

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS CÂMPUS DE BAURU

MAICON CARLONE DA SILVA

Estudo dos efeitos de campo cristalino e estreitamento da estrutura fina em
espectros de ressonância paramagnética eletrônica de Eu^{2+} diluído em
 $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$.

Bauru
2017

MAICON CARLONE DA SILVA

Estudo dos efeitos de campo cristalino e estreitamento da estrutura fina em espectros de ressonância paramagnética eletrônica de Eu^{2+} diluído em $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$.

Dissertação apresentada para o exame de defesa de mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.

Orientador: Prof. Dr. Pablo Antonio Venegas Urenda

Bauru
2017

Silva, Maicon Carlone

Estudo dos efeitos de campo cristalino e estreitamento da estrutura fina em espectros de ressonância paramagnética eletrônica de Eu^{2+} diluído em $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$. / Maicon Carlone da Silva, 2017
78 .f

Orientador: Pablo Antonio Venegas Urenda

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia, Bauru, 2017

1. Ressonância Magnética. 2. Estreitamento da estrutura fina. 3. Transição Metal-isolante. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE MAICON CARLONE DA SILVA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 24 dias do mês de abril do ano de 2017, às 13:00 horas, no(a) Sala 1 do prédio da Pós-graduação - Faculdade de Ciências, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. PABLO ANTONIO VENEGAS URENDA - Orientador(a) do(a) Departamento de Física / UNESP - Câmpus de Bauru, Prof. Dr. ROBERTO EUGENIO LAGOS MONACO do(a) Física / IGCE/UNESP/Rio Claro (SP), Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de MAICON CARLONE DA SILVA, intitulada **Estudo dos Efeitos de Campo Cristalino e Estreitamento da Estrutura Fina em Espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica de Eu^{2+} Diluído em $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$** . Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. PABLO ANTONIO VENEGAS URENDA


Prof. Dr. ROBERTO EUGENIO LAGOS MONACO


Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a pessoa que mais me apoiou ao longo da vida, minha mãe, Silvia D. C. Silva.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao meu orientador Prof. Dr. Pablo Antonio Venegas Urenda, cujo suporte contínuo tornou possível a realização deste trabalho. Agradeço também por todo o tempo e esforço dedicado em minha formação.

Aos Professores Titulares que constituíram minhas bancas de qualificação e defesa: Dr. Tit. Roberto E. Lagos Monaco, Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho e ao Dr. José Humberto Dias da Silva.

A todos os Professores que auxiliaram minha formação ao longo de todos esses anos.

Aos colegas com quem trabalhei durante a execução deste trabalho Lucas, Nicolas, Juan e Eduardo.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo auxílio financeiro disponibilizado no período em que realizei o Mestrado.

A Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) e a Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (UNESP) por disponibilizar toda estrutura necessária durante meu Mestrado.

“A índole natural da ciência é a longanimidade”

Machado de Assis

RESUMO

Compostos do tipo $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{B}_6$ (onde R representa o elemento de terra rara) tem sido estudados durante os últimos anos principalmente no que se refere as suas características magnéticas e de transporte, porém elas ainda são controversas. Em particular a técnica de Ressonância Magnética tem sido usada para estudar compostos de $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ (EPR) para diversas concentrações de Eu, o qual sugere a existência de uma transição metal isolante quando mudamos a concentração de Eu. Neste trabalho deveremos analisar teoricamente os espectros experimentais deste composto, em função da concentração deste elemento de terra rara.

Os espectros de EPR foram simulados usando o modelo de Plefka para diversos valores de concentração x em $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ monocristalino, isto é, 7%, 10%, 15%, 30%, 60% e 100%, visando elucidar a evolução das fases isolantes e semimetálicas, além do colapso do espectro com o aumento da concentração da impureza magnética. Tendo em vista que formas de linha simétricas são características de matrizes isolantes e assimétricas de matrizes metálicas, focaremos o nosso estudo na assimetria dos espectros de EPR.

Para procurar pelo conjunto de parâmetros que melhor ajusta o espectro teórico ao experimental utilizamos o método de Simulated Annealing (SA), onde minimizamos a diferença média quadrática entre os espectros.

Ao longo deste trabalho foram reproduzidos as principais características dos espectros experimentais. Também obtivemos parâmetros importantes como o de Campo Cristalino, valor de g , parâmetros de troca da interação Eu-Eu e o parâmetro de assimetria do espectro de absorção. Conseguimos mostrar que ao aumentar a concentração o espectro evolui de uma forma Lorentziana para Dysoniana, mostrando a existência da transição metal-isolante.

Palavras-chave: ressonância magnética, estreitamento da estrutura fina, Transição metal-isolante.

ABSTRACT

Compounds of the type $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{B}_6$ (where R represents the element of rare earth) have been studied during the last years mainly as regards their magnetic and transport characteristics, but they are still controversial. In particular the Magnetic Resonance technique has been used to study compounds of $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ (EPR) for several concentrations of Eu, which suggests the existence of an insulating metal transition when we change the concentration of Eu. In this work we will theoretically analyze the spectra Experimental results of this compound, depending on the concentration of this element of rare earth.

In the present case, the EPR fine structure spectra were simulated using the Plefka model for various values of concentration (x) in monocrystalline $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$, that is, 7%, 10%, 15%, 30%, 60% and 100%, aiming to elucidate the evolution of the insulating and semi-metallic phases, besides the collapse of the spectrum with the increase of the concentration of magnetic impurities. Considering that symmetrical line shapes are characteristic of insulating and asymmetric matrices of metal matrices, we will focus our study on the asymmetry of RPE spectra.

To find for the set of parameters that best adjusts the theoretical spectrum to the experimental, we used the Simulated Annealing (SA) method, where we minimize the mean square difference between the spectra.

Throughout this work the main characteristics of the experimental spectra were reproduced. We also obtained important parameters such as the Crystalline Field, g value, Eu-Eu interaction exchange parameters and the asymmetry parameter of the absorption spectrum. We show that by increasing the concentration the spectrum evolves from a Lorentzian to Dysonian form, showing the existence of the metal-insulating transition.

Keywords: magnetic resonance, narrowing of the fine structure, metal-insulating transition.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	10
2.	OBJETIVOS E METAS	18
3.	CONCEITOS FUNDAMENTAIS SOBRE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA...	19
3.1.	DEFINIÇÃO DOS TEMPOS DE RELAXAÇÃO	19
3.2.	MECANISMOS DE RELAXAÇÃO DOS MOMENTOS LOCALIZADOS...	23
3.3.	DESLOCAMENTO DE g	26
3.4.	CAMPO CRISTALINO.....	29
4.	MODELO TEÓRICO	34
4.1.	ESTREITAMENTO DA ESTRUTURA FINA.....	34
4.2.	HAMILTONIANO DO SISTEMA.....	38
4.3.	CÁLCULO DA SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA.....	40
4.4.	MÉTODO DE PROJETORES DE LIOUVILLE.....	41
4.5.	MATRIZ DE TRANSIÇÃO.....	43
5.	COMPLEMENTAÇÃO AO MODELO E DESCRIÇÃO DO PARÂMETRO DE ANÁLISE	47
5.1.	INTERAÇÃO SPIN-SPIN ENTRE OS ÍONS DE Eu^{2+}	47
5.2.	ANÁLISE DA TRANSIÇÃO METAL-ISOLANTE.....	49
6.	MÉTