uma aresta de clivagem. . . . .	42
3.1	Célula unitária de $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$ . . . . .	46
3.2	Espectro de RPE de $\text{Nd}^{3+}$ em $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$ para um ângulo de $15^\circ$ entre o campo magnético externo e a direção $[001]$ (plano $(110)$ ). . . . .	48
3.3	Anisotropia do fator giromagnético das duas transições observadas para $^{140}\text{Nd}^{3+}$ em $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$ . As linhas cheias são o ajuste teórico para os dois dubletos Kramers do quarteto $\Gamma_8^{(2)}$ . . . . .	50
3.4	Anisotropia das intensidades relativas para as duas ressonâncias da figura 3.3. Veja o texto para uma descrição dos inserts <b>a</b> e <b>b</b> . . . . .	51
3.5	Campos de ressonância para as transições $3/2 \leftrightarrow 1/2$ , $-1/2 \leftrightarrow -3/2$ , $1/2 \leftrightarrow -1/2$ e $3/2 \leftrightarrow -3/2$ ao longo do plano $(110)$ . Os valores usados para $x$ e $W$ são aqueles definidos pela fitagem da figura 3.3. . . . .	53



3.6	Valores de $ \mu_{ij} ^2$ para as transições $3/2 \leftrightarrow 1/2$ , $-1/2 \leftrightarrow -3/2$ , $1/2 \leftrightarrow -1/2$ e $3/2 \leftrightarrow -3/2$ ao longo do plano (110). . . . .	54
3.7	Campos de ressonância das linhas hiperfinas do isótopo $^{143}\text{Nd}^{3+}$ de $10^\circ$ a $40^\circ$ a partir da direção [001]. As linhas cheias são os cálculos teóricos para os campos de ressonância (veja texto). . . . .	56
3.8	Campos de ressonância das linhas hiperfinas do isótopo $^{145}\text{Nd}^{3+}$ de $10^\circ$ a $40^\circ$ a partir da direção [001]. As linhas cheias são os cálculos teóricos para os campos de ressonância (veja texto). . . . .	57
3.9	Espectro de RPE de $\text{Yb}^{3+}$ em $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$ . . . . .	59
4.1	Espectro de RPE da linha mais intensa de $\text{Er}^{3+}$ em $\text{PbTe}$ ao longo dos eixos principais de simetria ( $a = [001]$ , $b = [111]$ , $c = [110]$ ). . . . .	65
4.2	Anisotropia do fator giromagnético da ressonância mais intensa ( $I = 0$ ) mostrada na figura 4.1. O campo magnético é rotado no plano (110). A linha cheia é o melhor ajuste dos cálculos (veja texto) aos dados experimentais. . . . .	67
4.3	Espectro de RPE de $\text{Dy}^{3+}$ em $\text{PbTe}$ ao longo da direção [111]. . . . .	68

4.4	Anisotropia das linhas de $\text{Er}^{3+}$ dos sítios de simetria ortorrôm bica. O campo magnético percorre aproximadamente (veja texto) o plano (110). As linhas cheias são o melhor ajuste obtido com a teoria descrita no texto. . . . .	70
4.5	Simulação da anisotropia das linhas de $\text{Dy}^{3+}$ dos sítios com simetria ortorrôm bica. O campo magnético percorre o plano (110). No insert temos os dados das duas únicas linhas que foram observadas. . . . .	71
4.6	Célula unitária de $\text{PbTe}$ com uma Terra-Rara no centro. A estrutura é tipo NaCl. . . . .	73
4.7	Sistemas de eixos dos 6 sítios ortorrôm bicos. O sistema $x_c y_c z_c$ é o mesmo da figura 4.6. . . . .	75
4.8	Espectro de RPE de $\text{Yb}^{3+}$ em $\text{PbTe}$ ao longo da direção [111]. . . . .	78
5.1	Célula unitária de $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$ . . . . .	83
5.2	Espectro de RPE de $\text{Gd}^{3+}$ em $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ para $0 \leq x \leq 0.15$ e campo externo paralelo ao eixo c do cristal. . . . .	86
5.3	Dependência angular do espectro de RPE no plano (010) para $\text{Gd}^{3+}$ em $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ( $x = 0, 0.1, 0.15$ ). As linhas cheias são o melhor ajuste obtido usando a equação 5.1 (veja texto). . . . .	88

5.4	Simulação do espectro de RPE (veja texto) para $Gd^{3+}$ em $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$ (veja figura 5.2). . . . .	89
5.5	Dependência com a temperatura da transição de campo cristalino situada a $156\text{ cm}^{-1}$ . Polarização XZ. . . . .	92
5.6	Esquema de níveis de campo cristalino para o multipletto fundamental de $Pr^{3+}$ em $Pr_2CuO_4$ (Neutrons e Raman) e de $Pr_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ para sítios I, II, III-a e III-b. . . . .	95
5.7	Excitações Raman de campo cristalino para $Pr_2CuO_4$ e três amostras diferentes de $Pr_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ . . . . .	97
5.8	Excitações Raman de campo cristalino para a amostra <b>a</b> da figura 5.7. As tabelas mostram as posições $\omega$ ( $\text{cm}^{-1}$ ), larguras $\gamma$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) e intensidades relativas $n_i$ , correspondentes à simulação com três lorentzianas (a) e à simulação com 4 lorentzianas (b). . . . .	99
5.9	Espectro Raman de amostras policristalinas de $Pr_{1.85}R_{0.15}CuO_4$ ( $R = La, Y, Ce$ e $Th$ ) e $Pr_2CuO_4$ . . . . .	100
5.10	Dependência com a temperatura da suscetibilidade magnética ( $\chi$ ) para $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$ ( $x = 0, 0.15$ ) $\chi_{parallel}$ e $\chi_{perp}$ correspondem ao campo magnético paralelo e perpendicular ao eixo $c$ , respectivamente. As linhas cheias são o melhor ajuste com a teoria. . . . .	101

5.11 Dependência com a temperatura da suscetibilidade magnética de campo cristalino ( $\chi^{cc}$ ) para $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$ (eq. 5.4) comparada com os resultados experimentais. . . . .	103
---	-----

Agradeço ao Prof. Gaston Barberis pela amizade e confiança em meu trabalho.

Agradeço ao Prof. Carlos Rettori pelo estímulo dado ao longo de todo o trabalho desenvolvido para esta Tese.

Agradeço ao Eduardo do Centro de Computação John David Rogers pela ajuda com as digitalizações dos espectros apresentados neste trabalho.

Agradeço à CAPES e à FAPESP pelo auxílio financeiro.

Agradecimentos especiais à Ana, ao Victor e ao Thomas, a quem dedico este trabalho.

# Capítulo 1

## Teoria de Campo Cristalino.

### 1.1 Introdução.

Apresentaremos nesta Tese a interpretação dos resultados experimentais de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) de impurezas magnéticas (3d, 4f) nos seguintes sistemas:

- $\text{CaCO}_3$  :  $\text{Mn}^{2+}$  (Capítulo 2)
- $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$  :  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  (Capítulo 3)
- $\text{PbTe}$  :  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  (Capítulo 4)

bem como interpretação dos resultados de experimentos de RPE, Suscetibilidade Magnética e Espalhamento Raman em  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  e  $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$  (Capítulo 5).

Temos várias motivações que nos levaram ao estudo de uma gama tão abrangente de materiais na área do estado sólido (isolante, semicondutor, metal e supercondutor):

1. Todos os materiais apresentam propriedades muito interessantes do ponto de vista acadêmico, como  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$  e  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$ , ou tecnológico, como o  $\text{PbTe}$  e  $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ .
2. A calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), com impurezas naturais de  $\text{Mn}^{2+}$ , foi escolhida para ilustrar uma técnica de medida específica (medidas de RPE com aplicação de pressões uniaxiais), bem como todo um tipo de análise teórica que pode ser feito com os resultados.
3. A interpretação de medidas de RPE, Suscetibilidade Magnética e Espalhamento Raman em  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  e  $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$  é a parte inicial de um estudo mais extenso sobre as propriedades desses compostos.  $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$  apresenta supercondutividade de alta- $T_c$ , sendo que os portadores da supercorrente são supostamente elétrons. O estudo das propriedades dos compostos  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  e  $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$  visa fornecer subsídios para o teste das teorias de supercondutividade de alta- $T_c$  em voga, teorias essas desenvolvidas para supercondutores cujos portadores de supercorrente são buracos.

Qual o ponto de contato entre os diferentes trabalhos a serem apresentados?

Podemos listar dois:

1. Inicialmente tomemos os sistemas que envolvem Terras-Raras. Desde que o momento magnético das Terras-Raras seja localizado, e que eles interajam muito

fracamente entre si, podemos mostrar que a análise teórica a ser usada para interpretar as medidas espectroscópicas é apropriada tanto para materiais isolantes, como para semicondutores ou metais. Com a vantagem adicional de podermos obter informações específicas sobre o material analisado.

2. Qualquer que seja o material estudado, ele está sempre sujeito a deformações das mais variadas origens. Nenhum material cristalino está livre de tensões distribuídas aleatoriamente. Alguns materiais apresentam vacâncias ou íons intersticiais que deformam a rede. Os processos de dopagem podem criar sítios contendo íons com carga diferente daquela do íon original. Os mecanismos de compensação de carga podem criar deformações e tais deformações em geral diminuem a simetria do sítio onde se localiza o íon a ser estudado, causando alterações no espectro. Nos Capítulos 4 e 5 veremos que as deformações presentes nos materiais estudados dão origem a efeitos claramente observáveis. A análise teórica de tais efeitos aumenta bastante a quantidade de informações que se pode obter do material.

## 1.2 RPE e Campo Cristalino.

### 1.2.1 Ressonância Paramagnética Eletrônica.

A Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) é uma técnica espectroscópica que usa microondas para induzir transições (na faixa de  $10^{-1}$  a  $1\text{ cm}^{-1}$ ) em sistemas paramagnéticos, tais como : átomos com número ímpar de elétrons, íons com camadas eletrônicas internas parcialmente cheias, moléculas com número ímpar de elétrons, radicais livres, centros de cor, etc. Tal abrangência permite que técnicas de RPE sejam



importantes em campos como física, química, biologia, metalurgia e geologia. Nesta Tese estaremos tratando unicamente de íons de transição (3d e principalmente 4f) alojados em amostras monocristalinas.

A capacidade de dopar com íons magnéticos (principalmente 4f) uma grande variedade de substâncias aumenta bastante a aplicabilidade da técnica. Baixas concentrações garantem que os íons magnéticos interajam pouco entre si, dando-lhes um caráter de sonda local o que permite obter informações sobre a estrutura microscópica do material.

Em todos os casos tratados nesta Tese temos íons magnéticos cujo estado fundamental é degenerado (com exceção de  $\text{Pr}^{3+}$  em  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$ ) mesmo após sofrer a influência do campo cristalino, que tem sua origem nos íons circundantes do material. Tal degenerescência é quebrada por um campo magnético externo. A amostra então é submetida a um campo de microondas cuja frequência é fixa. O campo magnético externo é variado até que a separação dos níveis de energia cumpra a condição de ressonância:

$$\hbar\omega = g\mu_B H,$$

onde  $\omega$  é a frequência da microonda e  $\mu_B$  é o magneton de Bohr. Tal condição define o fator giromagnético  $g$  da transição observada. O campo magnético pode ser rotado ao longo dos planos de simetria do cristal, e no caso da linha observada ser anisotrópica graficamos o fator giromagnético como função da posição do campo.

A análise do espectro de RPE, em geral, permite apenas a determinação da posição relativa dos níveis de energia provenientes da quebra do multiplete fundamental pela ação do campo cristalino. Nesses casos obtemos informações parciais sobre os

parâmetros de campo cristalino. Um exemplo deste tipo de caso é dado no Capítulo 3. Em alguns casos [1] o espectro de RPE permite determinar completamente os parâmetros de campo cristalino. Todas as informações sobre os parâmetros de campo cristalino são de grande ajuda na interpretação de espectros ópticos, bem como no cálculo de propriedades tais como calor específico e suscetibilidade magnética.

Caso o íon magnético em questão possua isótopos com momento magnético nuclear não nulo o espectro de RPE apresentará linhas hiperfinas (fig 2 do capítulo 3). Da separação das linhas hiperfinas entre si é possível obter o valor do módulo da constante hiperfina.

## 1.2.2 Campo Cristalino.

Os casos tratados nesta Tese que necessitaram cálculos explícitos de campo cristalino referem-se a lantanídeos. Assim sendo, vamos restringir a discussão ao chamado “campo cristalino fraco”. Tal denominação vem da comparação da interação de campo cristalino com a interação spin-órbita. No caso dos lantanídeos, os elétrons da camada 4f encontram-se protegidos pela camada 5s<sup>2</sup>p<sup>6</sup> da influência eletrostática dos íons vizinhos. Isso faz com que o campo cristalino misture muito pouco os multipletos excitados com o multipletto fundamental do lantanídeo, dando origem à denominação “campo cristalino fraco” [16]. Já para os metais de transição (3d principalmente) a não existência dessa “blindagem” faz com que a interação de campo cristalino seja comparável à interação spin-órbita (“campo cristalino intermediário”) ou bastante superior (“campo cristalino forte”).

Justamente por isso, a baixas temperaturas o espectro de absorção óptico dos lantanídeos, em uma série de compostos, apresenta grupos de linhas bem definidas, cuja posição média pode ser facilmente correlacionada com a posição das linhas do espectro óptico do íon livre. A separação total das linhas dentro de cada grupo é da ordem de 100 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

O átomo livre possui simetria esférica e cada nível de energia tem degenerescência  $(2J + 1)$ . Ao ser colocado no interior de um cristal a simetria do Hamiltoniano que descreve os níveis de energia do íon não é mais esférica, ocasionando a quebra da degenerescência em  $M_J$ . O teorema de Kramers [16] prova que em sistemas com número ímpar de elétrons é impossível quebrar totalmente a degenerescência através do campo cristalino. Persistem sempre, no mínimo, níveis com degenerescência dois, que só pode ser levantada através de campo magnético.

O Hamiltoniano para o sistema lantanídico + cristal é dado por:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{V}$$

onde  $\mathcal{H}_0$  é o Hamiltoniano do íon livre e  $\mathcal{V}$  é o potencial criado pelo cristal. A energia potencial de  $n$  elétrons na camada  $4f$  pode ser escrita como:

$$\mathcal{V} = \sum_{i=1}^n v_i = \sum_{i=1}^n \sum_{k,q} \mathcal{A}_{kq} t_q^{(k)}(i) = \sum_{k,q} \mathcal{A}_{kq} T_q^{(k)} \quad (1.1)$$

onde  $i$  conta os  $n$  elétrons da camada  $4f$ ,  $t_q^{(k)}(i)$  é um operador tensorial que age nas coordenadas do elétron  $i$  e  $T_q^{(k)} = \sum_i t_q^{(k)}(i)$ . É importante observar que os  $t_q^{(k)}(i)$  formam uma base para as representações irredutíveis do grupo das rotações no espaço cartesiano ( $\mathcal{D}^J$ ) e podem, dessa forma, representar a dependência angular de qualquer operador. Note que os  $\mathcal{A}_{kq}$  são independentes de  $i$ .

Podemos inferir duas coisas da equação 1.1. Primeiramente, todos os elétrons são equivalentes e a contribuição de cada um deles é independente dos estados dos outros elétrons da camada  $4f$ . Isso é o mesmo que afirmar que  $\mathcal{V}$  é um potencial de uma partícula. Em segundo lugar,  $\mathcal{V}$  é função apenas das coordenadas angulares dos elétrons, ou seja, estamos supondo que os estados eletrônicos  $4f$  que diagonalizam  $\mathcal{H}_0$  têm todos a mesma dependência radial.

Devemos notar que a forma de  $\mathcal{V}$  na equação 1.1 de maneira alguma pressupõe que  $\mathcal{V}$  tenha origem em interações puramente eletrostáticas, como é tacitamente assumido nos modelos mais simples de campo cristalino. Outros mecanismos, como interação de configurações ou covalência, podem dar contribuições importantes a um potencial efetivo com essa forma.

Usando o fato de que  $\mathcal{V}$  deve ser hermiteano e real (devido à necessidade de satisfazer à simetria de reversão temporal) é possível mostrar que  $k$  deve ser par. Usando o teorema de Wigner-Eckart temos:

$$\langle lm | t_q^{(k)} | lm' \rangle = (-1)^{l-m} \begin{pmatrix} l & k & l \\ -m & q & -m' \end{pmatrix} \langle l || k || l \rangle,$$

donde a condição triangular para os símbolos  $3j$  impõe que  $k \leq 2l$ . Como  $l = 3$  para elétrons  $f$ , temos que  $k \leq 6$ . Como  $k$  deve ser par, teremos os seguintes valores para  $k$ : 0, 2, 4 e 6. O termo envolvendo  $k = 0$  representa a parte esfericamente simétrica de  $\mathcal{V}$  e causa, em primeira aproximação, um deslocamento uniforme dos níveis de energia, podendo ser desprezado uma vez que estamos interessados unicamente em transições entre níveis de energia. Sua influência pode ser sentida apenas através de interações de segunda ordem com configurações excitadas.

Restrições adicionais ao número de parâmetros  $\mathcal{A}_{kq}$  diferentes de zero são impostas pela simetria pontual específica do sítio onde se encontra o lantanídeo. No artigo de revisão de Prather [20] encontramos uma discussão bastante detalhada para todos os grupos pontuais.

Devido ao fato de haver uma abundância enorme de notações diferentes para os parâmetros de campo cristalino, vamos nos deter um pouco sobre o assunto, apresentando as duas notações que serão usadas nesta tese.

### 1.2.3 Notação de Stevens.

Stevens, Elliot e Judd [4]–[14] desenvolveram no começo da década de 50 o formalismo de operadores equivalentes. Tal formalismo permite calcular os elementos de matriz do campo cristalino de forma bastante simples (porém tediosa) usando uma base  $|J, M\rangle$  que inclui apenas um valor de  $J$ . Como as medidas de RPE, na grande maioria das vezes, envolvem apenas o multipletto fundamental, o método adaptou-se perfeitamente à interpretação de medidas de RPE. Logo foram feitas extensões nas tabelas para incluir multipletos excitados. A notação mais comum para  $\mathcal{V}$  neste formalismo é:

$$\mathcal{V} = \sum_{m,n} B_n^m \mathcal{O}_n^m,$$

onde  $B_n^m = \theta_n \mathcal{A}_n^m \langle r^n \rangle$ , sendo  $\theta_n$  um elemento reduzido de matriz ( $\theta_2 = \alpha_J$ ,  $\theta_4 = \beta_J$  e  $\theta_6 = \gamma_J$ ) que se encontra tabelado. Os  $\mathcal{A}_n^m \langle r^n \rangle$  são os parâmetros de campo cristalino a serem determinados por um processo de fitagem com os dados experimentais. O valor médio de  $r^n$  é tomado sobre a parte radial do estado eletrônico  $4f$ . Os  $\mathcal{O}_n^m$  são os chamados operadores equivalentes, que são combinações de produtos das componentes

cartesianas do operador  $\mathbf{J}$ . São obtidos de forma sistemática, a partir da expressão dos harmônicos esféricos  $\mathcal{Y}_{nm}(x, y, z)$  correspondentes, usando-se determinadas regras de simetrização. Uma discussão bastante clara, com exemplos de obtenção de operadores equivalentes, pode ser vista em Bowers & Owen [7] e em Hutchings [8]. No artigo de Hutchings [8] são desenvolvidas expressões para os  $\mathcal{A}_n^m$  de cristais com simetria cúbica. O modelo usado é o de cargas pontuais, onde os primeiros vizinhos do íon magnético são substituídos por cargas pontuais e a equação de Laplace é resolvida para o potencial que elas geram.

Vale lembrar que desde o primeiro trabalho de Stevens surgiu uma enorme discussão a respeito da definição e da normalização dos operadores equivalentes. Em função disto surgiram inúmeras notações diferentes, dificultando bastante a comparação de resultados experimentais. Para uma avaliação crítica deste assunto veja trabalho de Rudowicz [9] e referências por ele citadas.

Devido a termos usado a notação de Stevens (e a de Lea, Leask e Wolf [15], apresentada abaixo) para os cálculos feitos nos Capítulos 3 e 4, onde a simetria é cúbica, vamos apresentar de maneira um pouco mais detalhada a notação de Stevens para esta simetria. É sabido que uma base  $|J, M\rangle$  com  $J$  semi-inteiro fornece uma representação redutível do grupo do cubo ( $O_h$ ), a qual, ao ser reduzida à forma bloco diagonal, produz representações irredutíveis  $\Gamma_6$ ,  $\Gamma_7$  e  $\Gamma_8$  de  $O_h$ .  $\Gamma_6$  e  $\Gamma_7$  são dubletos com fator giro-magnético isotrópico e  $\Gamma_8$  é um quadrupletto composto de dois dubletos Kramers [16], ambos com fatores giromagnéticos anisotrópicos. Para simetria cúbica o Hamiltoniano de campo cristalino, na notação de operadores equivalentes, é dado por:

$$\mathcal{H} = B_4 (\mathcal{O}_4^0 + 5\mathcal{O}_4^4) + B_6 (\mathcal{O}_6^0 - 21\mathcal{O}_6^4), \quad (1.2)$$

onde os operadores equivalentes estão dados em Lea, Leask e Wolf [15] em termos de  $J$ ,  $J_+$  e  $J_-$ .  $B_4$  e  $B_6$  são dados por:

$$\begin{aligned} B_4 &= \beta_J \mathcal{A}_4 \langle r^4 \rangle \\ B_6 &= \gamma_J \mathcal{A}_6 \langle r^6 \rangle. \end{aligned}$$

Uma análise da equação 1.2 mostra que tanto as funções de onda dos níveis cristalinos como a razão dos intervalos entre os diferentes níveis dependem apenas da razão  $B_4/B_6$ . Torna-se então extremamente útil reescrever a equação 1.2 de tal forma que isto fique explícito. Para tanto seguimos o formalismo proposto por Lea, Leask e Wolf [15]. Reescrevemos 1.2 na forma

$$\mathcal{H} = B_4 F_4 \frac{\mathcal{O}_4}{F_4^0} + B_6 F_6 \frac{\mathcal{O}_6}{F_6^0}, \quad (1.3)$$

onde  $F_4$  e  $F_6$  são fatores numéricos comuns aos elementos de matriz de  $\mathcal{O}_4$  e  $\mathcal{O}_6$ , sendo que seus valores dependem do lantanídeo em questão. Assim sendo os auto-valores se mantêm dentro do mesmo intervalo de valores qualquer que seja a razão  $B_4/B_6$ .  $\mathcal{O}_4$  e  $\mathcal{O}_6$  são dados por:

$$\begin{aligned} \mathcal{O}_4 &= \mathcal{O}_4^0 + 5\mathcal{O}_4^4 \\ \mathcal{O}_6 &= \mathcal{O}_6^0 - 21\mathcal{O}_6^4. \end{aligned}$$

Definimos então  $W$  e  $x$  através de:

$$B_4 F_4 = W x \quad (1.4)$$

e

$$B_6 F_6 = W (1 - |x|), \quad (1.5)$$

ou seja:

$$\frac{B_4}{B_6} = \frac{x}{1-|x|} \frac{F_6}{F_4}. \quad (1.6)$$

Dessa forma  $\mathcal{B}_4/\mathcal{B}_6 = 0$  para  $x = 0$  e  $\mathcal{B}_4/\mathcal{B}_6 = \pm\infty$  para  $x = \pm 1$ , ou seja, todos os valores possíveis da razão  $\mathcal{B}_4/\mathcal{B}_6$  ficam incluídos no intervalo  $-1 \leq x \leq 1$ . Com as substituições feitas a equação 1.3 fica:

$$\mathcal{H} = W \left\{ x \frac{\mathcal{O}_4}{\mathcal{F}_4} + (1 - |x|) \frac{\mathcal{O}_6}{\mathcal{F}_6} \right\}. \quad (1.7)$$

Tal esquema de parametrização com  $x$  e  $W$  se torna extremamente prático uma vez que basta-nos saber os sinais de  $x$  e  $W$  para termos uma idéia do esquema de níveis, podendo determinar o estado fundamental. Para obter os sinais de  $x$  e  $W$  basta saber os sinais de  $\mathcal{B}_4$  e  $\mathcal{B}_6$  e usar as equações 1.4 e 1.5. Já para obter os sinais de  $\mathcal{B}_4$  e  $\mathcal{B}_6$  basta saber qual a coordenação do íon magnético (tetraédrica, octaédrica ou cúbica) e usar as expressões correspondentes para  $\mathcal{A}_4$  e  $\mathcal{A}_6$ , derivadas pelo modelo de cargas pontuais [8]. Os sinais de  $\theta_J$  e  $\gamma_J$  estão tabelados. No trabalho de Lea, Leask e Wolf [15] são apresentados diagramas de níveis de energia de  $J = 3$  até  $J = 8$  (incluindo os semi-inteiros) para  $-1 \leq x \leq 1$ ; de posse dos sinais de  $W$  e  $x$  vamos ao diagrama para o  $J$  que nos interessa e, em geral, é possível determinar um esboço dos níveis de energia.

Outra vantagem deste esquema de parametrização é que uma vez obtido o valor de  $x$  para uma determinada Terra-Rara em um cristal, é possível obter uma boa estimativa do valor de  $x$  para outra Terra-Rara (no mesmo cristal) através do uso da equação 1.6. Para tanto assumimos que  $\mathcal{A}_4$  e  $\mathcal{A}_6$  independem da Terra-Rara e usamos valores calculados de  $\langle r^4 \rangle$  e  $\langle r^6 \rangle$  [19] para as duas Terras-Raras em questão, bem como os valores tabelados para  $\beta_J$  e  $\gamma_J$ .

Mas de que maneira é possível obter o valor de  $x$ , através dos dados experimentais, para uma determinada Terra-Rara? Se, ao reduzirmos  $\mathcal{D}^J$ , obtivermos mais



de uma vez uma determinada representação  $\Gamma_i$  ( $i = 6, 7$  ou  $8$ ), então é fácil mostrar que as funções de onda das representações repetidas dependerão explicitamente de  $x$  [12]. Representações que aparecem uma única vez podem ter suas bases definidas unicamente por argumentos de simetria. Em geral, quando fazemos medidas de RPE em um material, procuramos produzir amostras dopadas com diferentes Terras-raras, sendo portanto bastante provável que uma delas nos forneça um estado fundamental que seja uma representação repetida, ou seja, um estado fundamental que fornece medidas dependentes do valor de  $x$ . Então uma fitagem dos dados experimentais, usando a equação 1.7, estabelece o valor de  $x$ .

Já o valor de  $W$  é mais difícil de ser encontrado. Como o termo Zeeman é em geral muito menor do que a separação entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado (principalmente na banda X, onde  $\nu \simeq 9 \text{ GHz}$ ), o estado fundamental se comporta como se fosse isolado, frente à interação Zeeman, e não podemos tirar informação sobre o valor de  $W$ . No capítulo 4 vamos ver como a presença de deformações no cristal permitiu-nos ter uma idéia do valor de  $W$ .

### 1.2.4 Notação tensorial.

Wybourne [16] introduziu a seguinte notação para o campo cristalino:

$$\mathcal{V} = \sum_{k,q,i} \mathcal{B}_q^k \left( \mathcal{C}_q^{(k)} \right)_i, \quad (1.8)$$

onde os operadores  $\mathcal{C}_q^{(k)}$  são proporcionais aos harmônicos esféricos:

$$\mathcal{C}_q^{(k)} = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \mathcal{Y}_{kq}$$

e são tratados como operadores tensoriais. Os elementos de matriz de  $C_q^{(k)}$  numa base  $\{|f^n \alpha SLJM\rangle\}$  são calculados através de álgebra tensorial como:

$$\langle f^n \alpha SLJM | \mathcal{V} | f^n \alpha' SL'J'M' \rangle = \sum_{k,q} B_q^k \langle f^n \alpha SLJM | \mathcal{U}_q^{(k)} | f^n \alpha' SL'J'M' \rangle \langle f || C^{(k)} || f \rangle,$$

sendo

$$\langle f || C^{(k)} || f \rangle = - \begin{pmatrix} 3 & k & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

$\mathcal{U}_q^{(k)}$  é um operador unitário cujos elementos de matriz são dados por:

$$\begin{aligned} \langle f^n \alpha SLJM | \mathcal{U}_q^{(k)} | f^n \alpha' SL'J'M' \rangle &= (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \\ &\times \langle f^n \alpha SLJ || \mathcal{U}^{(k)} || f^n \alpha' SL'J' \rangle \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} \langle f^n \alpha SLJ || \mathcal{U}^{(k)} || f^n \alpha' SL'J' \rangle &= (-1)^{S+L+J'+k} ([J, J'])^{1/2} \begin{Bmatrix} J & J' & k \\ L' & L & S \end{Bmatrix} \\ &\times \langle f^n \alpha SL || \mathcal{U}^{(k)} || f^n \alpha' SL' \rangle, \end{aligned}$$

sendo

$$[J, J'] = (2J + 1)(2J' + 1).$$

Os elementos reduzidos de matriz  $\langle f^n \alpha SL || \mathcal{U}^{(k)} || f^n \alpha' SL' \rangle$  estão tabelados em Koster e Nielson [14] para  $k = 2, 4$  e  $6$ , para todas as configurações  $f^n$ .

Obviamente, se considerarmos apenas o multipletto fundamental, obtemos exatamente o formalismo de operadores equivalentes. O formalismo de operadores tensoriais, além de mais elegante, permite introduzir com facilidade nos cálculos tantos multipletos excitados quantos se fizerem necessários. Nossos cálculos para  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  foram feitos usando tal formalismo, introduzindo todos os 13 multipletos da configuração  $4f^2$  de  $\text{Pr}^{3+}$ .

Kassman [15] fornece tabelas que relacionam os  $B_q^k$  com os  $A_n^m \langle r^n \rangle$ , apresentando correções às tabelas de Wybourne [16].

### 1.3 Quadrupletto $\Gamma_8$ .

Os dubletos  $\Gamma_6$  e  $\Gamma_7$  quando isolados, no sentido de não serem perceptivelmente misturados com um  $\Gamma_8$ , apresentam fator giromagnético e interação hiperfina isotrópicos e interação de quadrupolo elétrico nuclear nula.

Já o quadrupletto  $\Gamma_8$  apresenta resultados bastante diversos, que merecem uma análise mais detalhada. Abragam e Bleaney [16] apresentam de forma bastante completa, com várias referências, um estudo do quadrupletto  $\Gamma_8$  em simetria cúbica. Vamos apresentar aqui apenas um resumo do tratamento por eles apresentado, dando ênfase às passagens que interessam aos cálculos feitos nos Capítulos 3 e 4.

O teorema de Wigner-Eckart, na sua forma mais elementar, afirma que qualquer operador vetorial  $\mathbf{V}$ , dentro de uma variedade  $|J, M\rangle$ , é proporcional ao operador momento angular total  $\mathbf{J}$ . Isso pode ser justificado usando conceitos de Teoria de Grupos. Uma base  $|J, M\rangle$  fornece uma representação  $\mathcal{D}^J$  do grupo das rotações; já as componentes de um vetor fornecem uma representação  $\mathcal{D}^1$  para o mesmo grupo. Através do conceito de produto direto de representações [16] é possível inferir alguns resultados a respeito dos elementos de matriz  $\langle J, M | V_i | J, M' \rangle$ , onde  $i = x, y$  e  $z$ . Se a redução do produto direto  $\mathcal{D}^J \times \mathcal{D}^1$  não contivesse a representação  $\mathcal{D}^1$  tais elementos de matriz seriam nulos. Como de fato a representação  $\mathcal{D}^1$  aparece apenas uma vez, então é possível

mostrar que tais elementos de matriz podem ser escritos como  $a \langle J, M | J_i | J, M' \rangle$ , sendo que  $a$  depende apenas de  $J$  e de  $\mathbf{V}$ . O fator  $a$  é chamado na Álgebra Tensorial de elemento reduzido de matriz. Se  $\mathcal{D}^1$  aparecesse duas vezes na redução de  $\mathcal{D}^J \times \mathcal{D}^J$  teríamos uma expressão contendo dois elementos reduzidos de matriz  $a$  e  $b$ . Koster [17] apresenta o Teorema de Wigner-Eckart para um caso geral, usando Teoria de Grupos, e Koster e Statz [18] aplicam-no especificamente para tratar a interação Zeeman em simetria cúbica. Grant e Strandberg [19] aplicam-no à derivação de Hamiltonianos de Spin, porém usando diretamente Álgebra Tensorial.

Para o caso específico de um quadrupeto  $\Gamma_8$ , em simetria cúbica, estamos interessados nos elementos de matriz das componentes de  $\mathbf{J}$ , que formam uma representação  $\Gamma_4$  do grupo do cubo. Na redução do produto direto  $\Gamma_8 \times \Gamma_8$  a representação  $\Gamma_4$  aparece duas vezes. Daí podermos inferir a necessidade de dois parâmetros para representar o vetor  $\mathbf{J}$  na base  $\Gamma_8$ . Antes de mais nada vamos definir tal base através dos kets  $|\tilde{m}\rangle$ , onde  $\tilde{m} = \pm\frac{3}{2}$  e  $\pm\frac{1}{2}$ , sendo que tais kets se transformam frente às rotações do grupo do cubo da mesma forma que os auto-estados  $|J, M\rangle = \left| \frac{3}{2}, \pm\frac{3}{2} \right\rangle$  e  $\left| \frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2} \right\rangle$  de um momento angular  $J = \frac{3}{2}$ . Definimos então na variedade  $\Gamma_8$  três operadores  $\tilde{S}_x$ ,  $\tilde{S}_y$  e  $\tilde{S}_z$ , componentes de um spin fictício  $\tilde{S} = \frac{3}{2}$ , impondo a condição de que eles obedeçam às regras usuais de comutação  $[\tilde{S}_x, \tilde{S}_y] = i\tilde{S}_z$ , etc.

Usando argumentos de simetria [15] é possível achar a representação de  $J_z$  em função de  $\tilde{S}_z$  e dos dois parâmetros  $a$  e  $b$  do teorema de Wigner-Eckart:

$$J_z = a\tilde{S}_z + b\tilde{S}_z^3,$$

onde

$$\begin{aligned} a &= -\frac{P}{12} + \frac{9Q}{4} \\ b &= \frac{P}{3} - Q, \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}
P &= \left\langle \frac{3}{2} \left| J_z \right| \frac{3}{2} \right\rangle = - \left\langle -\frac{3}{2} \left| J_z \right| -\frac{3}{2} \right\rangle, \\
Q &= \left\langle \frac{1}{2} \left| J_z \right| \frac{1}{2} \right\rangle = - \left\langle -\frac{1}{2} \left| J_z \right| -\frac{1}{2} \right\rangle.
\end{aligned} \tag{1.9}$$

E a simetria cúbica impõe que as componentes  $x$  e  $y$  de  $\mathbf{J}$  tenham a mesma forma:

$$\begin{aligned}
J_x &= a\tilde{S}_x + b\tilde{S}_x^3, \\
J_y &= a\tilde{S}_y + b\tilde{S}_y^3.
\end{aligned}$$

A partir dessas expressões é possível escrever as interações Zeeman e hiperfina como:

$$\begin{aligned}
ag_J\mu_B\tilde{\mathbf{S}}\cdot\mathbf{H} + a\mathcal{A}\tilde{\mathbf{S}}\cdot\mathbf{I} + bg_J\mu_B \left[ S_x^3 H_x + S_y^3 H_y + S_z^3 H_z \right] \\
+ b\mathcal{A} \left[ S_x^3 I_x + S_y^3 I_y + S_z^3 I_z \right],
\end{aligned} \tag{1.10}$$

onde  $\mathcal{A}$  é a constante hiperfina e  $I_i$  ( $i = x, y$  e  $z$ ) são as componentes cartesianas do momento angular total do núcleo.

Considerando o primeiro termo da equação 3.5 como dominante e tratando os termos restantes por teoria de perturbação à primeira ordem, obtemos os seguintes níveis de energia:

$$\begin{aligned}
E_{\tilde{M},m} &= ag_J\mu_B H\tilde{M} + a\mathcal{A}\tilde{M}m + b \left( g_J\mu_B H + \mathcal{A}\tilde{M} \right) \\
&\times \tilde{M}^3 \left[ 1 - 5(n_1^2 n_2^2 + n_2^2 n_3^2 + n_1^2 n_3^2) \right],
\end{aligned} \tag{1.11}$$

onde  $(n_1, n_2$  e  $n_3)$  são os cossenos diretores de  $\mathbf{H}$  com relação aos eixos do cristal e  $-I \leq m \leq I$ .

Para isótopos com spin nuclear nulo é possível uma diagonalização exata da equação 3.5. Os níveis de energia são dados por:

$$E = g_J\mu_B H y,$$

onde os valores de  $y$  são dados pelas raízes da equação biquadrada:

$$y^4 - (P^2 + Q^2)y^2 + P^2Q^2 + \frac{3}{16}(P - 3Q)(3P - Q)(P + Q)^2 \\ \times (n_1^2n_2^2 + n_2^2n_3^2 + n_1^2n_3^2).$$

Vemos que os níveis de energia variam linearmente com o campo magnético, porém, ao contrário de um íon livre com  $S = \frac{3}{2}$ , eles não são equidistantes entre si e dependem da orientação do campo magnético com relação aos eixos do cristal.

É interessante notar que os parâmetros  $P$  e  $Q$  dependem unicamente de  $x$ . Isso é fácil de ver pois os estados  $|\tilde{M}\rangle$  surgem da diagonalização da equação 1.7 numa base  $|J, M\rangle$ , ou seja, podem ser escritos como:

$$|\tilde{M}\rangle = \sum_M C_M(x) |J, M\rangle$$

onde, como vimos, os coeficientes  $C_M(x)$  dependem exclusivamente de  $x$ . Logo, através da equação 1.9 é possível obter  $P$  e  $Q$  a partir de  $x$ , e vice-versa.

## 1.4 Obtenção dos Parâmetros de Campo Cristalino.

A obtenção de parâmetros de Campo Cristalino, mesmo para simetria cúbica, para sistemas não isolantes, está sujeita a uma série de controvérsias. Por exemplo, Loewenhaupt et. al. [21] apresentam uma tabela com 12 conjuntos diferentes de valores de  $x$  e  $W$  para o sistema  $\text{Er}_c\text{Y}_{1-c}\text{Al}_2$ , onde  $c$  varia de 0.05 a 100%. As técnicas experimentais listadas incluem medidas de magnetização, espalhamento inelástico de neutrons e RPE.

Com o advento dos supercondutores de alta  $T_c$ , sistemas contendo Terras-Raras em sítios de baixa simetria passaram a ser intensamente estudados, buscando-se entre outras coisas a obtenção dos parâmetros de campo cristalino. O número elevado de parâmetros necessários para descrever sítios de baixa simetria [22] requeria que também a posição de um grande número de níveis de energia, oriundos do campo cristalino, fosse determinada. Na maioria dos casos medidas óticas, quando possíveis, não tinham a precisão necessária. Foi o grande progresso na técnica de espalhamento de neutrons na década de oitenta que abriu novas perspectivas para tratar o problema. A técnica se adaptou muito bem à análise dos materiais mais importantes e, com o aumento da resolução dos instrumentos, foi possível a obtenção da posição dos níveis de energia em número suficiente para se proceder às fitagens.

No entanto persistia ainda um problema: comprovar a unicidade e confiabilidade do conjunto de valores obtidos para os parâmetros. Passou a ser consensual a idéia de que, devido à alta dimensão do espaço de parâmetros, o resultado de um ajuste de mínimos quadrados seria totalmente dependente do valor inicial dado aos parâmetros. No entanto, o pouco conhecimento que se tinha sobre os sistemas estudados dificultava a aplicação dos modelos de campo cristalino a estimativa dos parâmetros.

Devido a esse problema, os estudos restringiram-se, inicialmente, a sistemas cujos sítios magnéticos se aproximavam de uma simetria mais alta [23]. Podia-se portanto estabelecer uma hierarquia nos valores dos parâmetros e considerações adicionais sobre a simetria específica do sítio magnético permitiam estabelecer um sistema de equações envolvendo os parâmetros. Tal análise permitia uma diminuição considerável no número de parâmetros independentes. Procedia-se então a várias fitagens com esse conjunto reduzido de parâmetros. De todos os resultados obtidos era escolhido aquele que forne-

cesse intensidades de transição consistentes com os dados experimentais. Calculava-se, através do sistema de equações acima mencionado, os valores do conjunto completo de parâmetros, que eram usados como chute inicial para uma fitagem onde todos os parâmetros eram livres para variar independentemente.

De qualquer maneira, por mais engenhoso que seja esse método, um conjunto de parâmetros só é tido como confiável quando explica consistentemente todos os dados disponíveis (RPF, espalhamento de neutrons, suscetibilidade e magnetização, calor específico, efeito Mössbauer, etc.; de preferência em monocristais) para toda uma série isoestrutural de compostos.



# Bibliografia

- [1] U. Döbler, K. Baberschke e S. E. Barnes, *Phys. Rev. B* **27**, 6593 (1983).
- [2] A. Abragam e B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Cap. 15 (Dover, Nova Iorque, 1970).
- [3] J. L. Prather, *National Bureau of Standards Monograph* 19 (1961).
- [4] K. W. H. Stevens, *Proc. Phys. Soc. A* **65**, 209 (1952).
- [5] R. J. Elliot e K. W. H. Stevens, *proc. Roy. Soc. A* **219**, 387 (1953), *ibidem A* **218**, 553 (1953).
- [6] B. R. Judd, *Proc. Roy. Soc. A* **227**, 552 (1955).
- [7] K. D. Bowers e J. Owen, *Repts. Progs. in Phys.* **18**, 304 (1955).
- [8] M. T. Hutchings, *Solid State Phys.* **16**, 227 (1954).
- [9] C. Rudowicz, *J. Phys. C* **18**, 1415 (1985).
- [10] K. R. Lca, M. J. M. Leask e W. P. Wolf, *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 1381 (1962).
- [11] A. J. Freeman e R. E. Watson, *Phys. Rev.* **127**, 2058 (1962); F. G. Wakim, M. Synek, P. Grossgüt e A. DaMommio, *Phys. Rev. A* **5**, 1121 (1972).

- [12] Referência 2, pag. 610.
- [13] B. G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare-Earths* (John Wiley & Sons, New York, 1965).
- [14] C. W. Nielson e G. F. Koster, *Spectroscopic Coefficients for p*, (M. I. T. Press, Camb., 1964).
- [15] A. J. Kassman, *J. Chem. Phys.*, **53**, 4118 (1970).
- [16] E. P. Wigner, *Group Theory* (Academic Press, New York, 1959).
- [17] G. F. Koster, *Phys. Rev.* **109**, 227 (1958).
- [18] G. F. Koster and H. Statz, *Phys. Rev.* **113**, 445 (1959).
- [19] W. J. C. Grant and M. W. P. Strandberg, *J. Phys. Chem. of Solids* **25**, 653 (1963).
- [20] Y. Ayant, É. Bclorizky and J. Rosset, *J. Phys. Radium, Paris* **23**, 201 (1962).
- [21] M. Loewenhaupt, B. Frick, U. Walter, E. Holland-Moritz and S. Horn, *J. Magn. Mat.* **31-34**, 187 (1983).
- [22] M. Loewenhaupt, *Physica B* **163**, 479 (1990).
- [23] A. Furrer, P. Brüesch and P. Unternährer, *Phys. Rev. B* **38**, 4616 (1988).

# Capítulo 2

## Interação Spin Rede em Sítios de Baixa Simetria. $\text{Mn}^{2+}$ : $\text{CaCO}_3$ .

### 2.1 Introdução

Medidas de deslocamento de linha de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) em função da pressão aplicada a um cristal dão informação sobre os coeficientes de acoplamento spin-rede (daqui por diante chamados coeficientes spin-rede). Partindo destes coeficientes é possível prever os tempos de relaxação de sistemas de íons paramagnéticos em cristais. Como mostrou Van Vleck [1][2] a relaxação de tais sistemas se efetua principalmente através da modulação do campo cristalino no sítio da impureza magnética, modulação esta provocada pelas vibrações da rede. Além disso o conhecimento dos coeficientes spin-rede permite entender melhor a interação do íon magnético com a rede cristalina.

Neste capítulo vamos apresentar a interpretação dos resultados experimentais de RPE em amostras de  $\text{CaCO}_3$  (grupo espacial  $R\bar{3}m$ ), com impurezas naturais de Mn, submetidas a “pressões uniaxiais” aplicadas a 3 direções diferentes com relação aos eixos cristalinos. Com tais medidas foi possível obter o valor de seis coeficientes spin-rede de segunda ordem e duas condições relacionando os outros quatro. Na seção 2.2 deste capítulo descrevemos brevemente a amostra e o método de medida. Na seção 2.3 desenvolvemos a teoria necessária à interpretação dos resultados, que são apresentados na seção 2.4. A seção 2.5 discute os resultados obtidos e na seção 2.6 apresentamos as conclusões.

Devemos salientar que o estudo de cristais de baixa simetria tem sua importância baseada na enorme quantidade de novos materiais (por exemplo, supercondutores de alta temperatura crítica) que apresentam simetrias menores do que cúbica. Cristais de baixa simetria também apresentam maior número de coeficientes spin-rede do que cristais cúbicos. Isso, de um ponto de vista acadêmico, é importante por fornecer mais informações sobre a interação spin-rede, proporcionando mais condições de testar a teoria.

## 2.2 $\text{CaCO}_3 : \text{Mn}^{2+}$ e o Método da pressão-uniaxial.

Na figura 2.1 vemos uma célula unitária de  $\text{CaCO}_3$ . Os dois sítios de  $\text{Ca}^{2+}$  (P e Q) são inequivalentes, diferindo na disposição dos carbonatos (A e B) ao seu redor, como é possível ver no detalhe dos prismas hexagonais. Na figura 2.2 vemos que um carbonato tipo A é obtido de um carbonato tipo B pela inversão dos oxigênios com respeito ao

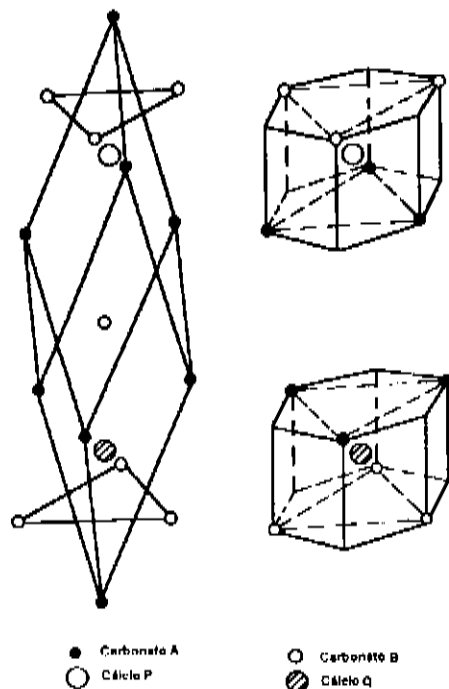


Figura 2.1: Célula unitária da calcita. No detalhe temos os sítios não equivalentes de cálcio.

carbono central. Não é difícil ver pela figura 2.1 que um  $\text{Ca}^{2+}$  tipo P se transforma em Q quando fazemos uma rotação de  $\pi$  ao redor do eixo  $y_c$  (operação  $C'_2$  do grupo  $D_{3d}$ ). Os íons magnéticos  $\text{Mn}^{2+}$  substituem os  $\text{Ca}^{2+}$  P e Q com igual probabilidade [3]. O grupo pontual de simetria dos  $\text{Mn}^{2+}$  é  $S_6$ , sendo importante lembrar que o sistema  $x_c y_c z_c$  da figura 2.1 tem o eixo  $y_c$  ao longo do eixo de simetria  $C'_2$ .

É importante observar também que  $x_c y_c z_c$  será o sistema de coordenadas para escrevermos os hamiltonianos e para a realização dos experimentos. Os experimentos

consistem em observar os deslocamentos de cinco linhas de estrutura-fina que correspondem a um grupo de hiperfinas do espectro de RPE do  $Mn^{2+}$  quando o cristal está submetido a diferentes valores de pressão-uniaxial. Como a dependência destes deslocamentos  $\Delta H$  com a pressão  $P$  é linear, para cada direção do campo é possível obter  $\Delta H/P$ . Devido a uma imposição da montagem experimental, as pressões só podem ser aplicadas ao longo de um eixo perpendicular ao plano de rotação do campo magnético. Só foi possível aplicar pressões em 3 direções diferentes do cristal, a saber: ao longo do eixo  $c$  (eixo  $z_c$  da figura 2.1), ao longo de um eixo perpendicular a um plano de clivagem e ao longo de uma aresta de clivagem. A aplicação de pressões ao longo de qualquer outra direção ocasionava a quebra da amostra para valores de pressão em torno de  $5 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ , mesmo quando era aplicada numa direção muito próxima de uma das três direções descritas acima.

Para a maioria das orientações do campo magnético as linhas de RPE para a mesma transição, mas provenientes de sítios inequivalentes, estão parcialmente superpostas. Nesses casos a separação das linhas foi feita através de um programa de fitagem que usava a combinação linear de duas derivadas de Gaussianas e que tinha como parâmetros de ajuste a separação e a largura das Gaussianas. Através deste método foi possível obter valores bastante confiáveis para a posição e a largura de ambas as linhas. Observou-se, até o máximo valor de pressão aplicado ( $\simeq 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ ) uma dependência linear dos deslocamentos de linha com relação à pressão. Também foi observado que as transições  $-1/2 \longleftrightarrow 1/2$  não se deslocam com a pressão e que os diferentes grupos de hiperfinas se deslocam como um todo. Tais resultados atestam que as interações Zeeman e hiperfina não são afetadas pela pressão aplicada e, como veremos, que a teoria por nós desenvolvida na próxima seção, usando apenas termos de estrutura fina para a interação spin-rede, está de acordo com tais resultados.

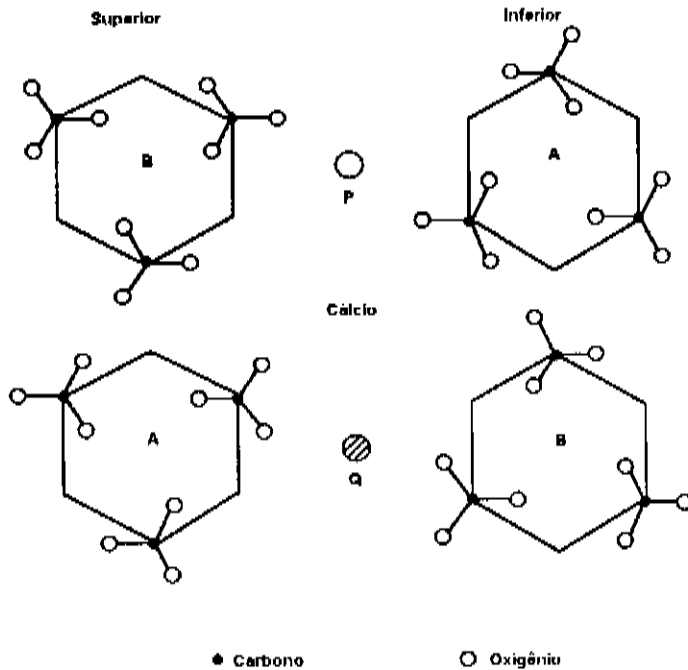


Figura 2.2: Detalhe dos carbonatos ao redor dos diferentes íons de cálcio.

### 2.3 Hamiltoniana Spin-rede para $\text{CaCO}_3:\text{Mn}^{2+}$ .

Seja  $\bar{X}$  o tensor de pressões de um cristal e  $\bar{\epsilon}$  o tensor de deformações. Os dois estão relacionados pelo tensor  $\bar{S}$  de quarta ordem, chamado de coeficiente de rigidez:

$$\epsilon_{ij} = \sum_{k,l} S_{ijkl} X_{kl}. \tag{2.1}$$

As deformações alteram o campo cristalino no sítio da impureza magnética e o efeito sobre os níveis de energia pode ser obtido pela introdução do Hamiltoniano

spin-rede, dado como função da pressão:

$$\mathcal{H}_{SR} = \sum_{n,i,\alpha,\xi,\xi'} G_i^{(n,\xi,\xi')} X_{i,\alpha}^\xi \left[ \mathcal{O}_{i,\alpha}^{(n,\xi')}(\mathbf{S}) \right]^* \quad (2.2)$$

ou das deformações:

$$\mathcal{H}_{SR} = \sum_{n,i,\alpha,\xi,\xi'} G_i^{(n,\xi,\xi')} \epsilon_{i,\alpha}^\xi \left[ \mathcal{O}_{i,\alpha}^{(n,\xi')}(\mathbf{S}) \right]^* . \quad (2.3)$$

Se a pressão aplicada modifica muito pouco a posição dos vizinhos do íon magnético (como é o nosso caso) as equações acima são perfeitamente apropriadas, podendo-se desprezar termos quadráticos nas pressões e nas deformações.  $G_i^{(n,\xi,\xi')}$  e  $G_i^{(n,\xi,\xi')}$  são coeficientes spin-rede de n-ésima ordem relacionados à pressão e à deformação, respectivamente.  $\epsilon_{i,\alpha}^\xi$ ,  $X_{i,\alpha}^\xi$  e  $\mathcal{O}_{i,\alpha}^{(n,\xi')}$  são combinações lineares de componentes de deformação, pressão e operadores de spin de n-ésima ordem, que se transformam como base das representações irredutíveis do grupo pontual em questão. Os índices  $\xi$  e  $\xi'$  servem para diferenciar combinações lineares diferentes para a mesma base.

O grupo  $S_6$  é abeliano e contém 3 representações irredutíveis unidimensionais, denotadas por A (completamente simétrica),  $C_1$  e  $C_2$  (complexo conjugadas). Neste grupo os tensores  $\bar{X}$  e  $\bar{\epsilon}$  se transformam como  $2A + 2C_1 + 2C_2$  e as combinações lineares adequadas de componentes de pressão e de deformação são dadas por:

$$\begin{aligned} X_A^{(1)} &= X_1 + X_2 + X_3 \\ X_A^{(2)} &= \frac{1}{2}(2X_3 - X_1 - X_2) \\ X_{C_1}^{(1)} &= \sqrt{\frac{3}{8}}(X_1 - X_2 + 2iX_6) \\ X_{C_1}^{(2)} &= \sqrt{\frac{3}{2}}(X_5 - iX_4) \\ X_{C_2}^{(1)} &= \sqrt{\frac{3}{8}}(X_1 - X_2 - 2iX_6) \\ X_{C_2}^{(2)} &= \sqrt{\frac{3}{2}}(X_5 + iX_4) \end{aligned} \quad (2.4)$$



e:

$$\begin{aligned}
\epsilon_A^{(1)} &= \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 \\
\epsilon_A^{(2)} &= \frac{1}{2}(2\epsilon_3 - \epsilon_1 - \epsilon_2) \\
\epsilon_{C_1}^{(1)} &= \sqrt{\frac{3}{8}}(\epsilon_1 - \epsilon_2 + i\epsilon_6) \\
\epsilon_{C_1}^{(2)} &= \sqrt{\frac{3}{2}}(\epsilon_5 - i\epsilon_4) \\
\epsilon_{C_2}^{(1)} &= \sqrt{\frac{3}{8}}(\epsilon_1 - \epsilon_2 - i\epsilon_6) \\
\epsilon_{C_2}^{(2)} &= \sqrt{\frac{3}{2}}(\epsilon_5 + i\epsilon_4).
\end{aligned} \tag{2.5}$$

sendo que a contração de  $\epsilon_{ij}$  e  $X_{ij}$  para  $c_k$  e  $X_k$  e as diferenças entre  $c_{C_1}^{(1)}$  e  $X_{C_1}^{(1)}$  e entre  $c_{C_2}^{(1)}$  e  $X_{C_2}^{(1)}$  podem ser facilmente verificadas no livro de Nye[4].

Já os operadores de spin de segunda ordem transformam como  $\Lambda + 2C_1 + 2C_2$  e as combinações lineares adequadas são dadas por:

$$\begin{aligned}
O_A^{(2,1)}(\mathbf{S}) &= \alpha \mathcal{Y}_2^0(\mathbf{S}) = C_2^0(\mathbf{S}) \\
O_{C_1}^{(2,1)}(\mathbf{S}) &= \alpha \mathcal{Y}_2^2(\mathbf{S}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(C_2^2(\mathbf{S}) + iS_2^2(\mathbf{S})) \\
O_{C_1}^{(2,2)}(\mathbf{S}) &= \alpha \mathcal{Y}_2^{-1}(\mathbf{S}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(C_2^1(\mathbf{S}) - iS_2^1(\mathbf{S})) \\
O_{C_2}^{(2,1)}(\mathbf{S}) &= \alpha \mathcal{Y}_2^{-2}(\mathbf{S}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(C_2^2(\mathbf{S}) - iS_2^2(\mathbf{S})) \\
O_{C_2}^{(2,2)}(\mathbf{S}) &= \alpha \mathcal{Y}_2^1(\mathbf{S}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(C_2^1(\mathbf{S}) + iS_2^1(\mathbf{S}))
\end{aligned} \tag{2.6}$$

onde  $\alpha = \sqrt{4\pi/(2l+1)}$ .

Do fato de  $C_1$  e  $C_2$  serem representações irredutíveis complexo-conjugadas e devido a  $\mathcal{H}_{SH}$  ser real, obtemos que:

$$C_{C_1}^{(2,\xi,\xi')} = [C_{C_2}^{(2,\xi,\xi')}]^*$$

e podemos então definir os coeficientes spin-rodó reais  $C_{E_1}^{(2,\xi,\xi')}$  e  $C_{E_2}^{(2,\xi,\xi')}$  pelas equações:

$$\begin{aligned}
C_{C_1}^{(2,\xi,\xi')} &= C_{E_1}^{(2,\xi,\xi')} - iC_{E_2}^{(2,\xi,\xi')}, \\
C_{C_2}^{(2,\xi,\xi')} &= C_{E_1}^{(2,\xi,\xi')} + iC_{E_2}^{(2,\xi,\xi')},
\end{aligned}$$

usando essas definições na equação 2.2, junto com as equações 2.4, 2.5 e 2.6 obtemos:

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{SR} = & C_A^{(2,1,1)} C_2^0 (X_1 + X_2 + X_3) + \frac{1}{2} C_A^{(2,2,1)} C_2^0 (2X_3 - X_1 - X_2) \\
& + \sqrt{3} \left\{ C_{E_1}^{(2,1,1)} \left[ C_2^{2\frac{1}{2}} (X_1 - X_2) + S_2^2 X_6 \right] + C_{E_2}^{(2,1,1)} \left[ C_2^2 X_6 - S_2^{2\frac{1}{2}} (X_1 - X_2) \right] \right\} \\
& + C_{E_1}^{(2,2,1)} \left[ C_2^2 X_5 - S_2^2 X_4 \right] + C_{E_2}^{(2,2,1)} \left[ -C_2^2 X_4 - S_2^2 X_5 \right] \\
& + C_{E_1}^{(2,1,2)} \left[ C_2^{1\frac{1}{2}} (X_1 - X_2) - S_2^1 X_6 \right] + C_{E_2}^{(2,1,2)} \left[ C_2^1 X_6 + S_2^{1\frac{1}{2}} (X_1 - X_2) \right] \\
& + C_{E_1}^{(2,2,2)} \left[ C_2^1 X_5 + S_2^1 X_4 \right] + C_{E_2}^{(2,2,2)} \left[ -C_2^1 X_4 + S_2^1 X_5 \right] \\
& + \text{termos de quarta - ordem.}
\end{aligned} \tag{2.7}$$

A equação 5.2 dá a perturbação, devido à pressão, nos níveis de energia do  $\text{Mn}^{2+}$  localizado em um dos sítios inequivalentes de  $\text{Ca}^{2+}$ . Para se obter a hamiltoniana relativa ao outro sítio basta aplicar a operação  $C'_2$  à equação 5.2. A Hamiltoniana obtida terá o sinal trocado, com relação à equação 5.2, de todos os termos contendo  $C_{E_2}^{(2,\xi,\xi')}$ . Ou seja, se a simetria dos sítios de  $\text{Mn}^{2+}$  fosse  $D_{3d}$  (logo  $C'_2$  não modificaria a equação 5.2) os coeficientes  $C_{E_2}^{(2,\xi,\xi')}$  seriam nulos. Como foi visto na Seção 2.2, os sítios inequivalentes diferem apenas na disposição dos oxigênios dos carbonatos, sugerindo portanto que os coeficientes  $C_{E_2}^{(2,\xi,\xi')}$  devam ser menores que os coeficientes restantes. Na equação 5.2 apenas indicamos a presença de termos de quarta-ordem pois a precisão das medidas feitas não nos possibilita achar os coeficientes spin-rede de quarta-ordem.

Devido ao estado fundamental do  $\text{Mn}^{2+}$  ter momento orbital nulo ( ${}^6S_{5/2}$ ), o principal termo da Hamiltoniana que determina os níveis de energia do  $\text{Mn}^{2+}$  será o termo Zeeman. O campo cristalino e  $\mathcal{H}_{SR}$  entram como perturbações. Se usarmos um sistema de coordenadas cujo eixo  $z$  é paralelo ao campo magnético, os estados que diagonalizam  $S_z$  podem ser considerados auto-estados do termo Zeeman, sendo portanto uma boa base para realizarmos o cálculo perturbativo com  $\mathcal{H}_{SR}$ . Porém, como a equação 5.2 está escrita com relação ao sistema de eixos do cristal, devemos efetuar as rotações

necessárias sobre os operadores de spin. Se, além disso, fizermos um cálculo perturbativo à primeira ordem, obtemos que a parte diagonal de  $\mathcal{H}_{SR}$  é dada por:

$$\mathcal{H}_{SR}^D = C_2^0(\mathbf{S}) f_2 \left( C_{\Gamma_i}^{(2,\xi,\xi')}, \bar{X}, \theta, \phi \right) + C_4^0(\mathbf{S}) f_4 \left( C_{\Gamma_i}^{(4,\xi,\xi')}, \bar{X}, \theta, \phi \right) \quad (2.8)$$

onde  $\theta$  e  $\phi$  são as coordenadas esféricas do campo magnético com relação ao sistema de eixos  $x_c y_c z_c$ . Pelo motivo explicado acima daremos apenas a expressão para  $f_2$ :

$$\begin{aligned} f_2 = & \left[ C_A^{(2,1,1)} (X_1 + X_2 + X_3) + \frac{1}{2} C_A^{(2,2,1)} (2X_3 - X_1 - X_2) \right] \frac{1}{4} (1 + 3 \cos 2\theta) \\ & + \left[ C_{E_2}^{(2,1,1)} X_6 + \frac{1}{2} C_{E_1}^{(2,1,1)} (X_1 - X_2) + C_{E_1}^{(2,2,1)} X_5 - C_{E_2}^{(2,2,1)} X_4 \right] \frac{3}{4} \cos 2\phi (1 - \cos 2\theta) \\ & + \left[ -\frac{1}{2} C_{E_2}^{(2,1,1)} (X_1 - X_2) + C_{E_1}^{(2,1,1)} X_6 - C_{E_1}^{(2,2,1)} X_4 - C_{E_2}^{(2,2,1)} X_5 \right] \frac{3}{4} \sin 2\phi (1 - \cos 2\theta) \\ & + \left[ \frac{1}{2} C_{E_2}^{(2,1,2)} (X_1 - X_2) - C_{E_1}^{(2,1,2)} X_6 + C_{E_1}^{(2,2,2)} X_4 + C_{E_2}^{(2,2,2)} X_5 \right] \frac{3}{2} \sin \phi \sin 2\theta \\ & + \left[ C_{E_2}^{(2,1,2)} X_6 + \frac{1}{2} C_{E_1}^{(2,1,2)} (X_1 - X_2) + C_{E_1}^{(2,2,2)} X_5 - C_{E_2}^{(2,2,2)} X_4 \right] \frac{3}{2} \cos \phi \sin 2\theta. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Para obter o deslocamento das linhas de RPE devido à pressão aplicada devemos calcular como  $\mathcal{H}_{SR}^D$  modifica a separação de níveis adjacentes, ou seja, níveis com  $\Delta M = 1$ , onde  $M$  varia de  $+\frac{5}{2}$  a  $-\frac{5}{2}$ . Calculando os elementos de matriz necessários dos operadores de spin, obtemos:

$$\begin{aligned} \Delta E_{M \leftrightarrow M-1} = & \frac{3}{2} (2M - 1) f_2 \left( C_{\Gamma_i}^{(2,\xi,\xi')}, \bar{X}, \theta, \phi \right) + \frac{1}{8} \left( 140M^3 - 210M^2 - 335M + \frac{405}{2} \right) \\ & \times f_4 \left( C_{\Gamma_i}^{(4,\xi,\xi')}, \bar{X}, \theta, \phi \right) \end{aligned} \quad (2.10)$$

Tendo em mente que a equação 2.10 *não* fornece a separação entre dois níveis com números quânticos  $M$  e  $M - 1$ , mas sim a *variação* na separação entre tais níveis, é fácil verificar que o deslocamento das linhas de RPE induzidos pela pressão é dado por:

$$\Delta H_{M \leftrightarrow M-1} = -\frac{1}{g\beta} \Delta E_{M \leftrightarrow M-1} \quad (2.11)$$

De posse do formalismo desenvolvido acima vamos obter na próxima seção os

coeficientes spin-rede de segunda ordem.

## 2.4 Resultados experimentais.

Detalhes do procedimento experimental estão descritos nas referências [5] e [18]. É importante ter em mente que, devido ao fato de estarmos trabalhando com um íon cujo estado fundamental é do tipo  $S$  ( $L = 0$ ), podemos desacoplar as coordenadas espaciais das coordenadas de spin, ou seja, podemos usar o sistema de eixos  $x_c y_c z_c$  (do cristal) para escrever as componentes do tensor  $\tilde{X}$  e o sistema de eixos com  $z$  ao longo do campo magnético para escrever os operadores de spin, como fizemos para obter as equações da seção anterior.

Vamos agora escrever a equação 2.11 para as tres direções diferentes em que foi aplicada a pressão.

### 2.4.1 Pressão $P$ ao longo do eixo $c$ do cristal.

Nesse caso [4], temos  $X_3 = -P$  e  $X_1 = X_2 = X_4 = X_5 = X_6 = 0$ , sendo que o sinal negativo indica compressão. Substituindo tais componentes de pressão em 2.9 obtemos:

$$\frac{\Delta H_M \leftrightarrow M-1}{P} = \frac{3}{4g\beta} (2M-1) (C_A^{(2,1,1)} + C_A^{(2,2,1)}) + \frac{1}{8} \left[ 140M^3 - 210M^2 - 335M + \frac{405}{2} \right] \frac{\gamma}{g\beta} \quad (2.12)$$

onde  $\gamma$  é uma combinação linear de coeficientes spin-rede de quarta-ordem. Vemos que para este caso os deslocamentos das linhas são isotrópicos.

## 2.4.2 Pressão P normal ao plano de clivagem.

Na figura 2.3(a) vemos a posição de um plano de clivagem em relação ao sistema de eixos do cristal. As coordenadas esféricas da normal ao plano ( $\theta = \alpha = 63.8^\circ$  e  $\phi = 0$ ) são obtidas em Wyckoff [7]. Para obter as componentes de  $\vec{X}$  com relação ao sistema de eixos do cristal escolhemos inicialmente um sistema de eixos com  $z$  ao longo da normal, pois para tal sistema  $X_3 = -P$  e  $X_i = 0$  (para  $i = 1, 2, 4, 5$  e  $6$ ) e fazemos as rotações necessárias para transformá-lo no sistema  $x_c y_c z_c$ . Dessa forma obtemos:

$$\begin{aligned} X_1 &= -\sin^2 \alpha P \\ X_3 &= -\cos^2 \alpha P \\ X_5 &= -\sin \alpha \cos \alpha P \end{aligned} \quad (2.13)$$

sendo nulas todas as outras componentes.

Como o campo  $\mathbf{H}$  está restrito a se deslocar ao longo do plano de clivagem, podemos usar coordenadas polares neste plano para situar o campo magnético. Chamamos de  $\xi$  o ângulo polar e tomamos como origem a intersecção de  $x_c z_c$  com o plano de clivagem (veja figura 2.3(a)). É fácil verificar que  $\sin \xi = \sin \theta \sin \phi$  e  $\cos \xi = -\cos \theta / \sin \alpha$ , onde  $\theta$  e  $\phi$  definem a posição do campo magnético com relação ao sistema  $x_c y_c z_c$ . Através dessas expressões é possível escrever os termos dependentes de  $\theta$  e  $\phi$ , da equação 2.9, em função de  $\xi$ . Se usamos 2.13 e reagrupamos os termos:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta H_{M \leftarrow M-1}}{P} &= \frac{3(2M-1)}{2g\beta} [A_\xi + B_\xi \cos 2\xi \pm C_\xi \sin 2\xi] \\ &+ \frac{1}{8g\beta} \left[ 140M^3 - 210M^2 - 335M + \frac{405}{2} \right] \\ &\times [E_\xi + F_\xi \cos 2\xi \pm G_\xi \sin 2\xi + H_\xi \cos 4\xi \pm I_\xi \sin 4\xi], \end{aligned} \quad (2.14)$$

onde

$$\begin{aligned} A_\xi &= 0.1038C_A^{(2,1,1)} - 0.0236C_A^{(2,2,1)} - 0.2431C_{E_1}^{(2,1,1)} \\ &- 0.2392C_{E_1}^{(2,2,1)} - 0.2392C_{E_1}^{(2,1,2)} - 0.2354C_{E_1}^{(2,2,2)}, \end{aligned} \quad (2.15)$$

$$\begin{aligned} B_\xi &= 0.6038C_A^{(2,1,1)} - 0.1253C_A^{(2,2,1)} + 0.3608C_{E_1}^{(2,1,1)} \\ &+ 0.3550C_{E_1}^{(2,2,1)} - 0.2392C_{E_1}^{(2,1,2)} - 0.2354C_{E_1}^{(2,2,2)}, \end{aligned} \quad (2.16)$$

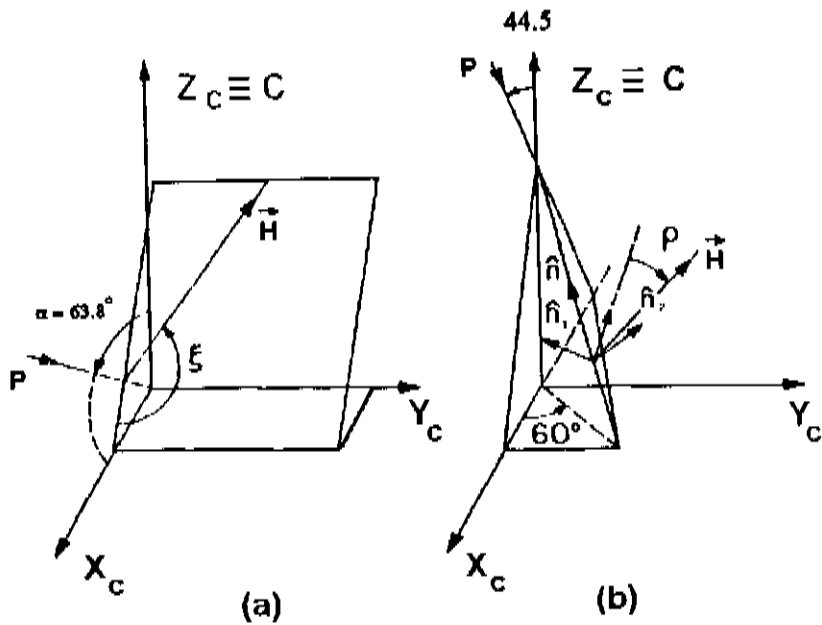


Figura 2.3: Orientação relativa do campo magnético com respeito aos eixos cristalinos: (a) quando o campo magnético percorre um plano de clivagem; (b) quando o campo percorre o plano perpendicular a uma aresta de clivagem.

$$C_{\xi} = -0.2666C_{E_2}^{(2,1,1)} - 0.2623C_{E_2}^{(2,2,1)} - 0.5418C_{E_2}^{(2,1,2)} - 0.5331C_{E_2}^{(2,2,2)}. \quad (2.17)$$

Os sinais  $\pm$  em 2.14 diferenciam os sítios inequivalentes, sendo que o sinal positivo refere-se ao sítio por nós chamado de 1 e o negativo ao sítio 2 (veja figuras 2.5 a 2.8).

### 2.4.3 Pressão $P$ paralela a uma aresta de clivagem.

Não é difícil ver pela figura 2.3(a) que a normal ao plano de clivagem é dada por  $\hat{n}_1 = (\sin \alpha, 0, \cos \alpha)$ . Como dois planos de clivagem adjacentes estão relacionados por uma rotação de  $2\pi/3$  ao longo de  $z_c$ , temos que a normal ao segundo plano (figura 2.3(b)) é dada por  $\hat{n}_2 = \left(-\frac{1}{2} \sin \alpha, \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \alpha, \cos \alpha\right)$ . A aresta formada pela intersecção desses dois planos terá sua direcção dada por:

$$\hat{n} = \frac{\hat{n}_1 \times \hat{n}_2}{|\hat{n}_1 \times \hat{n}_2|}.$$

Acha-se então  $\theta_0 = 44.5^\circ$  e  $\phi_0 = 240^\circ$  para a direcção de  $\hat{n}$  com relação a  $x_c y_c z_c$ . Fazendo-se então o mesmo tipo de cálculo que fizemos na secção anterior obtém-se para as componentes do tensor  $\bar{X}$ :

$$\begin{aligned} X_1 &= -\sin^2 \theta_0 \cos^2 \phi_0 P, & X_6 &= -\sin^2 \theta_0 \sin \phi_0 \cos \phi_0 P, \\ X_2 &= -\sin^2 \theta_0 \sin^2 \phi_0 P, & X_5 &= -\sin \theta_0 \cos \theta_0 \cos \phi_0 P, \\ X_3 &= -\cos^2 \theta_0 P, & X_4 &= -\sin \theta_0 \cos \theta_0 \sin \phi_0 P. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Da mesma forma que na secção anterior usamos, para situar o campo  $\mathbf{H}$ , a coordenada polar ( $\rho$ ) do plano perpendicular à aresta; sendo que  $\rho = 0$  fica definido pela intersecção deste plano com o plano que passa por  $z_c$  e pela aresta. Sejam  $\theta$  e  $\phi$  as coordenadas da direcção de  $\mathbf{H}$  com relação ao sistema  $x_c y_c z_c$ . Temos, como antes, que relacionar  $\theta$  e  $\phi$  com  $\rho$ ; para tanto fazemos as rotações  $R_{z_c}(\phi_0 - \pi)$ , transformando  $x_c y_c z_c$  em  $xyz_c$ , e  $R_y(-\theta_0)$ , que transforma  $xyz_c$  num sistema de coordenadas com  $z$  ao longo da aresta de clivagem e  $x$  ao longo de  $\rho = 0$ . Para tal sistema  $\mathbf{H}$  é dado por  $H(\cos \rho, \sin \rho, 0)$ , que igualado ao que se obtém da aplicação das duas rotações a

$H(\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$  fornece:

$$\begin{aligned}\sin \theta \cos \phi &= -\cos \theta_0 \cos \phi_0 \cos \rho + \sin \phi_0 \sin \rho, \\ \sin \theta \sin \phi &= -\cos \theta_0 \sin \phi_0 \cos \rho - \cos \phi_0 \sin \rho, \\ \cos \theta &= \sin \theta_0 \cos \rho.\end{aligned}\quad (2.19)$$

Substituindo 2.18 e 2.19 em 2.11 obtemos o deslocamento esperado para as linhas de ressonância, em função de  $\rho$  e dos  $C_{\Gamma_i}^{(n,\xi,\xi')}$ , quando a pressão é aplicada ao longo de uma aresta de clivagem:

$$\begin{aligned}\frac{\Delta H_{M \leftrightarrow M-1}}{P} &= \frac{3(2M-1)}{2g\beta} [A_\rho + B_\rho \cos 2\rho \pm C_\rho \sin 2\rho] \\ &+ \frac{1}{8g\beta} \left[ 140M^3 - 210M^2 - 335M + \frac{405}{2} \right] \\ &\times [E_\rho + F_\rho \cos 2\rho \pm G_\rho \sin 2\rho + H_\rho \cos 4\rho \pm I_\rho \sin 4\rho],\end{aligned}\quad (2.20)$$

onde

$$\begin{aligned}A_\rho &= -0.1315C_A^{(2,1,1)} - 0.0346C_A^{(2,2,1)} - 0.0905C_{E_1}^{(2,1,1)} \\ &- 0.1842C_{E_1}^{(2,2,1)} - 0.1842C_{E_1}^{(2,1,2)} - 0.3749C_{E_1}^{(2,2,2)},\end{aligned}\quad (2.21)$$

$$\begin{aligned}B_\rho &= 0.3685C_A^{(2,1,1)} + 0.0970C_A^{(2,2,1)} + 0.2780C_{E_1}^{(2,1,1)} \\ &+ 0.5657C_{E_1}^{(2,2,1)} - 0.1842C_{E_1}^{(2,1,2)} - 0.3749C_{E_1}^{(2,2,2)},\end{aligned}\quad (2.22)$$

$$\begin{aligned}C_\rho &= -0.2628C_{E_2}^{(2,1,1)} - 0.5349C_{E_2}^{(2,2,1)} - 0.2583C_{E_2}^{(2,1,2)} \\ &- 0.5256C_{E_2}^{(2,2,2)}.\end{aligned}\quad (2.23)$$

## 2.4.4 Resultados Experimentais

Na figura 2.4 temos os resultados de  $\Delta H \times P$  para pressão aplicada ao longo de  $z_c$ . Os deslocamentos de linha são isotrópicos, e usando a equação 2.12 podemos obter:

$$C_A^{(2,1,1)} + C_A^{(2,2,1)} = (-1.43 \pm 0.06) \times 10^{-13} \text{ cm/dync} \quad (2.24)$$

sendo que o valor de  $\gamma$  está dentro do erro experimental. Temos nas figuras 2.5 e 2.6 os resultados experimentais para pressão perpendicular ao plano de clivagem e nas figuras



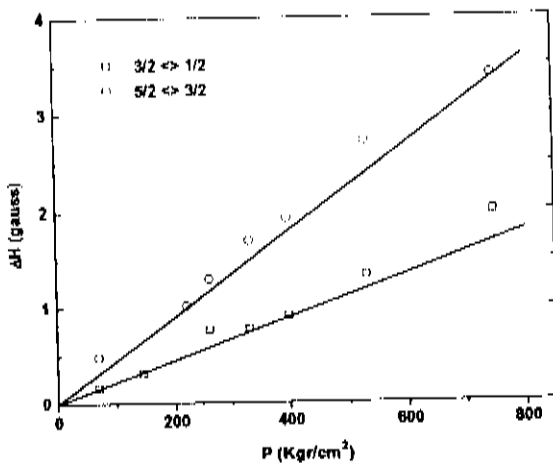


Figura 2.4: Deslocamentos de linhas de  $Mn^{2+} : CaCO_3$  para uma pressão  $P$  aplicada ao longo do eixo  $c$  do cristal. O campo magnético percorre o plano perpendicular ao eixo  $c$ .

2.7 e 2.8 para pressão ao longo de uma aresta de clivagem. Nas quatro figuras a linha sólida é o resultado de um ajuste usando as equações 2.14 e 2.20. Para o caso da pressão perpendicular ao plano de clivagem obtivemos os seguintes valores para as contribuições de segunda e quarta ordem:

$$\begin{aligned}
 A_{\xi} &= -(0.057 \pm 0.003) \times 10^{-12} \text{ cm/dyne}, \\
 B_{\xi} &= (0.174 \pm 0.005) \times 10^{-12} \text{ cm/dyne}, \\
 C_{\xi} &= -(0.188 \pm 0.010) \times 10^{-12} \text{ cm/dyne}, \\
 E_{\xi} &= (0.006 \pm 0.005) \times 10^{-12} \text{ cm/dyne}, \\
 F_{\xi} &= (0.016 \pm 0.005) \times 10^{-12} \text{ cm/dyne}, \\
 G_{\xi} &= (0.015 \pm 0.003) \times 10^{-12} \text{ cm/dyne}, \\
 H_{\xi} &= (0.017 \pm 0.003) \times 10^{-12} \text{ cm/dyne}, \\
 I_{\xi} &= (0.013 \pm 0.010) \times 10^{-12} \text{ cm/dyne}.
 \end{aligned}
 \tag{2.25}$$

Já para o caso da pressão ao longo de uma aresta de clivagem a fitagem nos

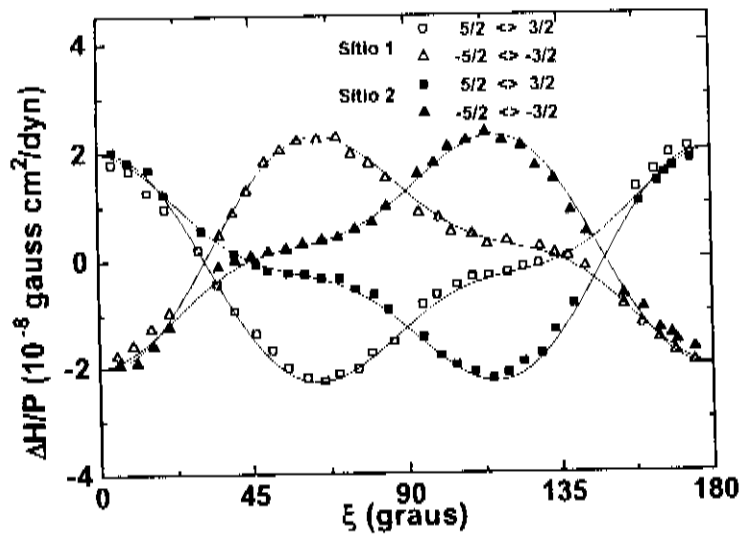


Figura 2.5: Variação angular de  $\Delta H$  para pressão perpendicular ao plano de clivagem. Transições  $|\pm 5/2, \pm 5/2\rangle \longleftrightarrow |\pm 5/2, \pm 5/2\rangle$ .

forneceu os seguintes valores:

$$\begin{aligned}
 A_\rho &= (0.37 \pm 0.05) \times 10^{-12} \text{ cm/dyne}, \\
 B_\rho &= -(0.33 \pm 0.03) \times 10^{-12} \text{ cm/dyne}, \\
 C_\rho &= (0.092 \pm 0.008) \times 10^{-12} \text{ cm/dyne}, \\
 E_\rho &= -(0.047 \pm 0.007) \times 10^{-12} \text{ cm/dyne}, \\
 F_\rho &= (0.048 \pm 0.003) \times 10^{-12} \text{ cm/dyne}, \\
 G_\rho &= (0.001 \pm 0.003) \times 10^{-12} \text{ cm/dync}, \\
 H_\rho &= (0.045 \pm 0.040) \times 10^{-12} \text{ cm/dync} \\
 I_\rho &= (0.023 \pm 0.005) \times 10^{-12} \text{ cm/dync}.
 \end{aligned} \tag{2.26}$$

Podemos notar em 2.25 e 2.26 que os parâmetros  $F'_\xi, G'_\xi, H'_\xi, E_\rho, F_\rho$  e  $I_\rho$  estão fora do erro experimental, demonstrando a influência dos termos de quarta ordem sobre a interação spin-rede.

Tomando os nossos resultados (equações 2.24 - 2.26) juntamente com os resultados de Wait [8] (deslocamentos de linha com pressão hidrostática) e substituindo em 2.15, 2.16, 2.21 e 2.22 obtivemos (Tabela 1.1) os dois  $G_A^{(2,\xi,\xi')}$ , os quatro  $G_{E_1}^{(2,\xi,\xi')}$  e duas relações envolvendo os  $G_{E_2}^{(2,\xi,\xi')}$ .

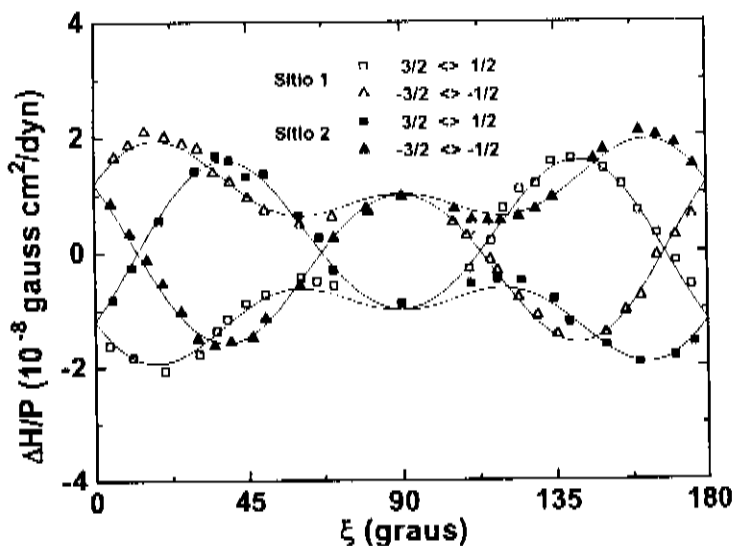


Figura 2.6: Mesmo que a figura 2.5, mostrando as transições  $|\pm 3/2, \pm 5/2\rangle \leftrightarrow |\pm 3/2, \pm 1/2\rangle$ .

Tabela 2.1: Coeficientes spin-rede de segunda ordem ( $10^{-12} \times \text{cm/dyne}$ ).

$C_A^{(2,1,1)} = -0.0011 \pm 0.0001$	$C_A^{(2,2,1)} = -0.142 \pm 0.007$
$C_{E_1}^{(2,1,1)} = 2.42 \pm 0.230$	$C_{E_1}^{(2,2,1)} = -2.09 \pm 0.22$
$C_{E_1}^{(2,1,2)} = 0.78 \pm 0.26$	$C_{E_1}^{(2,2,2)} = -0.91 \pm 0.25$
$0.266C_{E_2}^{(2,1,1)} + 0.262C_{E_2}^{(2,2,1)} + 0.542C_{E_2}^{(2,1,2)} + 0.533C_{E_2}^{(2,2,2)} = 0.188 \pm 0.008$	
$0.263C_{E_2}^{(2,1,1)} + 0.535C_{E_2}^{(2,2,1)} + 0.258C_{E_2}^{(2,1,2)} + 0.526C_{E_2}^{(2,2,2)} = -0.092 \pm 0.010$	

## 2.5 Discussão

### 2.5.1 Os coeficientes spin-rede do modo-A.

Se igualamos as equações 2.2 e 2.3 e usamos a equação 2.1 obtemos relações entre os  $G_{T_i}^{(n,\xi,\xi')}$  e os  $C_{T_i}^{(n,\xi,\xi')}$ . Usando valores tabelados para os coeficientes de rigidez, é possível

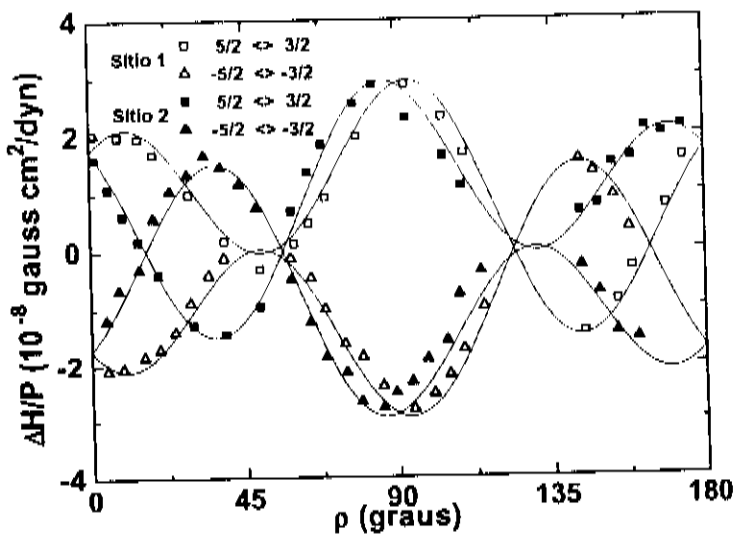


Figura 2.7: Mesmo que a figura 2.5, quando a pressão é aplicada ao longo de uma aresta de clivagem.

obter os  $G_{\Gamma_i}^{(n,\xi,\xi')}$  a partir dos  $C_{\Gamma_i}^{(n,\xi,\xi')}$ . Para o modo  $\Lambda$  obtemos:

$$\begin{aligned} G_A^{(2,2,1)} &\simeq -8 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}, \\ G_A^{(2,1,1)} &\simeq 3 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Tais valores foram teoricamente analisados por Yu e Zhao [9], que usaram resultados anteriores onde só os coeficientes de modo- $\Lambda$  haviam sido obtidos[10] (note que tais valores diferem dos valores apresentados aqui devido a usarmos normalizações diferentes para  $C_2^0$ ). Fazendo uma análise dos vários mecanismos que poderiam determinar os valores dos parâmetros spin-rede, tais como acoplamento spin-spin, covalência, spin-órbita, etc., Yu e Zhao chegaram à conclusão de que o acoplamento spin-órbita dominava todos os outros mecanismos. Os valores por eles obtidos estão de acordo com nossos resultados experimentais.

## 2.5.2 Coeficientes spin-rede do modo-E.

Vamos apresentar os resultados de dois experimentos hipotéticos que nos permitirão avaliar a importância da distorção dos carbonatos para o espectro de RPE.

Vamos inicialmente considerar que as distorções internas dos carbonatos, ou seja, o deslocamento dos oxigênios com relação ao carbono, modifiquem muito menos o espectro de RPE do que o deslocamento dos carbonatos como um todo. Isso é equivalente a considerar que a simetria vista pelos  $Mn^{2+}$  é  $D_{3d}$ , i. e., que os  $C_{E_2}^{(2,\xi,\xi')}$  são nulos. Assumindo que  $\tilde{X}$  seja dado por  $X_1 = P$  e  $X_2 = -P$  e tomando a direção de  $\mathbf{H}$  para a qual o deslocamento de linha é maior ( $\theta = \pi/2, \phi = 0$ ) obtemos:

$$\frac{\Delta H}{P} = -\frac{(2M-1)}{g\beta} [0.50 \pm 0.21] \times 10^{-11} \text{ Gauss cm}^2/\text{dyne},$$

que é muito maior do que o valor medido quando a pressão é aplicada ao longo do eixo  $c$  (equação 2.12):

$$\frac{\Delta H}{P} = -\frac{(2M-1)}{g\beta} [0.107 \pm 0.004] \times 10^{-12} \text{ Gauss cm}^2/\text{dyne}.$$

Isto se deve, obviamente, ao fato de o cristal ser mais "macio" frente a pressões aplicadas em qualquer direção que não as tres direções de nossos experimentos.

Após mostrar a consistência de nossos resultados vamos avaliar, através de outro experimento hipotético, a importância da distorção dos carbonatos comparada ao seu deslocamento rígido. Felizmente podemos obter, a partir das duas equações envolvendo os  $C_{E_2}^{(2,\xi,\xi')}$ , a seguinte relação:

$$C_{E_2}^{(2,1,2)} - C_{E_1}^{(2,2,1)} = (1.004 \pm 0.065) \times 10^{-12} \text{ cm/dyne}.$$

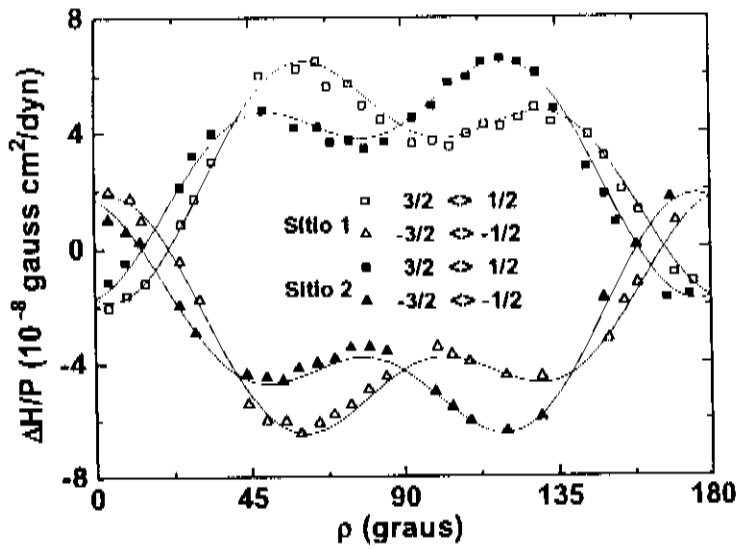


Figura 2.8: Mesmo que a figura 2.6, quando a pressão é aplicada ao longo de uma aresta de clivagem.

Podemos agora fazer um cálculo que assuma a simetria  $S_6$  para os  $Mn^{2+}$  desde que escolhamos  $\tilde{X}$  e a direção de  $\mathbf{H}$  de forma que apenas essa combinação dos  $C_{E_2}^{(2,\xi,\xi')}$  apareça em  $\mathcal{H}_{SR}$ . É fácil ver que, tomando  $X_1 = (2/3)P$ ,  $X_2 = -(2/3)P$ ,  $X_4 = -(4/3)P$  e o campo na direção ( $\theta = \pi/4$ ,  $\phi = \pi/2$ ), eliminamos todos os parâmetros desconhecidos e obtemos:

$$\frac{\Delta H}{P} = -\frac{(2M-1)}{g\beta} [2.40 \pm 0.68] \times 10^{-12} \text{ Gauss cm}^2/\text{dyne}.$$

Para fazer a comparação assumimos a simetria  $D_{3d}$  (onde todos os  $C_{E_2}^{(2,\xi,\xi')}$  são nulos) e calculamos os deslocamentos de linha para as mesmas componentes de pressão e mesma direção de  $\mathbf{H}$ . Obtemos então:

$$\frac{\Delta H}{P} = -\frac{(2M-1)}{g\beta} [0.92 \pm 0.62] \times 10^{-12} \text{ Gauss cm}^2/\text{dyne}.$$

Apesar do erro relativo muito grande deste último valor é fácil ver, por com-

paração dos dois resultados, que a distorção dos carbonatos é importante frente ao seu deslocamento rígido.

## 2.6 Conclusões.

Com o atual desenvolvimento na área de crescimento de amostras de novos materiais, cristais que apresentam sítios com baixa simetria estão se tornando cada vez mais comuns. O exemplo mais famoso seria os supercondutores de alta- $T_c$ , que contêm sítios de baixa simetria ocupados por íons magnéticos. Os resultados apresentados neste capítulo mostraram de forma bastante clara que medidas de RPE em cristais submetidos a pressões uniaxiais podem fornecer informações sobre:

1. Existência ou não de sítios magnéticos inequivalentes.
2. Caso hajam sítios inequivalentes, é possível saber como eles estão populados.
3. Que distorções da rede estão mais fortemente acopladas ao íon magnético.

No caso por nós estudado,  $Mn^{2+}:CaCO_3$ , foi possível verificar especificamente que as distorções dos carbonatos se acoplam ao íon magnético tanto quanto seu deslocamento rígido.

# Bibliografia

- [1] J. H. Van Vleck, *J. Chem. Phys.* **7**, 72 (1939).
- [2] J. H. Van Vleck, *Physical Review* **57**, 426 (1940).
- [3] G. E. Barberis, R. Calvo, H. G. Maldonado, and C. Zarate, *Physical Review B* **12**, 853 (1975).
- [4] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals* (Oxford, Oxford University Press, 1955).
- [5] G. E. Barberis, G. B. Martins and R. Calvo, *Physical Review B* **49**, 13, 8583 (1994).
- [6] C. Fainstein and S. Oseroff, *Rev. Sci. Instrum.* **42**, 547 (1971).
- [7] R. W. Wyckoff, *Crystal Structures*, (Interscience, New York, 1963).
- [8] D. F. Wait, *Physical Review* **132**, 601 (1963).
- [9] Yu Wan-Lu and Zhao Min-Guang, *J. Phys. C* **20**, 4647 (1987).
- [10] G. E. Barberis and R. Calvo, *Solid State Comm.* **15**, 173 (1974).



# Capítulo 3

## Análise do espectro de RPE de $\text{Ce}_{1-x}\text{TR}_x\text{Fe}_4\text{P}_{12}$ ( $\text{TR}=\text{Nd}^{3+}$ , $\text{Yb}^{3+}$ ).

### 3.1 Introdução.

Compostos do tipo  $\text{MFe}_4\text{P}_{12}$ , onde M pode ser La até Eu [1], U [2] ou Th [3], apresentam uma série de propriedades interessantes. Por exemplo,  $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$  é supercondutor com  $T_c=4.08$  K [4]. Juntamente com  $\text{RFe}_3\text{Si}_5$  [R = Sc, Y e Lu] [5],  $\text{U}_6\text{Fe}$  [6],  $\text{Fe}_3\text{Th}_6$  [7] e  $\text{FeZr}_2$  [8],  $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$  é um dos poucos compostos contendo Fe que exhibe supercondutividade. Também nos compostos  $\text{LaRu}_4\text{P}_{12}$  [3] e  $\text{LaOs}_4\text{P}_{12}$  [9] observou-se supercondutividade com temperaturas de transição de 7.02 K e 1.83 K, respectivamente.

$\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$  e  $\text{UFe}_4\text{P}_{12}$  são os únicos compostos semicondutores do tipo  $\text{MFe}_4\text{P}_{12}$ , todos os outros (M = Pr, Nd, Sm, Eu e Th) são metálicos ( $d\rho/dT > 0$ ). Existem

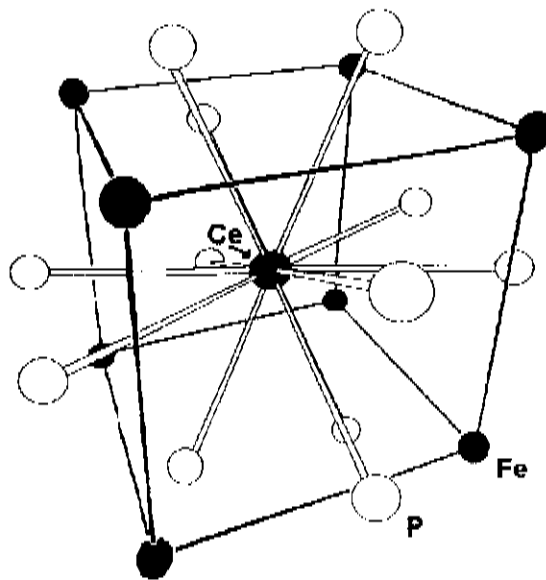


Figura 3.1: Célula unitária de  $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$ .

evidências [3] de que os elétrons 4f (Ce) itinerantes em  $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$  se hibridizam fortemente com os elétrons de condução, abrindo um gap na densidade de estados eletrônicos no nível de Fermi, dando origem a uma energia de ativação da ordem de 0.133 eV [10]. Neste capítulo vamos apresentar resultados de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) em  $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$  dopado com Nd e Yb. Com os resultados obtidos esperamos fornecer subsídios para uma melhor compreensão das propriedades eletrônicas deste composto.

Na figura 3.1 temos um esquema da célula unitária.  $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$  tem estrutura BCC (grupo espacial  $\text{Im}\bar{3}$ ) com parâmetro de rede de 7.7920 (10) Å [1]. O método de preparação das amostras está descrito na referência [3].

## 3.2 $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_4\text{P}_{12}$ ( $x \simeq 0.002$ )

### 3.2.1 $g(\theta)$ para as transições principais.

Na figura 3.2 vemos 17 linhas de RPE, associadas aos três isótopos de Niodímio:  $^{140}\text{Nd}^{3+}$  ( $I=0$ , abundância=79.4%),  $^{143}\text{Nd}^{3+}$  ( $I=7/2$ , 12.3%) e  $^{145}\text{Nd}^{3+}$  ( $I=7/2$ , 8.3%). A linha mais intensa se deve ao isótopo com momento nuclear nulo e as 16 linhas restantes são hiperfinas provenientes dos dois isótopos com  $I=7/2$ . Na figura 3.3 temos a dependência angular do fator giromagnético ( $g$ ) das duas transições principais para medidas feitas a 4.2K, com o campo magnético se deslocando no plano (110). A dependência da intensidade das transições com a temperatura (no intervalo 1.6 a 4.2K) assegura que as duas transições são provenientes do estado fundamental. Supondo que os  $\text{Nd}^{3+}$  substituam os  $\text{Ce}^{3+}$  vemos que sua simetria será cúbica (figura 3.1). Com a aplicação do campo magnético externo ficamos com o seguinte Hamiltoniano:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & g_J \mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{J} + \beta_J A_4 \langle r^4 \rangle \left[ O_4^0(\mathbf{J}) + 5O_4^4(\mathbf{J}) \right] + \\ & \gamma_J A_6 \langle r^6 \rangle \left[ O_6^0(\mathbf{J}) - 21O_6^4(\mathbf{J}) \right] \end{aligned} \quad (3.1)$$

onde o primeiro termo descreve a interação Zeeman e o segundo e terceiro termos descrevem o campo cristalino com simetria cúbica, na notação de Stevens, como vimos no Capítulo 1. A equação 5.2 pode ser reescrita, de acordo com Lea, Leask e Wolf [15], como:

$$\mathcal{H} = g_J \mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{J} + W \left[ x \frac{O_4}{B_4} + (1 - |x|) \frac{O_6}{B_6} \right], \quad (3.2)$$

onde foi feita a transformação de variáveis  $B_4, B_6 \rightarrow x, W$  (veja Capítulo 1).

Usando a equação 3.2 fazemos uma fitagem dos dados experimentais da figura

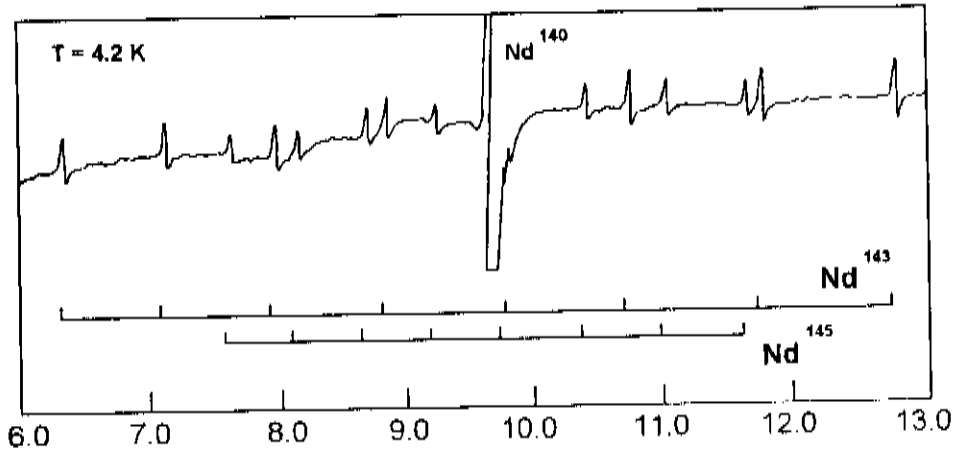


Figura 3.2: Espectro de RPE de  $\text{Nd}^{3+}$  em  $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$  para um ângulo de  $15^\circ$  entre o campo magnético externo e a direção  $[001]$  (plano  $(110)$ ).

3.3. Os parâmetros livres são  $x$ ,  $W$  e  $g_j$ . Damos valores iniciais a  $x$  e  $W$  cujos sinais sejam compatíveis com o modelo de cargas pontuais e que nos forneçam um quadruplo  $\Gamma_8$  como estado fundamental, pois sabemos que apenas um  $\Gamma_8$  pode nos dar duas ressonâncias anisotrópicas [16]. Fazendo a diagonalização exata do Hamiltoniano 3.2 escrito numa base  $|J, M\rangle$  com  $J = 9/2$  obtemos  $g_J = 0.7335(5)$ ,  $x = -0.566(5)$  e  $W \leq -0.100(5)$ . Esses valores nos fornecem um quadruplo  $\Gamma_8^{(2)}$  como estado fundamental, sendo que as ressonâncias observadas correspondem a transições dentro dos dubletos Kramers ( $3/2 \leftrightarrow -3/2$  e  $1/2 \leftrightarrow -1/2$ ).

Devemos no entanto explicar por que o valor obtido para  $g_J$  é maior do que

o valor do fator de Landé do íon livre  $\text{Nd}^{3+}$  ( $8/11 = 0.7272\dots$ ), uma vez que possíveis efeitos de covalência [7] de  $\text{Nd}^{3+}$  em  $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$  causariam uma diminuição de  $g_J$ . Sabe-se que o acoplamento spin-órbita pode misturar multipletos Russel-Saunders com valores diferentes de  $L$  e  $S$  mas com o mesmo  $J$ . Sabe-se também que, particularmente para  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Pr}^{3+}$ , o primeiro desses multipletos se encontra muito mais próximo do nível fundamental do que em qualquer outro íon de Terra-Rara. No caso do  $\text{Nd}^{3+}$  o primeiro multipletto excitado com  $J = 9/2$  ( ${}^2\Pi_{9/2}$ ) se encontra a  $13000 \text{ cm}^{-1}$  do nível fundamental. Usando o formalismo de acoplamento intermediário [14] podemos calcular um novo valor para o fator de Landé [15]:

$$g_J^{a_i} = \sum_{L,S} |\xi_{L,S}|^2 g_J^{L,S} \quad (3.3)$$

sendo

$$g_J^{L,S} = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

e

$$|JM_J\rangle = \sum_{L,S} \xi_{L,S} |LSJM_J\rangle,$$

onde os valores de  $\xi_{L,S}$  podem ser extraídos dos cálculos de Wybourne [16] para acoplamento intermediário em  $\text{Nd}^{3+}$ . A equação 3.3 nos fornece  $g_J^{a_i} = 0.7332$ , que é muito próximo do valor obtido para  $g_J$  na fitagem de  $g(\theta)$ . Esse resultado indica que os efeitos de covalência de  $\text{Nd}^{3+}$  em  $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$  estão dentro do erro experimental.

### 3.2.2 Equações de taxa e intensidade das transições.

Na figura 3.4 vemos medidas de intensidade para as transições  $3/2 \leftrightarrow -3/2$  e  $1/2 \leftrightarrow -1/2$  de  $\text{Nd}^{3+}$  em  $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$ . Para calcular essas intensidades podemos, como uma primeira aproximação, usar a equação da potência absorvida quando induzimos transições

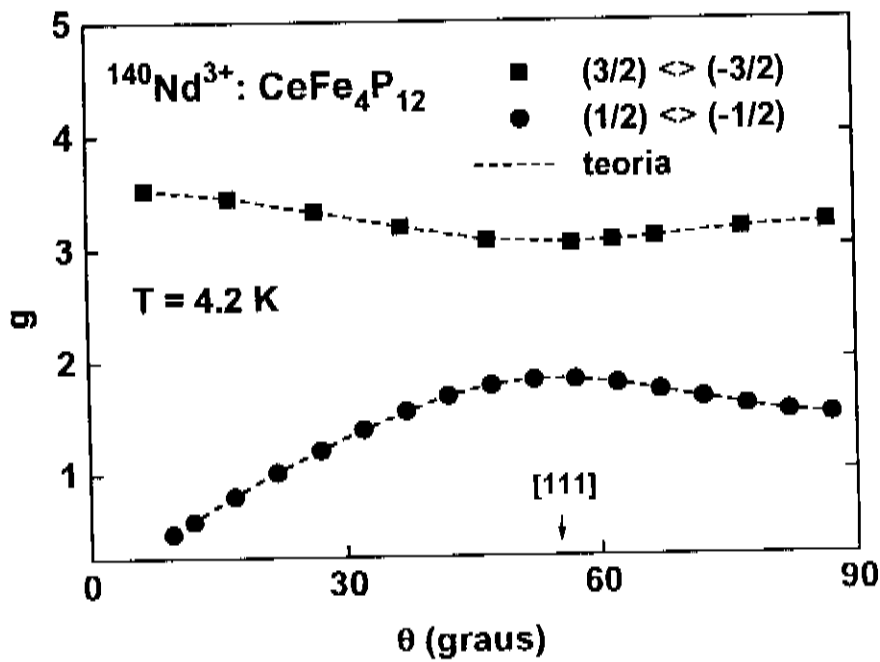


Figura 3.3: Anisotropia do fator giromagnético das duas transições observadas para  $^{140}\text{Nd}^{3+}$  em  $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$ . As linhas cheias são o ajuste teórico para os dois dubletos Kramers do quarteto  $\Gamma_8^{(2)}$ .

entre os estados  $i$  e  $j$  via microondas com frequência  $\omega$  [16]:

$$\frac{dE}{dt} = \Omega_{ij} \hbar \omega (n_i - n_j),$$

onde

$$\Omega_{ij} = \frac{\pi H_1^2}{2\hbar^2} |\mu_{ij}|^2 f(\omega),$$

sendo que  $\Omega_{ij}$  dá o número de transições por segundo entre os níveis  $i$  e  $j$ <sup>1</sup>,  $\mathbf{H}_1$  é o campo magnético linearmente polarizado da microonda,  $n_i$  e  $n_j$  são as populações dos níveis  $i$  e  $j$ ,  $f(\omega)$  é a chamada “função de forma” [16] e  $\mu_{ij}$  é o elemento de matriz (entre os estados  $i$  e  $j$ ) do produto escalar do momento magnético do  $\text{Nd}^{3+}$  com um vetor unitário

<sup>1</sup>Vamos numerar os níveis da seguinte forma:  $-3/2 = 1, -1/2 = 2, 1/2 = 3$  e  $3/2 = 4$ .

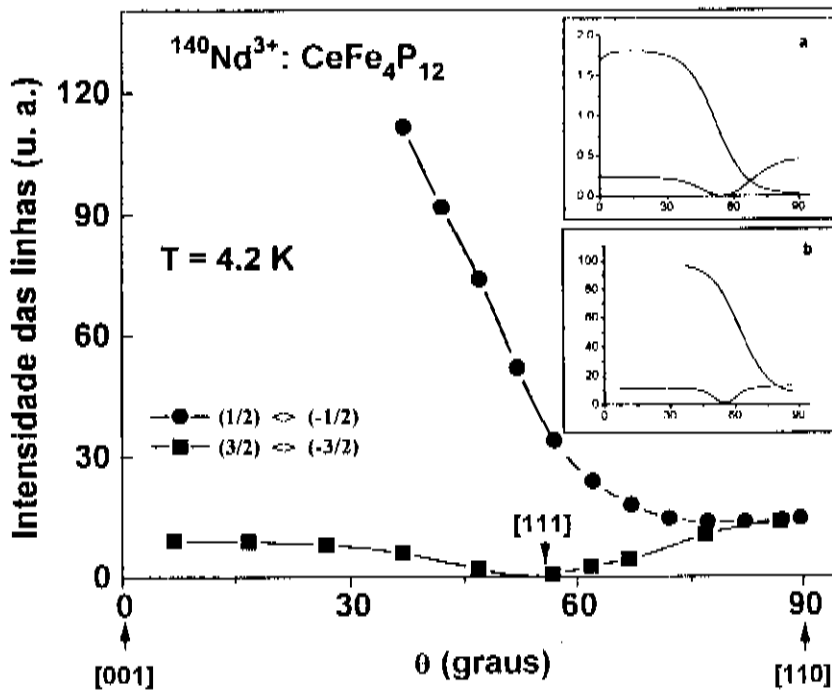


Figura 3.4: Anisotropia das intensidades relativas para as duas ressonâncias da figura 3.3. Veja o texto para uma descrição dos inserts a e b.

na direção de  $\mathbf{H}_1$ . Assumindo equilíbrio térmico à temperatura  $T$  obtemos:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{N\pi\omega H_1^2}{2\hbar} |\mu_{ij}|^2 f(\omega) \frac{\exp(-E_i/kT) - \exp(-E_j/kT)}{Z}, \quad (3.4)$$

onde  $Z$  é a função partição calculada apenas para o multipletto fundamental ( $J = 15/2$ ),  $N$  é o número total de íons de  $\text{Nd}^{3+}$  e  $k$  é a constante de Boltzmann. No insert **a**) da figura 3.4 graficamos apenas  $|\mu_{ij}|^2$  para as duas transições, pois o fator envolvendo a temperatura não altera significativamente o resultado e  $f(\omega)$  é tomado como sendo a mesma para as duas transições, pois as duas linhas têm a mesma forma. Podemos ver que a forma geral das curvas do insert **a**) é bastante próxima daquela para os dados experimentais (figura 3.4), principalmente para a transição  $3/2 \leftrightarrow -3/2$ ; porém no entorno da direção  $[110]$  ( $\theta = 90^\circ$ ) a razão entre os elementos de matriz das duas

transições se afasta totalmente dos resultados experimentais.

Resolvemos o problema se atentamos para o fato de que a equação 3.4 representa a potência absorvida quando tratamos de um dubleto *isolado*. No caso de um quadrupletto a situação é um pouco mais complicada, como passamos a descrever.

Na figura 3.5 graficamos os campos de ressonância para as transições  $3/2 \leftrightarrow -3/2$ ,  $1/2 \leftrightarrow -1/2$ ,  $3/2 \leftrightarrow 1/2$  e  $-1/2 \leftrightarrow -3/2$ . Na figura 3.6 graficamos  $|\mu_{ij}|^2$  para as mesmas transições. As transições  $3/2 \leftrightarrow 1/2$  e  $-1/2 \leftrightarrow -3/2$  não são vistas por terem linhas muito largas (da ordem de  $10^3$  Gauss); isso se deve a deformações randômicas do cristal, que quebram o quadrupletto  $\Gamma_8$  em dois dubletos Kramers cuja separação obedece a uma distribuição Gaussiana. Pela figura 3.5 vemos que, devido a esse alargamento, haverá um overlap das linhas não observadas com as linhas  $1/2 \leftrightarrow -1/2$  e  $3/2 \leftrightarrow -3/2$ . Não é difícil concluir que tal overlap causará o aumento da intensidade da transição  $1/2 \leftrightarrow -1/2$  e a diminuição da intensidade da transição  $3/2 \leftrightarrow -3/2$ , principalmente para  $\theta = 90^\circ$ . Isso ocorre porque as transições  $3/2 \leftrightarrow 1/2$  e  $-1/2 \leftrightarrow -3/2$  aumentam a diferença  $(n_2 - n_3)$  e diminuem a diferença  $(n_1 - n_4)$ . Note que  $|\mu_{ij}|^2$  de  $1/2 \leftrightarrow -1/2$  não é zero para  $\theta = 90^\circ$  (direção  $[110]$ , figura 3.6), caso contrário não poderíamos usar esta argumentação. Já as outras duas transições ( $3/2 \leftrightarrow -1/2$  e  $1/2 \leftrightarrow -3/2$ ) tendem a diminuir a intensidade tanto da transição  $1/2 \leftrightarrow -1/2$  como de  $3/2 \leftrightarrow -3/2$ .

Podemos quantificar essa explicação qualitativa escrevendo as “equações de taxa” para o quadrupletto  $\Gamma_8$ :

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_{i=1}^4 (-W_{ij}n_i + W_{ji}n_j) + \sum_{j \neq i} \Omega_{ij} (n_j - n_i),$$

onde  $N = \sum_i n_i$  dá o número total de íons de  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $W_{ij} = W_{ji} \exp(-\Delta E_{ij}/kT)$  dá a



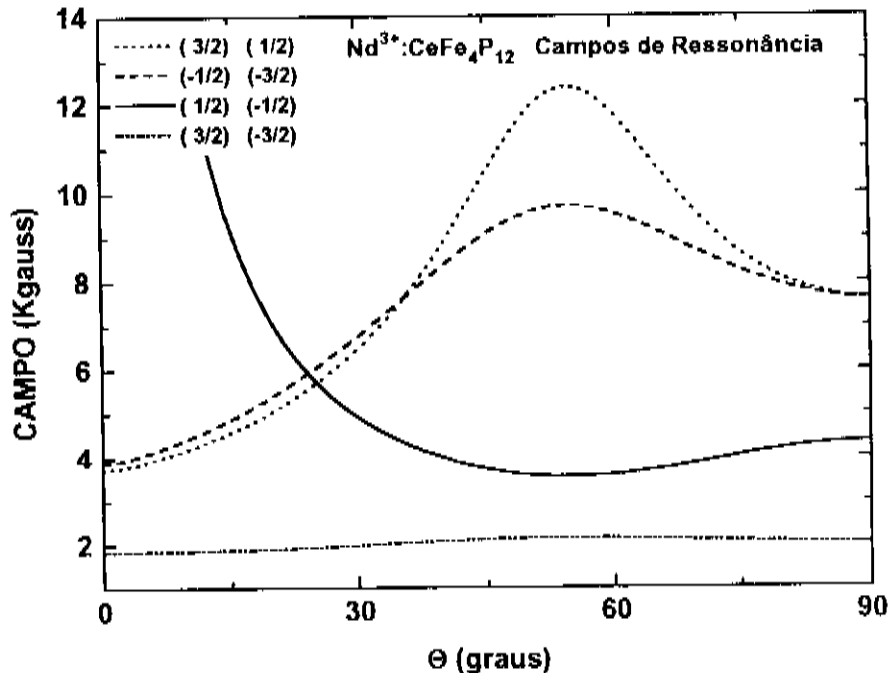


Figura 3.5: Campos de ressonância para as transições  $3/2 \leftrightarrow 1/2$ ,  $-1/2 \leftrightarrow -3/2$ ,  $1/2 \leftrightarrow -1/2$  e  $3/2 \leftrightarrow -3/2$  ao longo do plano (110). Os valores usados para  $x$  e  $W$  são aqueles definidos pela fitagem da figura 3.3.

probabilidade de transição induzida pelas vibrações da rede e  $\Omega_{ij} = \Omega_{ji}$  é a probabilidade de transição induzida pela microonda.

Montamos então um sistema de três equações (uma delas foi eliminada pela condição  $N = \sum_i n_i$ ) para  $dn_i/dt$  e impomos a condição de estado estacionário:

$$\frac{dn_i}{dt} = 0 \quad \forall i.$$

O problema para a implantação rigorosa deste modelo reside nos  $W_{ij}$ , que variam com a posição do campo magnético e cuja dependência com as constantes de acoplamento

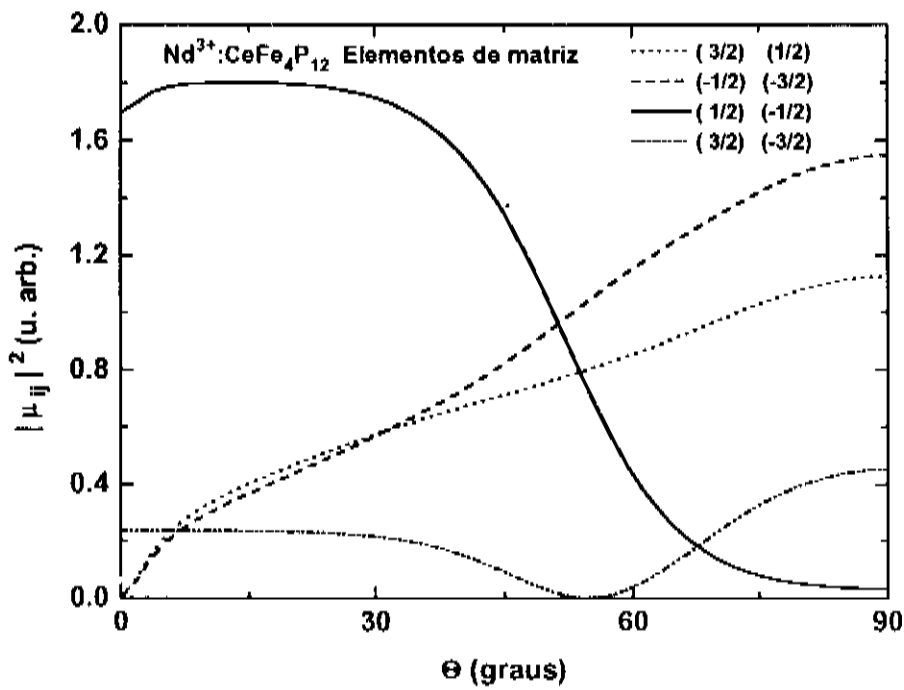


Figura 3.6: Valores de  $|\mu_{ij}|^2$  para as transições  $3/2 \leftrightarrow 1/2$ ,  $-1/2 \leftrightarrow -3/2$ ,  $1/2 \leftrightarrow -1/2$  e  $3/2 \leftrightarrow -3/2$  ao longo do plano (110).

spin-rede (não conhecidas) é bastante complexa. Assumimos então que os  $W_{ij}$  não dependem da orientação do campo e adotamos para eles valores razoáveis no intervalo  $[10, 10^3 \text{s}^{-1}]$ , de acordo com a separação em energia entre os níveis  $i$  e  $j$ . Dessa forma fizemos a simulação que aparece no insert b) da figura 3.4. Assumimos que as linhas largas tinham  $\Delta H = 2000$  Gauss e que as larguras não dependiam de  $\theta$ .

### 3.2.3 Hiperfinas

Nas figuras 3.7 e 3.8 temos as hiperfinas do  $\text{Nd}^{3+}$  (isótopos 143 e 145, respectivamente) para alguns valores do ângulo  $\theta$  no plano (110). As linhas indicam simulações feitas por nós. Pode-se notar facilmente que a separação das hiperfinas é fortemente anisotrópica, e é nessa anisotropia que reside o interesse em se fazer uma análise teórica dos dados. Sendo  $I = 7/2$  para ambos os isótopos e  $J = 9/2$  vemos que o uso de uma base  $|JM, Im\rangle$  implicaria na necessidade de se trabalhar com matrizes  $80 \times 80$ , que tornam os cálculos computacionalmente mais demorados. É possível verificar que o estado  $\Gamma_8$  fundamental, frente ao campo magnético e à interação hiperfina, encontra-se isolado dos estados excitados. Isso nos permite usar uma base  $|\tilde{S} \tilde{M}, Im\rangle$  (com apenas 32 vetores) para escrever o Hamiltoniano. Nesse caso, partindo do Hamiltoniano

$$\mathcal{H} = g_J \mu_B \mathbf{J} \cdot \mathbf{H} + \mathcal{A}_J \mathbf{J} \cdot \mathbf{I}$$

e usando a teoria desenvolvida para o quadrupletto  $\Gamma_8$  no Capítulo 1, obtemos:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & ag_J \mu_B \tilde{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{H} + a \mathcal{A}_J \tilde{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{I} + bg_J \mu_B [S_x^3 H_x + S_y^3 H_y + S_z^3 H_z] \\ & + b \mathcal{A}_J [S_x^3 I_x + S_y^3 I_y + S_z^3 I_z] \end{aligned} \quad (3.5)$$

onde  $a$  e  $b$  podem ser expressos em função de  $P$  e  $Q$ . Como vimos no Capítulo 1,  $P$  e  $Q$  podem ser obtidos a partir do valor de  $x$ . Fazendo as contas obtemos  $P = 2.4145$  e  $Q = -0.0791$ . Assim sendo, a matriz do Hamiltoniano da equação 3.5, contendo apenas  $\mathcal{A}_J$  como parâmetro livre, pode ser escrita na base  $|\tilde{S} \tilde{M}, Im\rangle$ , obtendo-se uma matriz  $32 \times 32$ . Diagonalizando tal matriz e ajustando o valor de  $\mathcal{A}_J$  de modo a fitar os dados das figuras 3.7 e 3.8 obtivemos os seguintes valores:  $|^{143}\mathcal{A}_J| = 248(30) \text{ MHz}$  e  $|^{145}\mathcal{A}_J| = 155(20) \text{ MHz}$ . Tais valores estão de acordo com valores de  $\mathcal{A}_J$  obtidos para  $\text{Nd}^{3+}$  em materiais isolantes [16].

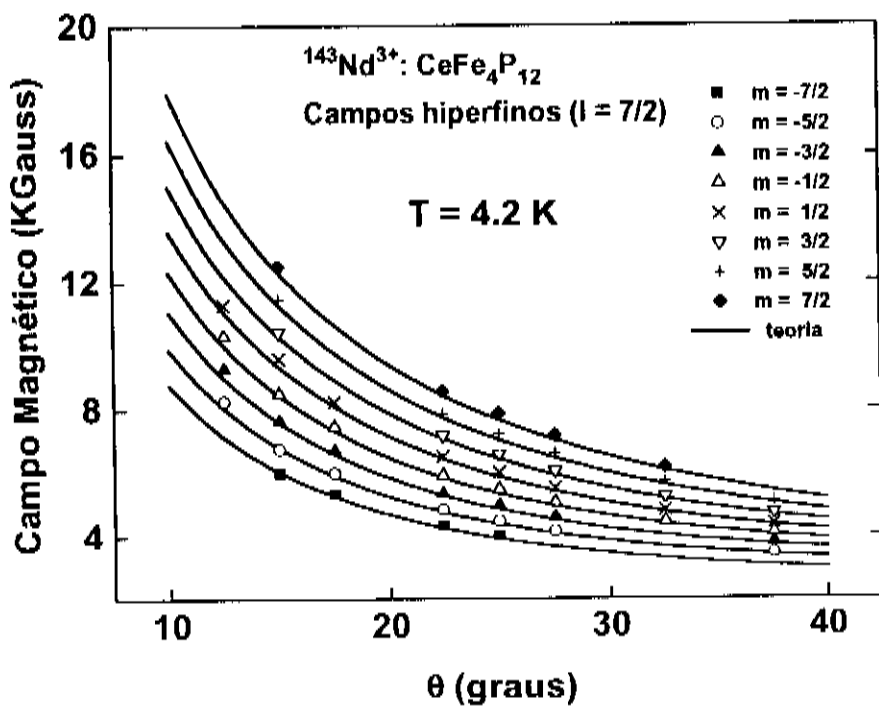


Figura 3.7: Campos de ressonância das linhas hiperfinas do isótopo  $^{143}\text{Nd}^{3+}$  de  $10^\circ$  a  $40^\circ$  a partir da direção [001]. As linhas cheias são os cálculos teóricos para os campos de ressonância (veja texto).

Gostaríamos de discutir de forma um pouco mais detalhada as causas da anisotropia da separação das hiperfinas. Para tanto fizemos um tratamento perturbativo da interação hiperfina para as direções principais [001] e [111]. À primeira ordem não há diferença na separação hiperfina para essas duas direções (na verdade, à primeira ordem não há anisotropia na separação das hiperfinas ao longo do plano (110)). Já o termo de segunda ordem apresenta dependência angular. Na direção [001], devido ao termo de segunda ordem, a separação das hiperfinas quase triplica, sendo que na direção [111] quase nenhuma mudança é introduzida. O termo de segunda ordem para a direção [001],

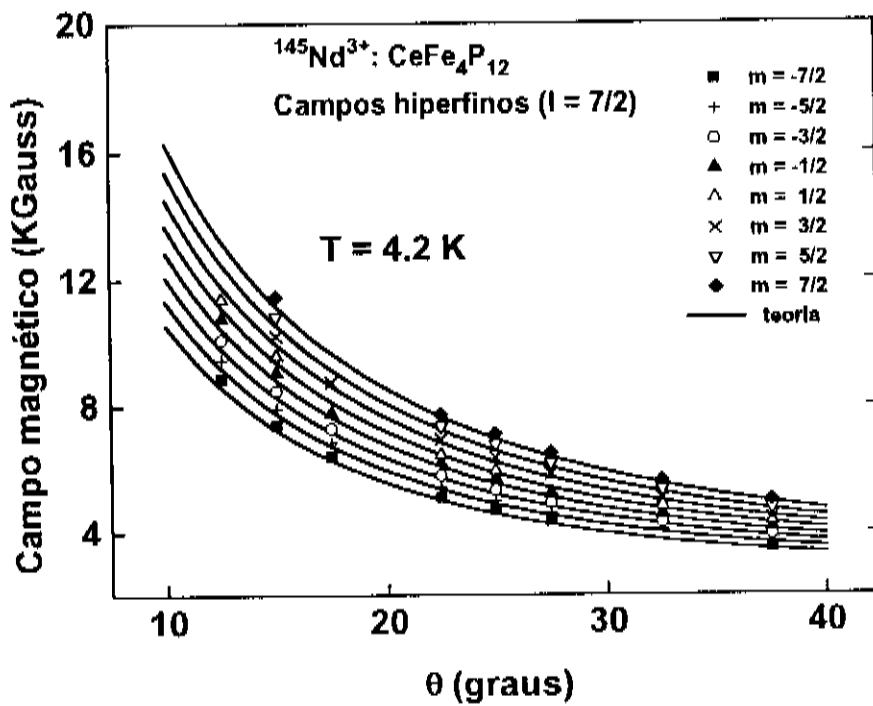


Figura 3.8: Campos de ressonância das linhas hiperfinas do isótopo  $^{145}\text{Nd}^{3+}$  de  $10^\circ$  a  $40^\circ$  a partir da direção  $[001]$ . As linhas cheias são os cálculos teóricos para os campos de ressonância (veja texto).

transição  $|1/2; m\rangle \leftrightarrow |-1/2; m\rangle$ , é dado por:

$$\Delta E^{(2)}(m) = \frac{A_J^2}{g_J \mu_B H} \left( \frac{63}{4} - m^2 \right) \frac{1}{8} \left[ \frac{3(P+Q)^2}{(P-Q)} - \frac{(3P-Q)^2}{2Q} \right],$$

onde é possível ver que o termo de segunda ordem torna-se importante quando  $Q$  é pequeno, ou seja, quando a transição  $1/2 \leftrightarrow -1/2$ , com  $\mathbf{H}$  paralelo a  $[001]$ , ocorre a valores muito altos de campo magnético, que é justamente o nosso caso. Fica então claro que a constante hiperfina não varia com a direção do campo magnético, sendo possível atribuir às funções de onda  $|\pm 1/2\rangle$  ( que determinam o valor de  $Q$ ) a forte anisotropia observada.

### 3.3 $Ce_{1-x}Yb_xFe_4P_{12}$ ( $x \simeq 0.002$ ).

Na figura 3.9 vemos o espectro dos seguintes isótopos de  $Yb^{3+}$ :  $^{170}Yb^{3+}$  ( $I=0$ , abundância: 69.9%),  $^{171}Yb^{3+}$  ( $I=1/2$ , 14.3%) e  $^{173}Yb^{3+}$  ( $I=5/2$ , 16.1%). As linhas são todas isotrópicas ao longo do plano (110) e o valor medido para o fator giromagnético foi  $2.58 \pm 0.01$ . Tal valor, bem como a dependência da intensidade da linha com a temperatura, indica que a ressonância provem de um  $\Gamma_6$  fundamental ( $g_{\Gamma_6}(Yb) = 2.667$ ). A diminuição de  $g$  pode ser atribuída a efeitos de covalência, que são sempre mais fortes para  $Yb^{3+}$  [7]. As constantes hiperfinas obtidas foram:  $|^{171}A_J| = 704(15) MHz$  e  $|^{173}A_J| = 190(4) MHz$ . Com relação a valores medidos em isolantes [16] observa-se uma redução de aproximadamente 20% em ambos os valores.

### 3.4 Conclusões.

O trabalho aqui apresentado, envolvendo Nd e Yb, faz parte de uma análise sistemática que começou com o estudo de Gd, Dy e Er em  $CeFe_4P_{12}$  [17]. Vamos discutir os resultados levando em conta todas as Terras-Raras estudadas.

Nossos resultados mostram que as Terras-Raras apresentam momentos magnéticos localizados em  $CeFe_4P_{12}$  e estão em sítios de simetria cúbica, provavelmente substituindo  $Ce^{3+}$ .

Em nenhuma das Terras-Raras foi observado deslocamento do valor de  $g$  (com relação a valores medidos em matrizes isolantes) que pudesse ser atribuído à interação

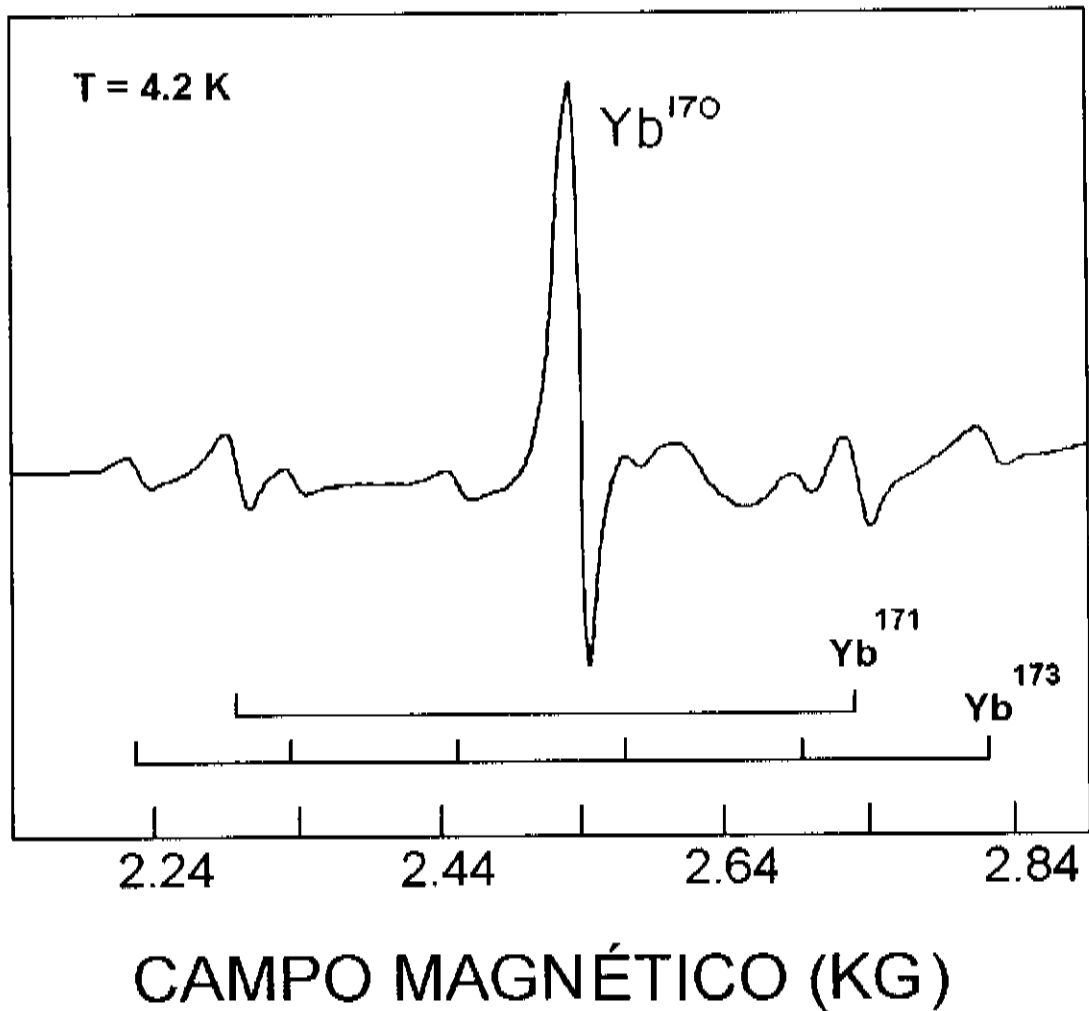


Figura 3.9: Espectro de RPE de  $\text{Yb}^{3+}$  em  $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$ .

com elétrons de condução. Com exceção do Yb os valores obtidos para as constantes hiperfinas estão de acordo com valores medidos em matrizes isolantes [16], indicando novamente a ausência de efeitos devido à interação das Terras-Raras com os elétrons de condução. Da mesma forma não foi observado alargamento térmico das linhas de RPE (relaxação de Korringa, também associada à interação com elétrons de condução). Como tais efeitos dependem simultaneamente da densidade de estados eletrônicos no nível de Fermi e da interação de troca entre os elétrons  $4f$  (Gd, Dy, etc.) e os elétrons de condução, concluímos que ou a densidade é pequena, ou a interação de troca é pequena ou ambas são pequenas [25].

Tais resultados são consistentes com a existência de um gap na densidade de estados no nível de Fermi, estando portanto de acordo com a idéia de que há uma forte hibridização dos elétrons  $4f$  itinerantes do Ce com os elétrons de condução.

O estudo da redução de 20% na constante hiperfina do Yb será tema de um próximo trabalho, no entanto já é possível adiantar [20] que tal redução pode ser explicada através de um modelo que inclui a hibridização acima mencionada.

Foi possível obter o valor de  $\frac{A_4}{A_6}$  para  $\text{Er}^{3+}$  (-32.3) [17] e para  $\text{Nd}^{3+}$  (-36.9) de forma independente. Os valores obtidos diferem em  $\approx 12\%$ . Essa diferença pode ser atribuída, em parte, à incerteza dos valores usados para  $\langle r^4 \rangle$  e  $\langle r^6 \rangle$  [19]. A proximidade entre os valores obtidos confirma a suposição usual de que o campo cristalino não varia de forma significativa com a substituição de uma Terra-Rara por outra.



# Bibliografia

- [1] W. Jeitschko e D. J. Braun, *Acta Crystallogr. B* **33**, 3401 (1977).
- [2] D. J. Braun e W. Jeitschko, *J. Less-Common Met.* **76**, 33 (1980).
- [3] G. P. Meisner, M. S. Torikachvili, K. N. Yang, M. B. Maple, e R. P. Guertin, *J. Appl. Phys.* **57** (1), 3073 (1985).
- [4] G. P. Meisner, *Physica* **108B**, 763 (1981).
- [5] H. F. Braun, *Phys. Lett.* **75A**, 386 (1980).
- [6] B. S. Chandrasekar e J. K. Hulm, *J. Phys. Chem. Solids* **7**, 259 (1958).
- [7] B. T. Matthias, V. B. Compton, e E. Corenzwit, *J. Phys. Chem. Solids* **19**, 130 (1961).
- [8] S. L. McCarthy, *J. Low Temp. Phys.* **4**, 489 (1971).
- [9] G. P. Meisner, tese de doutorado, Universidade da Califórnia, San Diego, 1982 (não publicado).
- [10] M. S. Torikachvili, M. B. Maple, and G. P. Meisner, em *Proceedings of the 17th International Conference on Low Temperature Physics (LT - 17)*, editado por U. Eckern.

- [11] K. R. Lea, M. J. M. Leask and W. P. Wolf, *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 1381 (1962).
- [12] A. Abragam e B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions* (Oxford University Press, Oxford, 1970).
- [13] W. Low and R. S. Rubins, *Phys. Rev.* **131**, 2527 (1963).
- [14] B. R. Judd, *Proc. Phys. Soc. London Sect. A* **69**, 157 (1956).
- [15] Y. Ayan e Elie Belorizky, *C. R. Acad Sci. Paris t* **259**, 3748 (1964).
- [16] B. G. Wybourne, *J. Chem. Phys.* **34**, 279 (1961).
- [17] R. N. de Mesquita, G. E. Barberis, C. Rettori, M. S. Torikachvili and M. B. Maple, *Sol. State Commu.* **74**, 1047 (1990)
- [18] C. Rettori, D. Davidov, R. Orbach, E. P. Chock and B. Ricks, *Phys. Rev. B* **7**, 1 (1973).
- [19] A. J. Freeman and R. E. Watson, *Phys. Rev.* **127**, 2058 (1962).
- [20] A. A. G. Gomes, comunicação particular.

# Capítulo 4

## Análise do Espectro de RPE em PbTe:TR (TR = Er<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>).

### 4.1 Introdução.

Estudos de espectros de RPE de estados não-S de Terras-Raras em semicondutores são relativamente escassos e, na sua maioria, bastante recentes [1]-[4]. Tecnologicamente, semicondutores dopados com Terras-Raras tornaram-se de extrema importância devido à possibilidade de excitar eletricamente transições eletrônicas internas à camada 4f da Terra-Rara.

Embora o PbTe não seja apropriado ao estudo de propriedades ópticas das Terras-Raras, devido ao seu gap estreito (0.19 eV a 4 K) [5], o estudo sistemático de Terras-Raras diluídas é de interesse considerável com respeito a propriedades magnéticas e de

transporte, bem como com relação às interações entre spins localizados e spins itinerantes.

A aplicação tecnológica inicial dos sais de chumbo (principalmente PbTe e PbSe) era a produção de detectores fotovoltaicos sensíveis ao infra-vermelho [6] através da síntese de ligas com estanho ( $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  e  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ). Com o tempo, o interesse principal desviou-se para a produção de lasers de estado sólido emitindo na região do infra-vermelho [7]. Recentemente está sendo dada grande importância ao uso de PbTe na síntese de microcristalitos em matriz vítrea. A principal aplicação em vista é a fabricação de memórias ópticas [8]. É também recente a descoberta [9] de que algumas propriedades básicas da física de defeitos profundos aparecem de maneira muito clara em semicondutores de gap estreito.

O PbTe é um composto tipo IV-VI altamente polar, que cristaliza com estrutura tipo NaCl. Seu parâmetro de rede é de 6.462 Å. O gap é de 0.19 eV a 4 K e a liga  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  é de grande importância tecnológica, pois sua estrutura de bandas apresenta um gap que pode se tornar arbitrariamente pequeno, de acordo com a concentração de estanho [6]. Outra propriedade interessante do PbTe é que a não estequiometria na preparação das amostras influi no caráter dos portadores de corrente. Excesso de Te dá origem a um material tipo-p e excesso de Pb a um material tipo-n. Sabe-se que o excesso de Te dá origem a vacâncias mono-ionizadas de chumbo. Cada vacância de chumbo introduz dois buracos na banda de valência [10], dando origem a um semicondutor tipo-p. Medidas de efeito-Hall mostraram que todas as nossas amostras são do tipo-p.

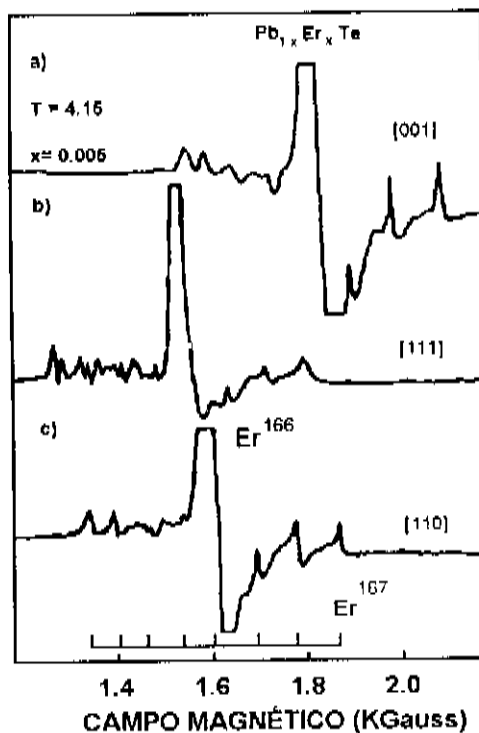


Figura 4.1: Espectro de RPE da linha mais intensa de  $\text{Er}^{3+}$  em  $\text{PbTe}$  ao longo dos eixos principais de simetria ( $a = [001]$ ,  $b = [111]$ ,  $c = [110]$ ).

## 4.2 $\text{Pb}_{1-x}\text{Er}_x\text{Te}$ e $\text{Pb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Te}$ ( $x = 0.005$ ).

### 4.2.1 $\text{Er}^{3+}$ : Sítios cúbicos.

Na figura 4.1 podemos ver três linhas de RPE obtidas com o campo ao longo das direções  $[001]$ ,  $[111]$  e  $[110]$ . É fácil ver pelo espectro que a linha é anisotrópica. A linha mais intensa provém do isótopo  $^{166}\text{Er}$  ( $I = 0$ ) e a estrutura hiperfina provém do isótopo  $^{167}\text{Er}$  ( $I = 7/2$ ), sendo que a constante hiperfina obtida ( $^{167}\mathcal{A} \approx 75 \pm 2$  gauss) está de acordo com valores medidos para  $\text{Er}^{3+}$  em outros materiais cúbicos [11], [12]. As intensidades relativas estão de acordo com as abundâncias naturais dos dois isótopos.

A forma assimétrica das linhas (chamadas Dysonianas) deve-se ao fato de que mesmo a baixas temperaturas a condutividade elétrica do PbTe é relativamente alta [13]. As linhas de RPE em matrizes condutoras são uma mistura de absorção e dispersão [6], assumindo portanto uma forma assimétrica característica.

Na figura 4.2 vemos a dependência angular do fator giromagnético  $g$  da linha mostrada na figura 4.1. Os círculos indicam os dados experimentais e a linha cheia é a melhor fitagem obtida com a teoria de Lea, Leask e Wolf [15], descrita no Capítulo 1. Foram obtidos os seguintes valores para os parâmetros:  $g_J = 1.179(5)$ ,  $x = 0.653(5)$  e  $W > 0$ . O estado fundamental é um  $\Gamma_8$  (a redução de  $\mathcal{D}^{\frac{15}{2}}$  fornece um  $\Gamma_8$ , um  $\Gamma_7$  e três  $\Gamma_8$ ) e a transição observada é a  $1/2 \longleftrightarrow -1/2$ . Calculamos  $|\mu_{ij}|^2$  (que dá a probabilidade da transição) para todas as transições possíveis no quadrupletto  $\Gamma_8$  e obtivemos  $|\mu_{ij}|^2 \simeq 0$  para a transição  $3/2 \longleftrightarrow -3/2$  ao longo de todo o plano (110). As outras quatro transições não são vistas por serem muito largas.

Do valor de  $x$  e do sinal de  $W$  é possível obter, usando valores tabelados para  $\beta_J$  e  $\gamma_J$  (veja Capítulo 1), a razão entre os parâmetros de campo cristalino de quarta e sexta ordem, bem como o sinal de cada um deles. Os dois parâmetros são positivos, o que está de acordo com o modelo de cargas pontuais para uma coordenação octaédrica de cargas negativas ( $\Gamma_6^{2-}$ ) [15]. O valor obtido para a razão dos parâmetros foi  $A_4 \langle r^4 \rangle / A_6 \langle r^6 \rangle \simeq 20$ .

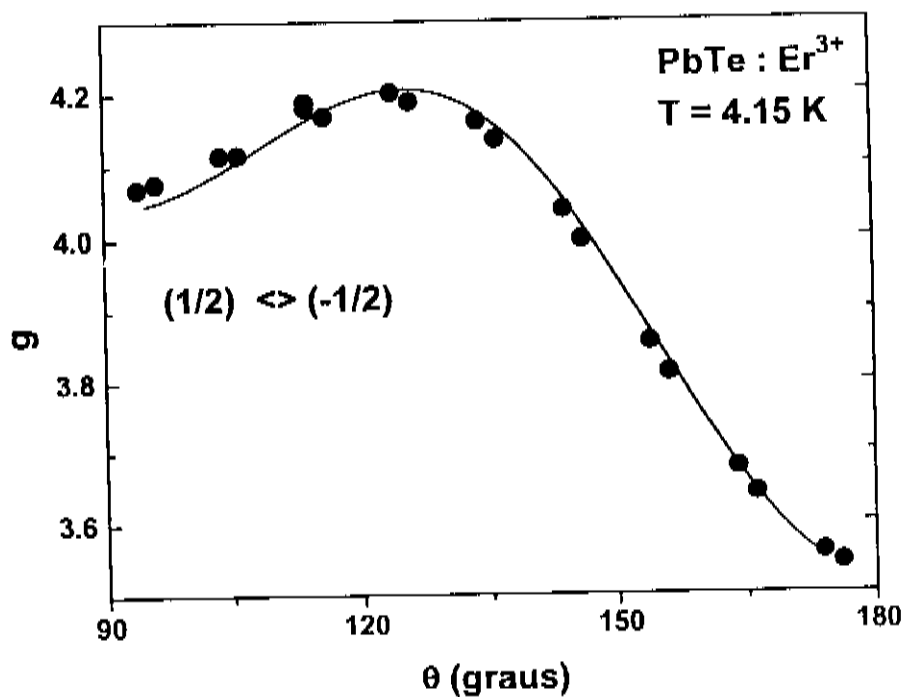


Figura 4.2: Anisotropia do fator giromagnético da ressonância mais intensa ( $I = 0$ ) mostrada na figura 4.1. O campo magnético é rotado no plano (110). A linha cheia é o melhor ajuste dos cálculos (veja texto) aos dados experimentais.

#### 4.2.2 Dy<sup>3+</sup> : Sítios cúbicos.

Na figura 4.3 vemos um espectro de RPE da amostra com Dy<sup>3+</sup> para o campo magnético orientado ao longo da direção [111]. As hiperfinas observadas provêm dos isótopos <sup>163</sup>Dy ( $I = 5/2$ ) e <sup>161</sup>Dy ( $I = 5/2$ ), cujas constantes hiperfinas são dadas por <sup>163</sup> $\mathcal{A} = 84.5 \pm 1$  gauss e <sup>161</sup> $\mathcal{A} = 59.4 \pm 1$  gauss. Como no caso do Er<sup>3+</sup>, as constantes hiperfinas estão de acordo com valores medidos em outros cristais cúbicos [16]. A linha principal vem do isótopo <sup>164</sup>Dy ( $I = 0$ ) e seu fator giromagnético é levemente anisotrópico, com valor médio de  $\simeq 6.5$ .

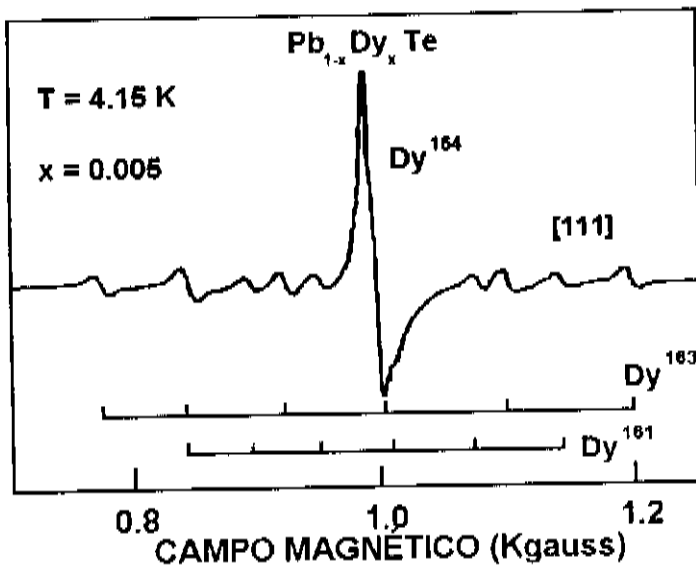


Figura 4.3: Espectro de RPE de  $\text{Dy}^{3+}$  em  $\text{PbTe}$  ao longo da direção  $[111]$ .

Como vimos no Capítulo 1, o valor de  $x$  para o  $\text{Dy}^{3+}$  pode ser obtido através do valor de  $x$  do  $\text{Er}^{3+}$ . Fazendo as contas obtemos  $x = -0.82$  e  $W > 0$ . Para esses valores de  $x$  e  $W$  obtem-se um dubleto  $\Gamma_6$  como estado fundamental e um  $\Gamma_8$  (bastante próximo) como primeiro estado excitado. O fator giromagnético de um  $\Gamma_6$  isolado, para  $\text{Dy}^{3+}$ , é isotrópico e vale 6.667. A anisotropia observada ainda é motivo de estudos. Foi observado também uma forte anisotropia na largura de linha, a qual é sinal da presença de uma distribuição de deformações na rede [18].



### 4.2.3 Sítios Ortorrômnicos ( $\text{Er}^{3+}$ e $\text{Dy}^{3+}$ ).

A presença de vacâncias de chumbo nas imediações de sítios ocupados por um íon magnético deve dar origem a linhas adicionais, com simetria menor do que cúbica. Na figura 4.4 vemos a posição de tais linhas para a amostra dopada com  $\text{Er}^{3+}$  quando o campo magnético se desloca ao longo do plano (110). Na figura 4.5 vemos no insert os dados experimentais correspondentes para a mostra dopada com  $\text{Dy}^{3+}$ . No caso do  $\text{Dy}^{3+}$  foi possível acompanhar apenas duas linhas (numa região limitada do plano (110)) porque as outras linhas encontram-se mascaradas pela presença das hiperfinas. Devido a isso, vamos sempre nos referir à figura 4.4 para descrever o modelo teórico empregado.

Uma análise detalhada da variação angular da posição das linhas da figura 4.4 mostra que as direções [110],  $[\bar{1}\bar{1}0]$ , [101],  $[\bar{1}0\bar{1}]$ , [011] e  $[0\bar{1}\bar{1}]$  são eixos de simetria  $C_2$  dos sítios que deram origem a essas ressonâncias. Na figura 4.6 temos uma célula unitária de PbTe com um íon de  $\text{Er}^{3+}$  no centro. De acordo com o sistema de eixos dessa figura é fácil ver que existem 12 direções [110] ao longo das quais estão situados íons de  $\text{Pb}^{2+}$ . Se uma vacância de chumbo ocorrer em uma dessas direções, a uma distância tal que a relaxação provocada na rede seja sentida pelo  $\text{Er}^{3+}$ , a simetria do sítio que contém a Terra-Rara será  $C_{2v}$ , para um sistema de eixos cujo eixo z passa pela vacância e pela Terra-Rara. Sítios cujas vacâncias estão relacionadas por uma inversão não são distinguíveis, à primeira ordem em teoria de perturbação, pelo campo magnético. Esse é o motivo pelo qual vemos apenas 6 linhas ao invés de 12. Devido a isso podemos considerar apenas 6 sítios com simetria  $D_{2h}$ , cujos parâmetros de campo cristalino, na notação de Stevens (Capítulo 1), são  $B_2^0$ ,  $B_2^2$ ,  $B_4^0$ ,  $B_4^2$ ,  $B_4^4$ ,  $B_6^0$ ,  $B_6^2$ ,  $B_6^4$  e  $B_6^6$ .

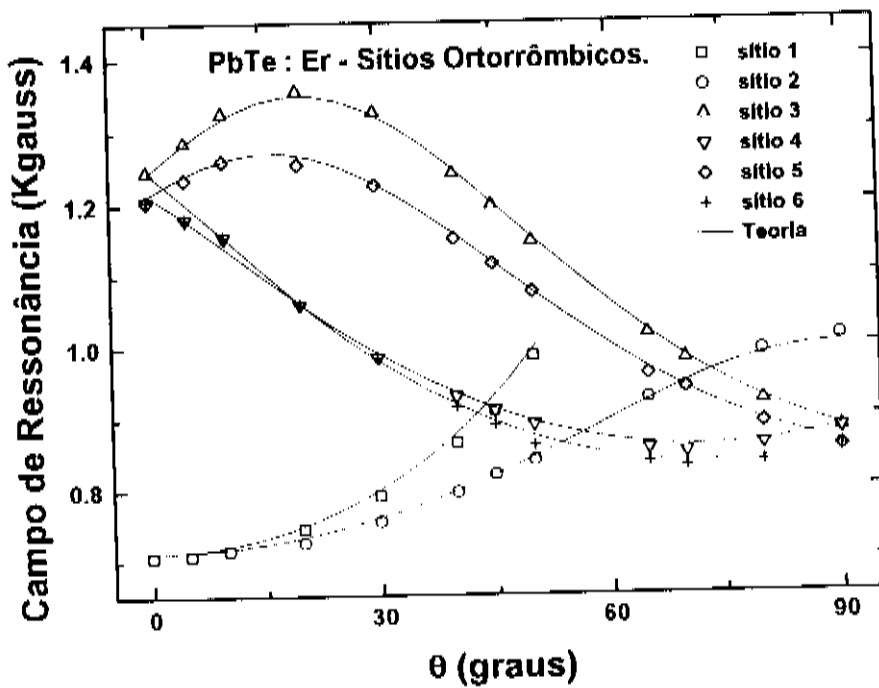


Figura 4.4: Anisotropia das linhas de  $\text{Er}^{3+}$  dos sítios de simetria ortorrômbrica. O campo magnético percorre aproximadamente (veja texto) o plano (110). As linhas cheias são o melhor ajuste obtido com a teoria descrita no texto.

Na figura 4.7 vemos os sistemas de eixos dos seis sítios em relação ao sistema  $x_e y_e z_e$  do cristal. Vamos nos referir aos sítios I a VI de acordo com os sistemas de eixos dessa figura. Da observação da figura 4.7 é fácil concluir que deveríamos ver apenas 4 linhas com simetria axial, pois quando o campo magnético percorre o plano (110) o sítio III é equivalente ao V e o IV é equivalente ao VI. No entanto, a não orientação correta da amostra na cavidade faz com que o campo não percorra exatamente o plano (110), dando origem à separação das linhas dos sítios equivalentes.

Levando em conta a densidade de vacâncias (que é a metade da densidade de portadores  $n_p = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ), a densidade de chumbos  $n_{Pb} = 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  e a densidade

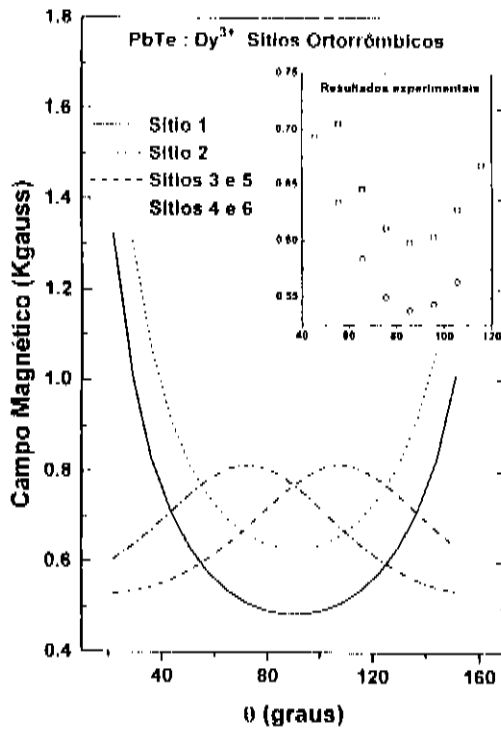


Figura 4.5: Simulação da anisotropia das linhas de  $Dy^{3+}$  dos sítios com simetria ortorrômbica. O campo magnético percorre o plano (110). No insert temos os dados das duas únicas linhas que foram observadas.

de Érbio  $n_{Er} = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , é possível estimar que a razão entre a intensidade das linhas ortorrômbicas e a intensidade das linhas cúbicas seja da ordem de  $10^{-8}$ . A razão observada experimentalmente foi  $10^{-5}$ . A causa dessa diferença se deve a efeitos de compensação de carga. A substituição de um íon de Chumbo com carga +2 por um íon de Érbio com carga +3 introduz um elétron a mais na rede. Tal elétron adicional tenderia a ficar nas proximidades do potencial atrativo do  $Er^{3+}$  e, muito provavelmente, iria se alojar em um  $Pb^{2+}$ . Caso o íon de chumbo escolhido pelo elétron se encontre numa das direções [110] teríamos novamente um sítio de  $Er^{3+}$  com simetria ortorrômbica.

#### 4.2.4 Obtenção dos parâmetros para simetria ortorrômbica.

A partir do que foi discutido ao final da última seção, parece-nos evidente que os sítios ortorrômbicos são, na sua grande maioria, sítios cúbicos que sofreram uma leve distorção ortorrômbica. Podemos então, para obter os campos de ressonância, usar o seguinte Hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{Zeem} + \mathcal{H}_{orto} , \quad (4.1)$$

onde o primeiro termo representa a interação Zeeman, e  $\mathcal{H}_{orto}$  é o campo cristalino ortorrômbico, dado, na notação de Stevens, por:

$$\mathcal{H}_{orto} = \sum_{n=1}^3 \sum_{m=1}^n B_{2n}^{2m} O_{2n}^{2m} , \quad (4.2)$$

para qualquer um dos sistemas de coordenadas da figura 4.7.

Devemos então fazer uma fitagem dos dados experimentais apresentados na figura 4.4 usando as equações 4.1 e 4.2. No entanto, devido ao número elevado de parâmetros  $B_n^m$  da equação 4.2, sabemos de antemão que o resultado de tal fitagem é totalmente dependente dos valores iniciais que dermos aos parâmetros. Felizmente, como vimos acima, os sítios ortorrômbicos são na verdade sítios cúbicos que sofreram uma leve distorção ortorrômbica. Isso nos permite então adotar um esquema de fitagem semelhante àquele discutido ao final do Capítulo 1. Ou seja, fazemos uma fitagem inicial onde os parâmetros  $B_n^m$  da equação 4.2 que pertencerem também à simetria cúbica não estão livres para variar; seus valores se mantêm fixos nos valores obtidos da fitagem de um sítio perfeitamente cúbico.

Para sabermos quais  $B_n^m$  pertencem à simetria cúbica precisamos reescrever o

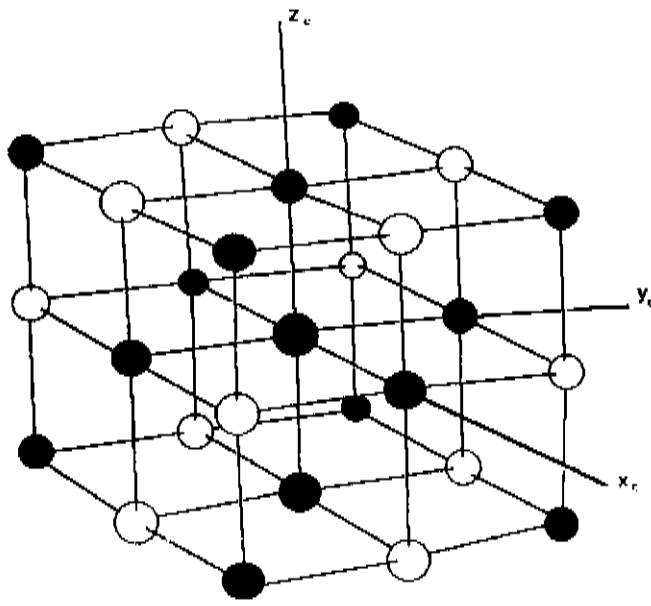


Figura 4.6: Célula unitária de PbTe com uma Terra-Rara no centro. A estrutura é tipo NaCl.

Hamiltoniano de campo cúbico [15]

$$\mathcal{H}_{crystal} = W \left[ \frac{x}{F_4} (\mathcal{O}_4^0 + 5\mathcal{O}_4^4) + \frac{1-|x|}{F_6} (\mathcal{O}_6^0 + 5\mathcal{O}_6^4) \right], \quad (4.3)$$

escrito com relação a  $x_c y_c z_c$  (figura 4.6), nos sistemas de eixos de cada um dos sítios da figura 4.7. Como os operadores de Stevens não são muito apropriados para serem rotados [19], vamos reescrever a equação 4.3 usando operadores  $\mathcal{O}_n^m$  definidos por Prather [20] e usar suas Tabelas de rotações de operadores. Obtemos para o Sítio I a seguinte expressão, já retransformada para operadores de Stevens:

$$\mathcal{H}_I = W \left[ \frac{x}{F_4} \left( -\frac{1}{4} \mathcal{O}_4^0 - 5\mathcal{O}_4^2 + \frac{105}{28} \mathcal{O}_4^4 \right) + \frac{1-|x|}{F_6} \left( -\frac{13}{8} \mathcal{O}_6^0 + \frac{105}{16} \mathcal{O}_6^2 + \frac{105}{8} \mathcal{O}_6^4 + \frac{231}{16} \mathcal{O}_6^4 \right) \right]. \quad (4.4)$$

É fácil ver na figura 4.7 que as rotações que transformam o sistema de coordenadas do Sítio I para o sistema de qualquer outro sítio são operações de simetria do grupo do cubo, logo a expressão dada na equação 4.4 serve para todos os sítios.

Vemos então que para os sistemas de coordenadas da figura 4.7 o campo cúbico possui os parâmetros de campo cristalino  $B_4^0$ ,  $B_4^2$ ,  $B_4^4$ ,  $B_6^0$ ,  $B_6^2$ ,  $B_6^4$  e  $B_6^6$ . Usando  $x = 0.653$  e  $W = 0.5$  (por exemplo), obtemos:

$$\begin{aligned}
 B_4^0 &= -1.29 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \\
 B_4^2 &= -5.75 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \\
 B_4^4 &= 3.26 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \\
 B_6^0 &= -3.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \\
 B_6^2 &= 1.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \\
 B_6^4 &= 3.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \\
 B_6^6 &= 2.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}.
 \end{aligned} \tag{4.5}$$

Fazemos então uma primeira fitagem onde apenas  $B_2^0$  e  $B_2^2$  estão livres para variar. Isso nos permite obter os seguintes valores:

$$\begin{aligned}
 B_2^0 &= 2.72 \times 10^{-1} \text{ cm}^{-1} \\
 B_2^2 &= -1.38 \times 10^{-1} \text{ cm}^{-1}.
 \end{aligned} \tag{4.6}$$

Fazemos uma fitagem final, onde todos os 9 parâmetros  $B_n^m$  podem variar, partindo dos valores dados pelas equações 4.5 e 4.6. Dessa fitagem obtemos os valores

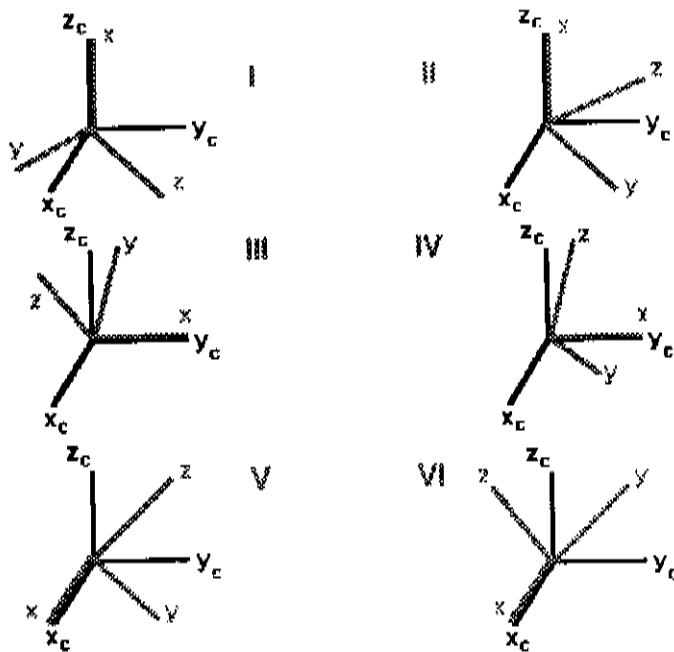


Figura 4.7: Sistemas de eixos dos 6 sítios ortorrômnicos. O sistema  $x_c y_c z_c$  é o mesmo da figura 4.6.

fnais:

$$\begin{aligned}
 B_2^0 &= 2.73 \times 10^{-1} \text{ cm}^{-1} \\
 B_2^2 &= -1.38 \times 10^{-1} \text{ cm}^{-1} \\
 B_4^0 &= -1.29 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \\
 B_4^2 &= -5.75 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \\
 B_4^4 &= 3.26 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \\
 B_6^0 &= -3.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \\
 B_6^2 &= 1.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \\
 B_6^4 &= 3.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \\
 B_6^6 &= 2.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}.
 \end{aligned}
 \tag{4.7}$$

que nos fornecem as linhas cheias da figura 4.4. Da comparação de  $B_2^m$  com  $B_4^m$  e  $B_6^m$  vemos que os termos de quarta e sexta ordem são predominantes, de acordo com o nosso modelo de que a distorção ortorrômbrica é uma leve perturbação à simetria cúbica.

Para as linhas ortorrômbricas do  $\text{Dy}^{3+}$  o ideal seria podermos repetir o esquema de fitagem descrito acima, pois nesse caso, ao contrário do  $\text{Er}^{3+}$ , poderíamos inclusive obter o valor de  $W$ . No caso do  $\text{Er}^{3+}$  o estado fundamental dos sítios cúbicos é um  $\Gamma_8$ . Logo, a anisotropia das linhas dos sítios ortorrômbricos depende apenas de  $B_2^0$ ,  $B_2^2$  e das funções de onda do  $\Gamma_8$ . Como tais funções de onda só dependem de  $x$ , a fitagem da posição das linhas ortorrômbricas não nos permite obter  $W$ .

No caso do  $\text{Dy}^{3+}$  a situação é diferente. os sítios cúbicos têm um estado fundamental  $\Gamma_6$  (isotrópico) e um  $\Gamma_8$  (anisotrópico) como primeiro estado excitado (a aproximadamente  $10 \text{ cm}^{-1}$ ). A anisotropia das linhas ortorrômbricas depende do quanto os termos  $B_2^0$  e  $B_2^2$  misturam o  $\Gamma_8$  excitado com o  $\Gamma_6$  fundamental. Ou seja, a posição das linhas ortorrômbricas depende de  $x$ ,  $W$ ,  $B_2^0$  e  $B_2^2$ . Logo, em tese, seria possível obter  $W$  para  $\text{Dy}^{3+}$ .

No entanto a pequena quantidade de dados experimentais não nos permite fazer uma fitagem confiável. Fizemos uma simulação, que é mostrada na figura 4.5. calculamos  $B_2^0$  e  $B_2^2$  a partir dos valores obtidos para  $\text{Er}^{3+}$  e ajustamos os outros parâmetros, obtendo:

$$\begin{aligned} W &= 0.6 \text{ cm}^{-1}, \\ x &= -0.994, \\ g_J &= 1.6. \end{aligned}$$

Tais resultados, obviamente, devem ser tomados com cautela. A separação do multiplete fundamental produzida pelo campo cristalino ( $\Delta \simeq 300 \text{ cm}^{-1}$ ) é inusitadamente elevada. Valores típicos, para um campo cristalino cúbico, ficam em torno de  $100 \text{ cm}^{-1}$ . E o valor de  $g_J$  sofreu um acréscimo de  $\simeq 20\%$ , para o qual não haveria explicação possível. No entanto acreditamos que a disponibilidade de mais dados, através



de medidas em outros planos de simetria, permitiria a obtenção de resultados bastante confiáveis.

### 4.3 $\text{Pb}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Te}$ ( $x=0.005$ ).

Na figura 4.8 temos o espectro de RPE de  $\text{Yb}^{3+}$  a  $4.2\text{ K}$  para o campo magnético ao longo da direção  $[111]$ . A ressonância mais intensa corresponde ao isótopo  $^{170}\text{Yb}$  ( $I = 0$ ) e a estrutura hiperfina é proveniente dos isótopos  $^{171}\text{Yb}$  ( $I = 1/2$ ) e  $^{173}\text{Yb}$  ( $I = 5/2$ ); os valores medidos para as constantes hiperfinas foram  $^{171}\mathcal{A} = 580 \pm 10\text{ gauss}$  e  $^{173}\mathcal{A} = 186 \pm 5\text{ gauss}$ . O valor de  $g$  da ressonância principal é isotrópico e vale  $2.54 \pm 0.05$ . A largura de linha é anisotrópica e a linha é Dysoniana. Fazendo a transposição dos valores de  $x$  e  $W$  do  $\text{Er}^{3+}$  para o  $\text{Yb}^{3+}$  obtemos  $x = -0.91$  e  $W > 0$ . Tais valores fornecem um dubleto  $\Gamma_6$  como estado fundamental. O valor previsto teoricamente para um dubleto  $\Gamma_6$  do  $\text{Yb}^{3+}$  é 2.667. A redução observada pode ser atribuída a efeitos de covalência [7].

Não observamos nenhuma linha proveniente de sítios de baixa simetria. Isso pode ser explicado pelo fato de o estado  $\Gamma_6$  fundamental encontrar-se bastante afastado do primeiro estado excitado (que é um  $\Gamma_8$ ). Dessa forma, como a distorção ortorrômbica é apenas uma perturbação, ela mistura muito pouco o primeiro estado excitado com o estado fundamental. Isso faz com que as linhas produzidas pela distorção não possam ser vistas pois sua posição é muito próxima da posição da linha principal.

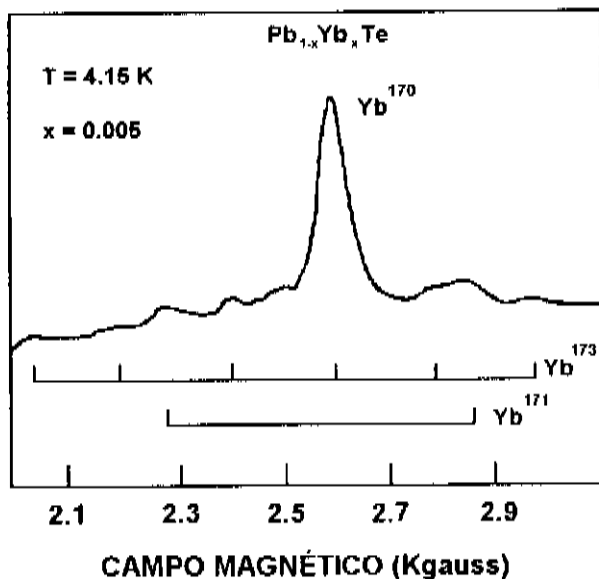


Figura 4.8: Espectro de RPE de Yb<sup>3+</sup> em PbTe ao longo da direção [111].

## 4.4 Conclusões.

Nossa análise dos resultados experimentais indica que as Terras-Raras substituem os íons de Pb<sup>2+</sup>. Observamos linhas de RPE com simetria cúbica e com simetria ortorrômbica. A análise dos resultados dos sítios cúbicos de Er<sup>3+</sup> permitiram obter  $A_4 \langle r^4 \rangle / A_6 \langle r^6 \rangle \simeq 20$ . Os sítios ortorrômbicos foram associados a deformações causadas pelas vacâncias de chumbo e a efeitos de compensação de carga gerados pela substituição de um Pb<sup>2+</sup> por uma Terra-Rara trivalente. Foi possível verificar que, para a concentração de Terras-Raras das amostras estudadas ( $\simeq 0.5\%$ ), as deformações observadas representam uma pequena perturbação à simetria dos sítios cúbicos. Seria interessante

analisar os dados de amostras com concentrações diferentes tanto de Terras-Raras como de vacâncias de chumbo.

# Bibliografia

- [1] J. D. Kingsley and M. Aven, *Phys. Rev.* **155**, 235 (1967).
- [2] V. A. Kasatikin, V. F. Masterov, V. V. Romanov, B. E. Samorukov and K. F. Shtelmakh, *Sov. Phys. Semicond.* **16**, 106 (1982).
- [3] V. F. Masterov, K. F. Shtelmakh and L. F. Zakharenkov, *Sov. Phys. Semicond.* **21**, 223 (1987).
- [4] M. Baeumler, J. Schneider, F. Kohl and E. Tomzig, *J. Phys. C*, **20**, L963 (1987).
- [5] D. R. Lovett, *Semimetals and Narrow Gap Semiconductors* (Pion Ltd., London, 1977).
- [6] I. Melnailis and T. C. Harman, in: *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 5, Ed. R. K. Willardson and A. C. Beer (Academic Press, New York/London, 1970), pg 111.
- [7] H. Preier, *Appl. Phys.* **20**, 189 (1979).
- [8] A. Vanhaunderde and R. Frey, in *International Quantum Electronics Conference*, Vol. 9, Technical Digest Series, pg 5 (Optical Society of America, Washington, 1994).

- [9] K. Lischka, Phys. Stat. Sol. (b) **133**, 17 (1986).
- [10] L. A. Hemstreet, Phys. Rev. B **12**, 1212 (1975).
- [11] E. Belorizky, Y. Ayant, D. Descamps and Y. Merle D 'Aubigine, J. de Physique **27**, 313 (1966).
- [12] R. A. B. Devine and J. M. Moret, Phys. Letters **41** A, 11 (1972).
- [13] R. S. Allgaier and W. W. Scanlon, Phys. Rev. **111**, 1029 (1958).
- [14] F. J. Dyson, Phys. Rev. **98**, 349 (1955).
- [15] K. R. Lea, M. J. M. Leask and W. P. Wolf, J. Phys. Chem. Solids, **23**, 1381 (1962).
- [16] A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions* (Dover, New York, 1986).
- [17] U. Walter, J. Phys. Chem. Solids, **45**, 401, (1984); M. Loewenhaupt, Physica B **163**, 479 (1990).
- [18] S. B. Oseroff and R. Calvo, Phys. Rev. B **18**, 3041 (1978).
- [19] H. A. Buckmaster, Can. J. Phys. **40**, 1670 (1962).
- [20] J. L. Prather, *Atomic Energy Levels in Crystals*, National Bureau of Standards Monograph 19 (U. S. Gov. Printing Office, Washington, 1961).
- [21] W. Low and R. S. Rubins, Phys. Rev. **131**, 2527 (1963).

# Capítulo 5

## Interpretação de Medidas de RPE, Espalhamento Raman e Suscetibilidade em $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$ e $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ .

### 5.1 Introdução

Compostos do tipo  $\text{Ln}_2\text{CuO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Pr}$  ou  $\text{Sm}$ ) assumiram um grau de importância bastante alto ao final da década passada com a descoberta de que a substituição de  $\text{Ln}$  por  $\text{Ce}$ , seguido de annealing em atmosfera redutora, podia transformá-los em supercondutores [1], [2].

A estrutura eletrônica desses supercondutores difere de forma significativa dos primeiros supercondutores com planos de óxido de cobre a serem descobertos [3], cujo

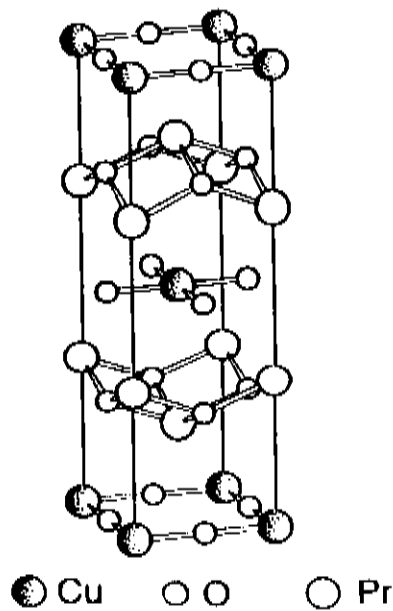


Figura 5.1: Célula unitária de  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$ .

composto base era o  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Nesses últimos compostos um dopante divalente ( $\text{Sr}^{2+}$  ou  $\text{Ba}^{2+}$ ) retirava elétrons dos planos de cobre, criando buracos predominantemente nos orbitais 2p dos oxigênios, sendo que tais buracos são os portadores da supercorrente.

Já no caso de  $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Pr}$  ou  $\text{Sm}$ ), foi observado um coeficiente Hall negativo [2]. Esse fato, juntamente com a capacidade do Ce de existir no estado tetravalente, sugere que os planos de cobre são dopados com elétrons que transformam alguns dos  $\text{Cu}^{2+}$  (com  $S = 1/2$ ) em  $\text{Cu}^{1+}$  (com  $S = 0$ ). Teríamos então portadores negativos de supercorrente.

Tais diferenças na estrutura eletrônica dos dois compostos têm implicações teóricas

bastante importantes. Do ponto de vista das teorias propostas para explicar a supercondutividade de alta  $T_c$  os novos materiais são um desafio, uma vez que a maioria das teorias propõem como mecanismo de supercondutividade o emparelhamento de dois buracos dos orbitais 2p dos oxigênios mediado por alguma flutuação de carga ou de spin [4].

Outro aspecto importante desses supercondutores refere-se à sua estrutura cristalina. Na figura 5.1 temos uma célula unitária de  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$ . Ao contrário de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , os planos de Cu-O apresentam uma estrutura genuinamente planar, não possuindo os oxigênios apicais que dão origem ao octaedro de oxigênios ao redor dos cobres em  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Portanto, a despeito da sua temperatura de transição supercondutora ser relativamente baixa ( $T_c \simeq 24 \text{ K}$ ), os supercondutores do tipo-n são os mais fundamentais dos supercondutores de alta  $T_c$ , e também são os mais amenos ao tratamento teórico.

Finalmente, o campo cristalino sentido pelas Terras-Raras em  $\text{Ln}_2\text{CuO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Nd, Pr ou Sm}$ ) tem sido motivo de muita investigação experimental e teórica. Podemos listar dois motivos.

- A interação de campo cristalino no sítio das Terras-Raras constitui uma maneira de testar a simetria local e a distribuição de carga nos planos de Cu-O, podendo dessa forma monitorar os efeitos causados pela dopagem com Ce.
- Pelo menos dois desses compostos ( $\text{Ln} = \text{Nd e Sm}$ ) são exemplos de supercondutores magnéticos [5], onde a baixas temperaturas a ordem antiferromagnética de longo alcance das Terras-Raras coexiste com a supercondutividade. Tal coe-



xistência é intrigante devido às condições especiais usualmente necessárias à manutenção desses dois fenômenos. Sabemos que a ordem magnética das Terras-Raras está diretamente associada aos níveis de energia gerados pelo campo cristalino.

Portanto, com vistas a obter informações sobre o campo cristalino nos sítios de  $\text{Pr}^{3+}$  em  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ , vamos apresentar a interpretação teórica do seguinte conjunto de medidas:

1. RPE em banda X ( $\nu = 9.2 \text{ GHz}$ ) de 0.5% de  $\text{Gd}^{3+}$  em monocristais de  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.15$ ).
2. Espalhamento Raman de excitações de campo cristalino dentro do multiplete fundamental ( $^3\text{H}_4$ ) de  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  ( $x = 0$  e  $x = 0.15$ ).
3. Medidas de Suscetibilidade Magnética em monocristais de  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  ( $x = 0$  e  $x = 0.15$ ).

Com a interpretação de tais medidas esperamos contribuir para um melhor entendimento das propriedades desta importante classe de materiais.

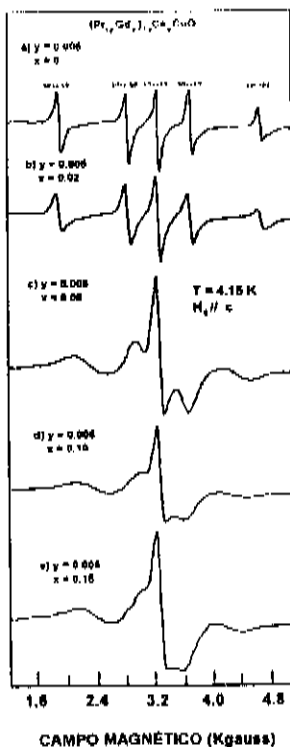


Figura 5.2: Espectro de RPE de  $Gd^{3+}$  em  $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$  para  $0 \leq x \leq 0.15$  e campo externo paralelo ao eixo  $c$  do cristal.

## 5.2 RPE de $Gd^{3+}$ em $(Pr_{1-y}Gd_y)_{2-x}Ce_xCuO_4$ ( $y = 0.005$ e $0 \leq x \leq 0.15$ )<sup>1</sup>.

A figura 5.2 mostra o espectro de RPE de  $\sim 0.5\%$  de  $Gd^{3+}$  para vários cristais de  $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$  à temperatura de hélio líquido, com o campo magnético paralelo ao eixo  $c$  do cristal. A figura 5.3 mostra a anisotropia do espectro para três amostras da figura 5.1, quando o campo magnético é rotado no plano  $(010)$ . Em todos os casos a anisotropia foi bem descrita pelo Hamiltoniano de spin apropriado à simetria  $C_{4v}$  dos

<sup>1</sup>A análise teórica dessas medidas foi feita por Gaston E. Barberis e José Valdivia Leon.

Tabela 5.1: Parâmetros de campo cristalino para  $Gd^{3+}$  em  $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$ ,  $b_{nm}$  ( $10^{-4}$   $cm^{-1}$ ),  $T = 4.15$  K.

x	$b_{20}$	$b_{40}$	$b_{44}$
0	-417(5)	-36(2)	42(2)
0.02	-411(5)	-35(2)	40(2)
0.05	-350(10)	-32(3)	40(3)
0.10	-324(20)	-31(4)	40(4)
0.15	-320(20)	-32(4)	40(4)

sítios de  $Gd^{3+}$ :

$$\mathcal{H} = g_{\parallel}\mu_B H_x S_x + g_{\perp}\mu_B (H_x S_x + H_y S_y) + b_{20}\mathcal{O}_{20} + b_{40}\mathcal{O}_{40} + b_{44}\mathcal{O}_{44}, \quad (5.1)$$

onde  $g_{\parallel}$  e  $g_{\perp}$  são os fatores giromagnéticos para o campo magnético paralelo e perpendicular ao eixo  $c$ , respectivamente. Os  $\mathcal{O}_{nm}$  são os operadores de Stevens (Capítulo 1),  $b_{nm}$  são os parâmetros de campo cristalino correspondentes e  $\mu_B$  é o magneton de Bohr. Na equação 5.1 nós consideramos operadores de spin só até quarta ordem porque os valores dos parâmetros de sexta ordem estão contidos dentro do erro experimental. As linhas sólidas da figura 5.2 são a melhor fitagem dos dados experimentais, obtida com a equação 5.1. Como o efeito Zeeman é da mesma ordem que o splitting de campo cristalino, os parâmetros foram obtidos através da diagonalização completa do Hamiltoniano da equação 5.1. A Tabela 5.1 mostra os resultados obtidos para os  $b_{nm}$ . Como o efeito Zeeman é independente da concentração de Ce, os valores de  $g$  não são incluídos na Tabela 5.1. Os valores obtidos a 4.15 K foram:  $g_{\parallel} = 1.985 \pm 0.005$ , e  $g_{\perp} = 2.04 \pm 0.005$ . A anisotropia ( $g_{\perp} - g_{\parallel}$ ) à temperatura de hélio líquido é menor.

A figura 5.4 mostra a simulação do espectro da figura 5.2. Os cálculos foram

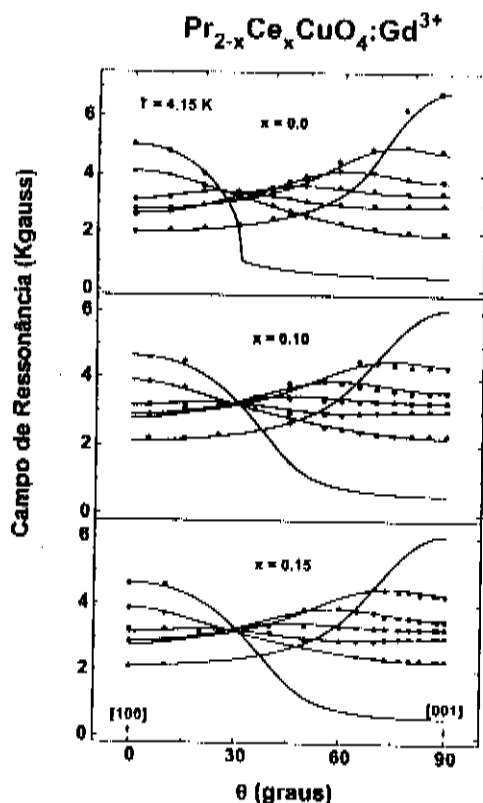


Figura 5.3: Dependência angular do espectro de RPE no plano (010) para  $\text{Gd}^{3+}$  em  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  ( $x = 0, 0.1, 0.15$ ). As linhas cheias são o melhor ajuste obtido usando a equação 5.1 (veja texto).

feitos usando-se os parâmetros da Tabela 5.1, as probabilidades de transição calculadas a partir das funções de onda e fatores de população de Boltzmann para cada transição. Também foram usadas na figura 5.4 formas de linha Dysonianas [6] com caráter metálico maior quanto maior a concentração de  $\text{Ce}^{4+}$ . Usamos também larguras de linha proporcionais aos elementos de matriz de  $O_{20}$  para cada transição, com valores proporcionais à concentração de  $\text{Ce}^{4+}$ . Isso simula as inhomogeneidades do campo cristalino geradas pelas impurezas.

Tais resultados indicam que, além de um aumento na inhomogeneidade e no caráter metálico das amostras, associado ao processo de dopagem, há também uma redução de

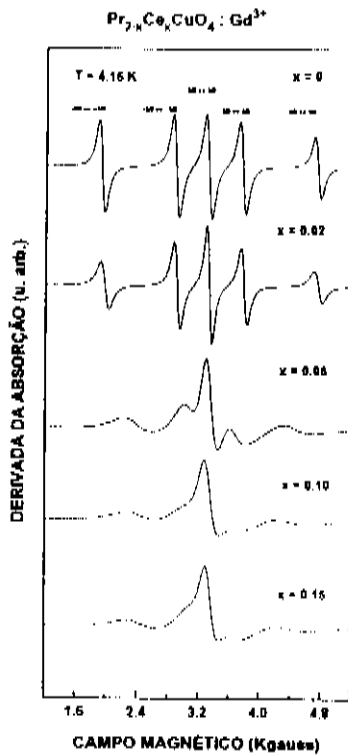


Figura 5.4: Simulação do espectro de RPE (veja texto) para  $\text{Gd}^{3+}$  em  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  (veja figura 5.2).

23% no parâmetro  $|b_{20}|$  no sítio de  $\text{Gd}^{3+}$  (veja Tabela 5.1). Usando um modelo de carga pontual simples [7], e levando em conta a redução dos parâmetros de rede devido à substituição de  $\text{Pr}^{3+}$  por  $\text{Ce}^{4+}$  [8], deveríamos esperar um aumento em  $|b_{20}|$ . Logo, nossos resultados de RPE sugerem que a redução observada no valor de  $|b_{20}|$  pode ser atribuída a efeitos de transferência de carga.

## 5.3 Espalhamento Raman em $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$ e $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ .

Com o objetivo de verificar até que ponto a mudança do parâmetro  $b_{20}$  de um íon de tipo S ( $\text{Gd}^{3+}$ ,  $4f^7$ ) poderia se refletir nos parâmetros de campo cristalino de um íon não-S ( $\text{Pr}^{3+}$ ,  $4f^7$ ), foram feitas medidas de espalhamento Raman em monocristais de  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  e  $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ . Como as medidas de espalhamento Raman têm uma precisão da ordem de  $\text{cm}^{-1}$  e como um íon não-S sofre muito mais a influência do campo cristalino do que um íon tipo-S, foi preciso desenvolver cálculos bastante sofisticados para obter os níveis de energia do  $\text{Pr}^{3+}$ .

### 5.3.1 Cálculo dos níveis de energia de $\text{Pr}^{3+}$ em $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$ .

As contas foram feitas usando o formalismo de Operadores Tensoriais, descrito no Capítulo 1. O Hamiltoniano usado foi:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \mathcal{H}_0 + \sum_{k=0,2,4,6} F^k(nf, nf) f_k + \zeta_f A_{SO} + \alpha L(L+1) + \beta G(G_2) + \gamma G(G_7) \\ & + \sum_{h=0,2,4} m_h M^h + \sum_{f=2,4,6} p_f P^f + \sum_{k,q,i} B_q^{(k)} C_q^{(k)}(i). \end{aligned} \quad (5.2)$$

Vamos dar uma breve descrição de cada um dos termos. Uma descrição um pouco mais detalhada, incluindo referências, pode ser obtida em Carnall et. al. [9], onde é feita uma análise sistemática dos níveis de energia de todos os lantanídeos em  $\text{LaF}_3$ . Os valores dos parâmetros de “íon livre” para os nossos cálculos com  $\text{Pr}^{3+}$  foram retirados dessa referência.

Na equação 5.2  $\mathcal{H}_0$  representa o potencial efetivo esfericamente simétrico sentido por um elétron. Seu efeito é simplesmente transladar todos os estados de uma mesma configuração.  $F^k$  e  $\zeta_f$  são as integrais associadas à interação eletrostática e à interação spin-órbita, respectivamente;  $f_k$  e  $A_{SO}$  são operadores que dão a dependência angular das duas interações. Os termos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  estão associados a efeitos de interação de configurações causados por interações eletrostáticas [10];  $L$  é o momento angular orbital total e  $G(G_2)$  e  $G(R_7)$  são os operadores de Casimir para os grupos não simétricos  $G_2$  e  $R_7$ . O termo envolvendo as integrais de Marvin  $M^h$  ( $h = 0, 2, 4$ ) [11] representa correções relativísticas às interações spi-spin e spin-outra-órbita [12]. O termo envolvendo os parâmetros  $p_f$  ( $f = 2, 4, 6$ ) representa a interação spin-órbita eletrostaticamente correlacionada [12].

Uma ótima referência para aprofundar a discussão sobre essas interações é o livro de Judd [13] sobre o uso de Operadores Tensoriais em Física Atômica. Quase todos os termos da equação 5.2 encontram-se desenvolvidos em expressões envolvendo símbolos  $3j$  e  $6j$  e elementos reduzidos de matriz. Tais expressões foram empregadas no programa usado para a diagonalização de  $\mathcal{H}$ .

O último termo da equação 5.2, envolvendo os parâmetros  $B_q^{(k)}$  (na notação tensorial, Capítulo 1) descreve o campo cristalino no sítio de  $\text{Pr}^{3+}$ . Uma análise da figura 5.1 indica que a simetria de tais sítios é  $C_{4v}$ . Os parâmetros para tal simetria são  $B_0^2$ ,  $B_2^2$ ,  $B_0^4$ ,  $B_4^4$ ,  $B_0^6$  e  $B_4^6$ . Os valores dos parâmetros  $B_q^{(k)}$  foram retirados de Boothroyd et. al. [14], onde é feita uma análise aprofundada de medidas de Espalhamento Inelástico de Neutrons em mono-cristais de  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  e  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ . Tais valores (coluna I da Tabela 5.2) são usados como ponto de partida para a análise dos espectros Raman de  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  e  $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ .

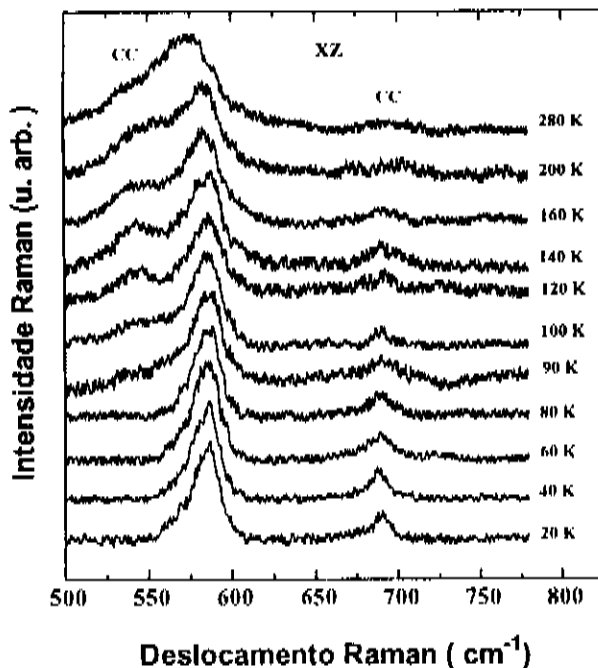


Figura 5.5: Dependência com a temperatura da transição de campo cristalino situada a  $156 \text{ cm}^{-1}$ . Polarização XZ.

Usamos então uma base  $\{|4f^2 LSJM_J\rangle\}$ , contendo todos os 13 multipletos da configuração  $4f^2$  de  $\text{Pr}^{3+}$  (num total de 91 estados), para diagonalizar o Hamiltoniano da equação 5.2.

### Espectro Raman para $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$ .

Na figura 5.5 vemos a dependência com a temperatura dos espectros Raman obtidos para  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$ . Da análise das linhas observadas foi possível identificar excitações de campo cristalino a  $156$ ,  $540$  e  $690 \text{ cm}^{-1}$  [15]. Na Tabela 5.2 temos, na segunda coluna,



Tabela 5.2: Parâmetros de campo cristalino  $B_q^k$  (meV) de  $\text{Pr}^{3+}$ , parâmetros de troca  $J_{TR-TR}$  (meV), concentração de  $\text{Gd}^{3+}$   $c$  (ppm, relativa ao Pr) e fatores  $n_i$  usados no cálculo da suscetibilidade magnética.

$B_q^k$	$\text{Pr}_2\text{CuO}_4$		$\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$			
	INS	Raman	Site I	Site II	Site IIIa	Site IIIb
$B_0^2$	-28	-30	-30	-17	-35	-29
$B_2^2$	0	0	0	0	0	4
$B_0^4$	-301	-275	-285	-297	-250	-275
$B_0^6$	26	21	25	41	19	21
$B_4^4$	228	228	228	228	228	228
$B_4^6$	224	224	224	224	224	224
$J_{\text{Pr-Pr}}$	-7(1)		7(1)			
$J_{\text{Gd-Pr}}$	-0.5(1)		-0.5(2)			
$c$	~ 350		~ 70			
$n_i$			0.31	0.45	-	0.24
$n_i$			0.46	0.42	0.12	-

os valores dos parâmetros  $B_q^{(k)}$  que fornecem níveis de energia compatíveis com as linhas Raman observadas. Na figura 5.6 temos os esquemas de níveis correspondentes aos parâmetros da Tabela 5.2. A linha a  $156 \text{ cm}^{-1}$  ( $T = 20 \text{ K}$ ) corresponde a uma transição do estado  $\Gamma_4$  fundamental ao primeiro estado excitado ( $\Gamma_5$ , veja coluna II da figura 5.6). A linha a  $540 \text{ cm}^{-1}$  (que aparece apenas a partir de  $100 \text{ K}$ ) corresponde a transições entre o primeiro estado excitado e vários níveis de energia mais alta, particularmente para o outro  $\Gamma_5$  situado a  $\simeq 680 \text{ cm}^{-1}$ . Finalmente, a linha a  $690 \text{ cm}^{-1}$  ( $T = 20 \text{ K}$ ) corresponde a transições entre o estado fundamental  $\Gamma_4$  e os estados  $\Gamma_5$  ( $\simeq 680 \text{ cm}^{-1}$ ) e  $\Gamma_2$  ( $\simeq 695 \text{ cm}^{-1}$ ).

## Espectro Raman para $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ .

Na figura 5.7 vemos uma comparação da linha a  $156\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  com a mesma linha para 3 amostras diferentes de  $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ . É fácil verificar o alargamento da linha devido à dopagem com Ce, bem como o surgimento de dois “ombros”, que sugerem a presença de pelo menos 3 picos. Tal estrutura observada na figura 5.7 para as amostras dopadas está de acordo com resultados obtidos para medidas de espalhamento de neutrons em  $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$  [14], que também apontam um razoável alargamento da linha a  $690\text{ cm}^{-1}$ . Medidas mais precisas de espalhamento de neutrons [18] indicam até a presença de dois picos nessa região, um a  $\simeq 653\text{ cm}^{-1}$  e outro a  $\simeq 710\text{ cm}^{-1}$ . As medidas de espalhamento Raman não conseguem identificar nenhuma estrutura nessa região, provavelmente devido a um alargamento excessivo das linhas.

Na figura 8 mostramos que o espectro **a** da figura 5.7 pode ser simulado pela superposição de 3 ou 4 lorentzianas, sendo dada na figura a posição e a largura das mesmas. Os espectros **b** e **c** da figura 5.7 podem ser simulados aproximadamente com os mesmos parâmetros.

Vamos mostrar que a estrutura de múltiplos picos da figura 5.8 pode ser associada à presença de três sítios diferentes de  $\text{Pr}^{3+}$ :

- **Sítio I**: Dá origem a uma linha situada a  $152\text{ cm}^{-1}$  na simulação com 3 lorentzianas e a  $150\text{ cm}^{-1}$  na simulação com 4 lorentzianas. Tal sítio teria uma vizinhança levemente perturbada com relação àquela do composto puro. Uma evidência disso é o fato de que compostos dopados com Ln (Ln = La, Y, Ce e Th) têm espec-

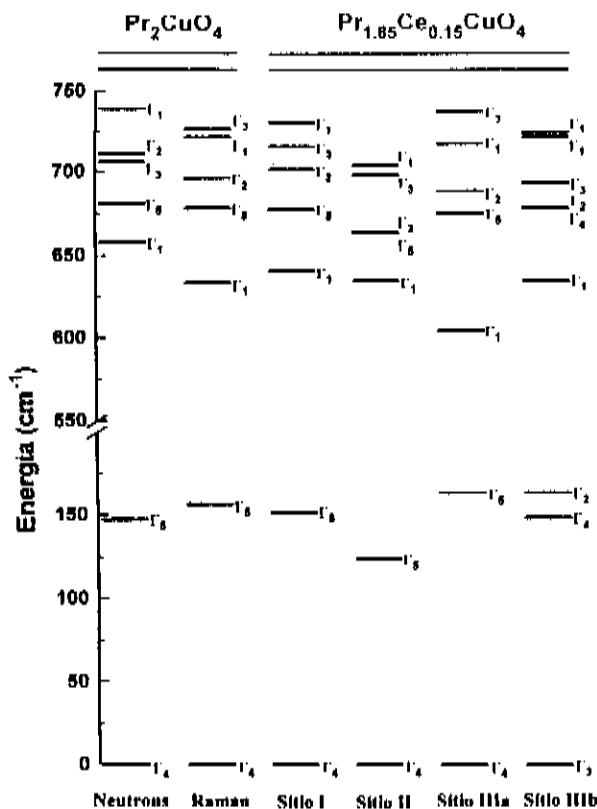


Figura 5.6: Esquema de níveis de campo cristalino para o multiplete fundamental de  $\text{Pr}^{3+}$  em  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  (Neutrons e Raman) e de  $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$  para sítios I, II, III-a e III-b.

tros Raman muito parecidos com o do composto puro (veja figura 5.9), bem como parâmetros de rede muito próximos daqueles do composto puro (veja Tabela 5.3). Na tabela 5.2, na terceira coluna, temos os parâmetros  $B_q^{(k)}$  que simulam os níveis de energia de um sítio tipo I, fornecendo um nível  $\Gamma_8$  a  $151 \text{ cm}^{-1}$  (figura 5.6, coluna 3).

- **Sítio II** : Dá origem a uma linha a  $122 \text{ cm}^{-1}$  para as duas simulações. O sítio II seria um sítio de  $\text{Pr}^{3+}$  cuja vizinhança sofreu uma forte influência da transferência de carga associada à substituição de um  $\text{Pr}^{3+}$  por um íon tetravalente. Note na figura 5.9 a ausência do pico inferior, na linha a  $\simeq 156 \text{ cm}^{-1}$ , no espectro das amostras dopadas com La e Y (que são trivalentes), quando comparados com os

espectros das amostras dopadas com Ce e Th (que são tetravalentes). Na Tabela 5.2, na quarta coluna, temos os parâmetros  $B_q^{(k)}$  que simulam os níveis de energia de um sítio tipo II, fornecendo um nível  $\Gamma_5$  a  $122\text{ cm}^{-1}$  (coluna 4 da figura 5.6). Note que o sítio II nos fornece níveis  $\Gamma_2$  e  $\Gamma_5$  a  $\simeq 664\text{ cm}^{-1}$ , próximo da linha de neutrons observada a  $\simeq 653\text{ cm}^{-1}$  por Sumarlin et. al. [18].

- **Sítio III** : Tal sítio, que fornece o “ombro” a alta energia ( $\simeq 163\text{ cm}^{-1}$ ) pode ter como origem uma das duas possibilidades abaixo:

- **Sítio III-a** : Fornece uma linha situada a  $\simeq 163\text{ cm}^{-1}$  (simulação com 3 lorentzianas). O sítio III-a teria origem na redução do volume da rede nas imediações de um sítio em que um íon  $\text{Pr}^{3+}$  foi substituído por um íon tetravalente ( $\text{Ce}^{4+}$  ou  $\text{Th}^{4+}$ ), cujo raio iônico é menor (veja Tabela 5.3). Um sítio de  $\text{Pr}^{3+}$  que estiver na região afetada por tal relaxação da rede sofrerá um aumento nos seus parâmetros de campo cristalino (principalmente  $B_0^2$ , coluna 5 da Tabela 5.2). Isso induzirá um maior afastamento entre o estado fundamental ( $\Gamma_4$ ) e o primeiro estado excitado ( $\Gamma_5$ ) (veja figura 5.6, coluna 5).

- **Sítio III-b** : Fornece duas linhas situadas a  $147$  e  $163\text{ cm}^{-1}$  (na simulação com 4 lorentzianas). Furusawa e Koyama [17], num experimento de difração de elétrons, apontam a presença de uma fase ortorrômbica em  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ . Isso separaria o nível  $\Gamma_5$  (dubleto) em dois singletos ( $\Gamma_2$  e  $\Gamma_4$ , veja figura 5.6, última coluna). Na Tabela 5.2, na última coluna, temos os parâmetros de campo cristalino (note a inclusão de  $B_2^2$ , devido à diminuição da simetria) que simulam os níveis de energia de um sítio III-b.

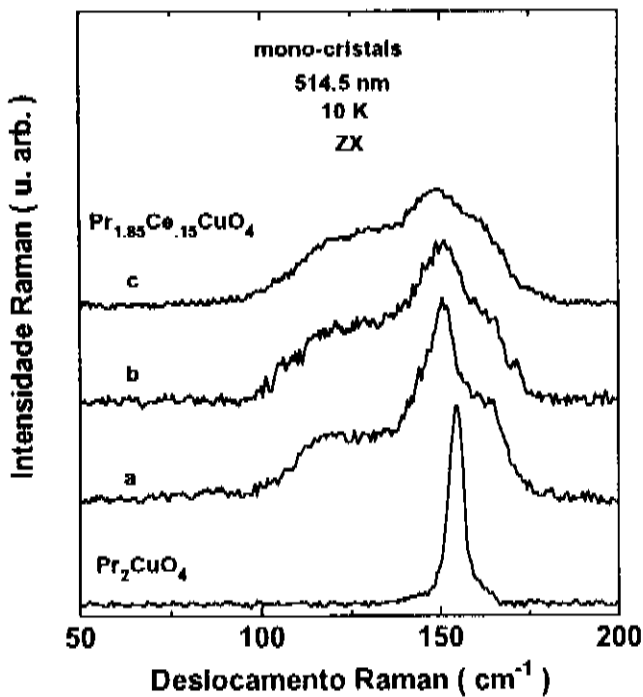


Figura 5.7: Excitações Raman de campo cristalino para  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  e três amostras diferentes de  $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ .

Desenvolvemos para  $\text{Nd}^{3+}$  uma versão simplificada do programa usado para calcular os níveis de energia de  $\text{Pr}^{3+}$ . Introduzimos apenas três multipletos excitados e descartamos algumas das interações presentes na equação 5.2. Com tal programa, partindo dos valores de  $B_q^{(k)}$  de Boothroyd et. al. [14] para  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ , e variando-os de acordo com as variações apresentadas na Tabela 5.2, obtivemos níveis de energia (para todos os tipos de sítios aqui discutidos) compatíveis com os dados de espalhamento de neutrons para  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$  [14], [18].

Para fazer uma comparação das variações obtidas em  $B_q^{(k)}$  com a variação obtida em  $b_{20}$  (redução de  $\simeq 23\%$ ) podemos fazer uma conta simples. Calculamos o valor médio

Tabela 5.3: Valores refinados de parâmetros de rede ( $\text{\AA}$ ) para  $\text{Pr}_{1.85}\text{TR}_{0.15}\text{CuO}_4$  (TR = Pr, La, Y, Ce, Th). O raio iônico ( $\text{\AA}$ ) é dado ao lado de cada TR.

	$\text{Pr}^{3+}(1.09)$	$\text{La}^{3+}(1.15)$	$\text{Y}^{3+}(0.93)$	$\text{Ce}^{4+}(1.01)$	$\text{Th}^{4+}(0.95)$
<b>a</b>	3.959(1)	3.963(1)	3.954(1)	3.9616(1)	3.967(1)
<b>c</b>	12.236(3)	12.257(3)	12.185(3)	12.1536(3)	12.186(3)

do parâmetro  $B_0^2$ , para os vários sítios discutidos, usando a equação:

$$\langle B_0^2 \rangle = \sum_{i=1}^3 n_i B_0^2(i),$$

onde  $i$  percorre os vários sítios e  $n_i = \left(\frac{l}{l_0}\right)_i$  é dado na Tabela 5.2 para cada sítio. Obtemos  $|\langle B_0^2 \rangle| \simeq 23 - 25 \text{ meV}$ . Isso representa uma diminuição de  $\simeq 22\%$  em relação ao valor para  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$ . Apesar do  $\text{Pr}^{3+}$  interagir muito mais com o campo cristalino do que o  $\text{Gd}^{3+}$ , obtivemos praticamente a mesma redução no parâmetro de campo cristalino  $B_0^2$ .

## 5.4 Medidas de Suscetibilidade Magnética em $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ( $x = 0$ e $x = 0.15$ ).

Na figura 5.10 temos os resultados das medidas de suscetibilidade magnética para o campo paralelo ( $\chi_{//}$ ) e perpendicular ( $\chi_{\perp}$ ) ao eixo  $c$  do cristal, para a amostra pura e para a amostra dopada com Ce. A linha cheia indica a melhor fitagem obtida com a teoria que passamos a descrever.

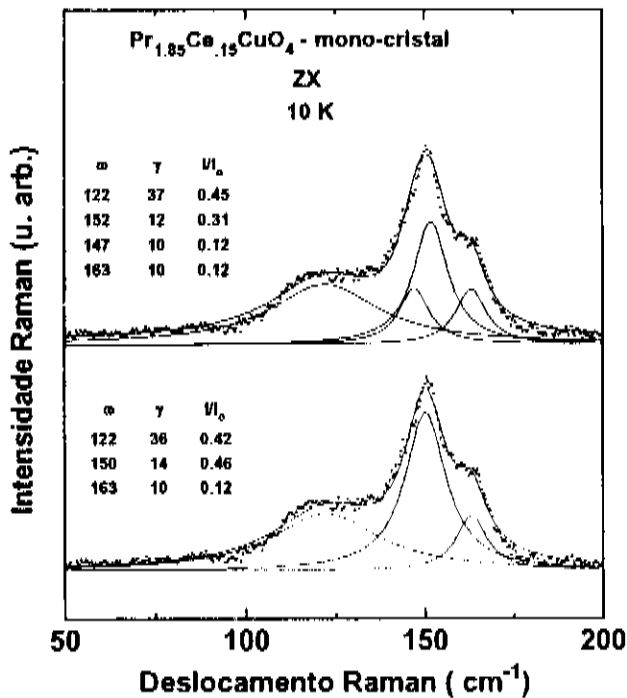


Figura 5.8: Excitações Raman de campo cristalino para a amostra **a** da figura 5.7. As tabelas mostram as posições  $\omega$  (cm<sup>-1</sup>), larguras  $\gamma$  (cm<sup>-1</sup>) e intensidades relativas  $n_i$ , correspondentes à simulação com três lorentzianas (a) e à simulação com 4 lorentzianas (b).

### 5.4.1 Suscetibilidade de campo cristalino.

Sejam  $|\Psi_i\rangle$  as auto-funções e  $E_i$  as auto-energias do Hamiltoniano  $\mathcal{H}_1$ :

$$\mathcal{H}_1 |\Psi_i\rangle = E_i |\Psi_i\rangle, \quad (5.3)$$

onde  $\mathcal{H}_1$  é a soma de  $\mathcal{H}$ , dado pela equação 5.2, com o Hamiltoniano da interação Zeeman. O índice  $i$  percorre os 91 estados da configuração  $4f^2$  do Pr<sup>3+</sup>. Para os parâmetros de campo cristalino usamos os valores da coluna 2 da Tabela 5.2, pois vamos calcular inicialmente a suscetibilidade da amostra não dopada. Podemos então

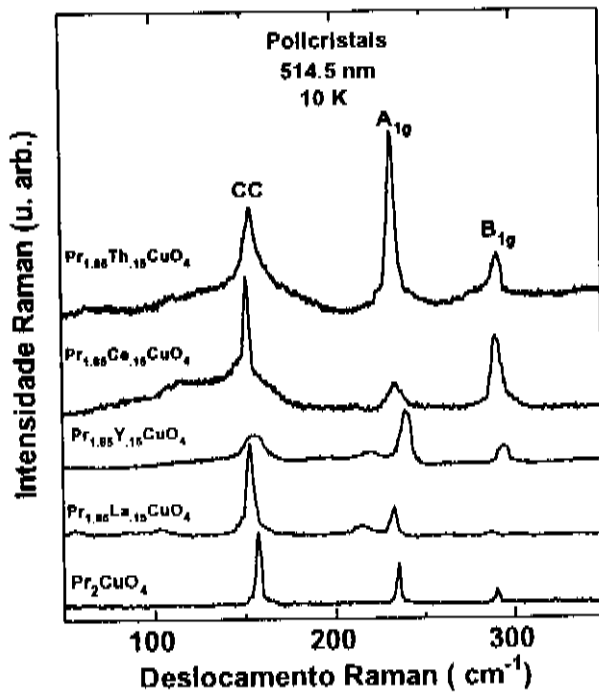


Figura 5.9: Espectro Raman de amostras policristalinas de  $\text{Pr}_{1.85}\text{R}_{0.15}\text{CuO}_4$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Y}, \text{Ce}$  e  $\text{Th}$ ) e  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$ .

escrever a suscetibilidade devido ao campo cristalino, para campo magnético paralelo ao eixo  $c$ , como:

$$\chi_{//}^{cc} = -\frac{N_0 \mu_B}{Z} \sum_{i=1}^{91} e^{-\frac{E_i}{kT}} \left\{ \frac{\langle \Psi_i | L_z + 2S_z | \Psi_i \rangle}{kT} \times \left[ \sum_{l=1}^{91} \frac{\partial E_l}{\partial H} \frac{e^{-\frac{E_l}{kT}}}{Z} - \frac{\partial E_i}{\partial H} \right] + \frac{\partial}{\partial H} \langle \Psi_i | L_z + 2S_z | \Psi_i \rangle \right\}, \quad (5.4)$$

onde  $N_0$  é o número de Avogadro,  $\mu_B$  é o magneton de Bohr,  $Z$  é a função de partição,  $H$  é o módulo do campo magnético,  $T$  é a temperatura ( $K$ ),  $k$  é a constante de Boltzmann e  $L_z$  e  $S_z$  são as componentes ao longo do eixo  $c$  dos momentos angulares orbital e de spin, respectivamente. Uma expressão semelhante fornece  $\chi_{\perp}^{cc}$ .

Na figura 5.11 comparamos os valores calculados para  $\chi_{//}^{cc}$  e  $\chi_{\perp}^{cc}$  com os dados



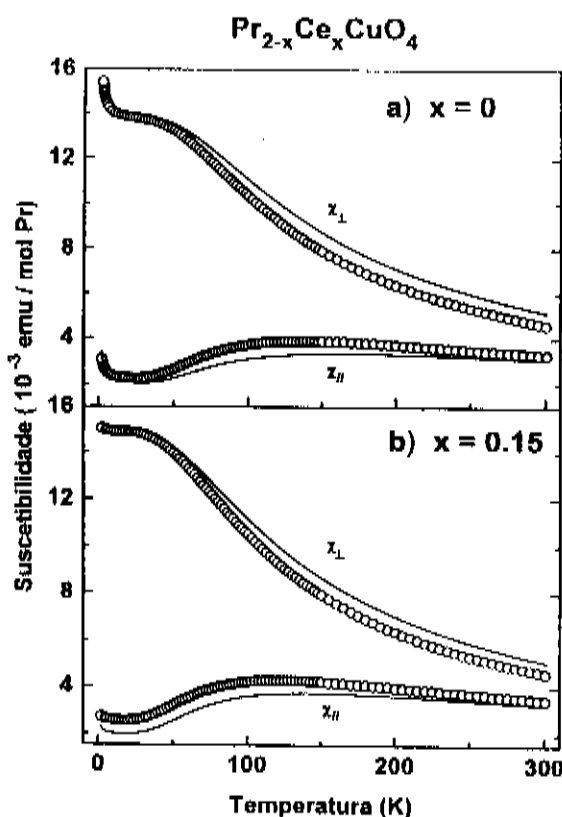


Figura 5.10: Dependência com a temperatura da suscetibilidade magnética ( $\chi$ ) para  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  ( $x = 0, 0.15$ )  $\chi_{\parallel}$  e  $\chi_{\perp}$  correspondem ao campo magnético paralelo e perpendicular ao eixo  $c$ , respectivamente. As linhas cheias são o melhor ajuste com a teoria.

experimentais. É notável a diferença entre a curva calculada para  $\chi_{\perp}^{\text{calc}}$  e os dados experimentais. Tal diferença não pode ser atribuída a um efeito proveniente do ordenamento antiferromagnético dos cobres [19], pois não foi vista nenhuma separação das linhas de RPE de  $\text{Gd}^{3+}$  que pudesse indicar uma contribuição proveniente dos spins dos cobres. Isso talvez se deva ao fato, comprovado por medidas recentes de magnetização e de difração de neutrons dependente do campo [20], de que os cobres se ordenam antiferromagneticamente numa estrutura não colinear. Isso significa que os spins de cobre se ordenam ao longo do eixo  $a$  em um plano de  $\text{CuO}_2$  e ao longo do eixo  $b$  nos planos vizinhos. Estão sendo feitos cálculos para verificar se isto implica que o campo magnético

produzido pelos cobres se anula nos sítios de  $\text{Pr}^{3+}$ .

Boothroyd et. al. [14] introduzem um campo molecular de 2.5 *Tesla* para melhorar a fitagem da suscetibilidade. Seu campo molecular, nos sítios de  $\text{Pr}^{3+}$ , aponta na direção [110]. A introdução da tal campo faz com que  $\chi_{\perp}^{cc}$  se aproxime do resultado experimental, no entanto não podemos concordar com a introdução de tal campo molecular, uma vez que seu efeito seria visto com certeza nos espectros de RPE de  $\text{Gd}^{3+}$ .

### 5.4.2 $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$ : Paramagneto de Vanvleck.

Sistemas como  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$ , que têm um singleto como estado fundamental, e que portanto apresentam, a baixas temperaturas, um palamar na suscetibilidade magnética, são chamados de paramagnetos de Vanvleck [21]. Um exemplo bastante conhecido é  $\text{TmSb}$  [22]. Nos materiais contendo Terras-Raras ocorre uma competição entre a interação de troca e o campo cristalino para determinar a natureza qualitativa da ordem magnética. Quando o estado fundamental é um singleto o campo cristalino pode dominar o efeito da interação de troca e evitar que o material se ordene magneticamente [23]. No entanto a interação de troca, apesar de ser incapaz de ordenar magneticamente o material, tem uma contribuição sensível na suscetibilidade magnética.

Bleaney [24] mostrou que é muito fácil introduzir o efeito da interação de troca no cálculo da suscetibilidade através de uma aproximação de campo molecular:

$$\chi_{\parallel,\perp}^{CF} = \frac{\chi_{\parallel,\perp}^{CF}}{1 - j_{\text{Pr}-\text{Pr}} \left(\frac{g_J-1}{g_J}\right)^2 \frac{\chi_{\parallel,\perp}^{CF}}{\mu_B^2 N_0}}, \quad (5.5)$$

onde  $j_{\text{Pr}-\text{Pr}}$  é a interação de troca total de um íon  $\text{Pr}^{3+}$  com todos os  $\text{Pr}^{3+}$  da vizinhança,

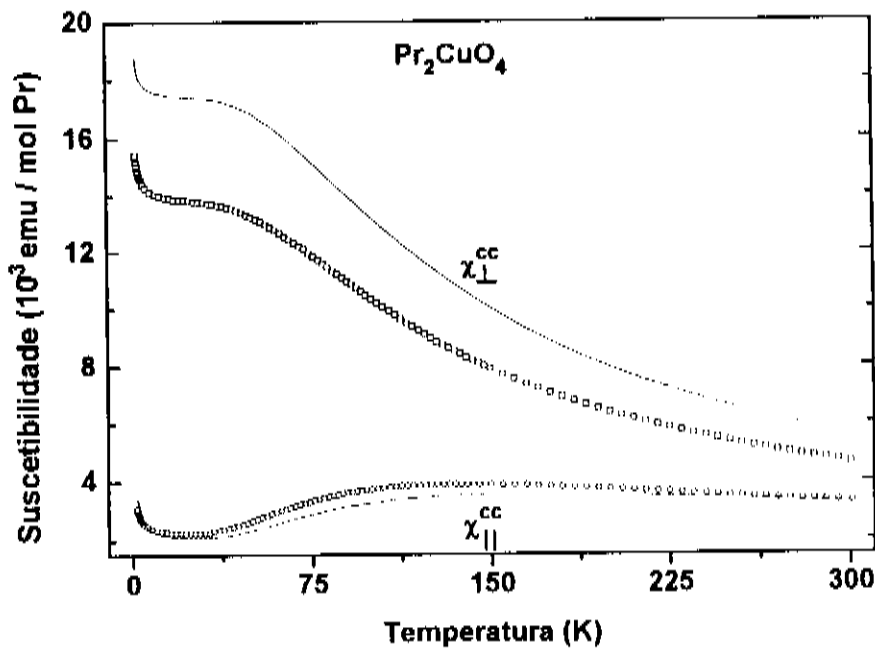


Figura 5.11: Dependência com a temperatura da suscetibilidade magnética de campo cristalino ( $\chi^{cc}$ ) para  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  (eq. 5.4) comparada com os resultados experimentais.

$g_J$  é o fator de Landé do  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $N_0$  é o número de Avogadro,  $\mu_B$  é o magneton de Bohr e  $\chi_{//,\perp}^{cc}$  é obtido da equação 5.4.

Usamos então a equação 5.5 para ajustar as medidas de suscetibilidade da amostra não dopada, sendo que o único parâmetro livre é  $j_{\text{Pr}-\text{Pr}}$ . A linha cheia da figura 5.10a é a melhor fitagem obtida, sendo  $j_{\text{Pr}-\text{Pr}} = -7(1) \text{ meV}$ .

É de se esperar que tal interação de troca influa nas medidas de RPE feitas em  $\text{Gd}^{3+}$ . Sabe-se que a interação de troca produz um deslocamento no valor de  $g$  que pode

ser dado, na aproximação de campo molecular, por [25]:

$$\Delta g_{//,\perp} = \frac{g_J - 1}{g_J} \left( \frac{\chi_{//,\perp}}{\mu_B^2 N_0} \right) j_{Gd-Pr} \quad (5.6)$$

onde  $g_J = 4/5$  é o fator de Landé do  $\text{Pr}^{3+}$  e  $j_{Gd-Pr}$  é a interação de troca do  $\text{Gd}^{3+}$  com todos os  $\text{Pr}^{3+}$  primeiros vizinhos. Observamos experimentalmente (veja acima), a baixas temperaturas, um deslocamento dado por  $\Delta g = (g_{\perp} - g_{//}) = 0.055$ . Substituindo esse valor na equação 5.6 obtemos  $j_{Gd-Pr} \simeq -0.5 \text{ meV}$  tanto para  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  como para  $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ .

Note que obtivemos o mesmo sinal que para a interação de troca entre os  $\text{Pr}^{3+}$ , e a diminuição no valor absoluto se deve ao  $\text{Gd}^{3+}$  ter raio iônico menor do que  $\text{Pr}^{3+}$ .

A suscetibilidade da amostra  $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$  deve ser calculada como a média das suscetibilidades provenientes dos diferentes tipos de sítios identificados pelas medidas Raman:

$$\chi_{//,\perp}^{Ce} = \sum_{i=1}^3 n_i \chi_{//,\perp}(i),$$

onde os valores de  $n_i$  para as proporções entre os diferentes tipos de sítios estão dados na Tabela 5.2 e os  $\chi_{//,\perp}(i)$  são calculados de acordo com a equação 5.5, sendo que os  $B_q^{(k)}$  usados para calcular cada  $\chi_{//,\perp}^{Ce}(i)$  estão dados na Tabela 5.2. Usando o mesmo valor de  $j_{Pr-Pr}$  obtido para a amostra não dopada, uma vez que o valor medido para  $\Delta g$  foi o mesmo para as duas amostras, obtemos a linha cheia da figura 5.10b.

A diferença entre o valor calculado e o valor medido, tanto na amostra pura como na dopada, para temperaturas altas ( $\simeq 100 \text{ K}$ ) deve-se provavelmente à variação dos parâmetros de rede com a temperatura. Uma indicação disso foram os deslocamentos observados para as linhas Raman para temperaturas superiores a  $\simeq 100 \text{ K}$ . A diferença

observada na amostra dopada para  $\chi_{//}$  a baixas temperaturas ainda é motivo de estudos.

De qualquer forma há uma boa concordância entre os valores medidos e calculados para  $\chi_{//,\perp}$  tanto na amostra pura como na dopada. A pequena elevação na suscetibilidade para baixas temperaturas se deve à presença de outras Terras-Raras na amostra (principalmente  $Gd^{3+}$ ). O valor obtido para a concentração de Gd (c) em relação ao Pr está dado na Tabela 5.2.

## 5.5 Conclusões.

Nossos dados de RPE em  $Gd^{3+}$  substituído em  $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$  mostram que a dopagem com  $Ce^{4+}$  produz uma perturbação local muito grande no campo cristalino dos sítios de  $Pr^{3+}$ . O efeito mais notável é uma redução de  $\simeq 23\%$  no valor absoluto do parâmetro  $b_{20}$ . Isso, como vimos, provavelmente se deve à transferência de carga causada pela substituição de um  $Pr^{3+}$  por um  $Ce^{4+}$ . O elétron adicional aloja-se nos planos de  $CuO_2$  e altera o campo cristalino nos sítios das Terras-Raras.

As medidas de Espalhamento Raman indicaram que a dopagem com Ce causa, além do alargamento da linha situada a  $155\text{ cm}^{-1}$ , um desdobramento desta linha numa estrutura múltipla de picos. Tal estrutura foi por nós associada à presença de diferentes sítios de  $Pr^{3+}$  na amostra dopada. É interessante notar que o cálculo da média do valor absoluto do parâmetro  $B_0^2$  entre os diferentes sítios aponta uma redução de  $\simeq 21\%$ , em bom acordo com a redução observada nas medidas de RPE de  $Gd^{3+}$ . No entanto, como os valores de  $B_q^{(k)}$  para os diferentes sítios foram obtidos por um processo de

simulação muito simples (uma vez que a quantidade de dados não nos permitia uma fitagem), tais resultados devem ser analisados com cautela. De qualquer forma, como foi citado brevemente, as mesmas variações, quando aplicadas aos parâmetros  $B_q^{(k)}$  de  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ , forneciam resultados compatíveis com os dados de espalhamento de neutrons de  $\text{Nd}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_4$ .

Finalmente, dos cálculos feitos para a suscetibilidade magnética foi possível obter uma estimativa da interação de troca entre os  $\text{Pr}^{3+}$ . O valor obtido concorda em sinal com o valor obtido a partir dos dados de RPE para  $\text{Gd}^{3+}$  e a diferença no valor absoluto seria causada pela diferença de raio iônico entre  $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$ . Devemos acrescentar também que, em um artigo recente, Sumarlin et. al. [18] interpretam medidas de dispersão de excitações magnéticas em  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  através da interação de troca entre os  $\text{Pr}^{3+}$ .

# Bibliografia

- [1] Y. Tokura, H. Takagi and S. Uchida, *Nature (London)* **337**, 345 (1989).
- [2] H. Takagi, S. Uchida and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1197 (1989).
- [3] J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986).
- [4] Veja, por exemplo, *High Temperature Superconductors*, Proceedings of The Adriatico Research Conference, ed. por S. Lundqvist, E. Tosatti, M. Tosi and Yu Lu, *Progress in High Temperature Superconductivity vol. I* (World Scientific, Singapore, 1988).
- [5] C. L. Seaman, N. Y. Ayoub, T. Bjornholm, E. A. Early, S. Gharmaty, B. W. Lee, J. T. Markert, J. J. Neumeier, P. K. Tsai and M. B. Maple, *Physica C* **159**, 391 (1989).
- [6] J. F. Dyson, *Phys. Rev.* **98**, 349 (1955).
- [7] W. Low, *Phys. Rev.* **109**, 265 (1958).
- [8] J. M. tarascon, E. Wang, L. H. Greene, B. G. Bagley, G. W. Hull, S. M. D'Egidio, P. F. Miceli, Z. Z. Wang, T. W. Jing, J. Clayhold, D. brawner and N. P. Ong, *Phys. Rev. B* **40**, 4494 (1989).

- [9] W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak and R. S. rana, *J. Chem. Phys.* **90**, 3443 (1989).
- [10] K. Rajnak and B. G. Wybourne, *Phys. Rev.* **132**, 280 (1963).
- [11] H. H. marvin, *Phys. Rev.* **71**, 102 (1947).
- [12] B. R. Judd, M. H. Crosswhite and H. Crosswhite, *Phys. Rev.* **169**, 130 (1968).
- [13] B. R. Judd, *Operator Techniques in Atomic Spectroscopy* (McGraw-Hill, New York, 1963).
- [14] A. T. Boothroyd, S. M. Doyle, D. M<sup>c</sup>K. Paul and R. Osborn, *Phys. Rev. B* **45**, 10075 (1992).
- [15] J. A. Sanjurjo, C. Rettori, S. Oseroff and Z. Fisk, *Phys. Rev. B* **49**, 4391 (1994).
- [16] J. A. Sanjurjo, G. B. Martins, P. G. Pagliuso, E. Granado, I. Torriani, C. Rettori, S. Oseroff and Z. Fisk, aceito para publicação no *Physical Review B*.
- [17] H. Furusawa and Y. Koyama, *Physica C* **190**, 131 (1991).
- [18] I. W. Sumarlin, J. W. Lynn, D. A. Neumann, J. J. Rush, C. K. Loong, J. L. Peng and Z. Y. Li, *Phys. Rev. B* **48**, 473 (1993).
- [19] P. Allenspach, S. W. Cheong, A. Dommann, P. Fischer, Z. Fisk, A. Furrer, H. R. Ott and B. Rupp, *Z. Phys. B* **77**, 185 (1989).
- [20] A. S. Cherny, E. N. Khats'ko, G. Chouteau, J. M. Louis, A. A. Stepanov, P. Wyder, S. N. Barilo and D. I. Zhigunov, *Phys. Rev. B* **45**, 12600 (1992); S. Skanthakumar, J. W. Lynn, J. L. Peng and Z. Y. Li, *Phys. Rev. B* **47**, 6173 (1993).
- [21] B. R. Cooper, *Phys. Rev.* **163**, 444 (1967).



- [22] O. Vogt and B. R. Cooper, *J. Appl. Phys.* **39**, 1202 (1968).
- [23] B. R. Cooper and O. Vogt, *Journal de Physique*, C1, supp. 2-3, tome 32, 958 (1971).
- [24] B. Bleaney, *Proc. Roy. Soc. (London)* **276 A**, 19 (1963).
- [25] C. Rettori, D. Davidov, A. Grayevsky and W. M. Walsh, *Phys. Rev. B* **11**, 4450 (1975).
- [26] I. W. Sumarlin, J. W. Lynn, T. Chattopadhyay, S. N. Barilo and D. I. Zhigunov, *Physica C* **219**, 195 (1994).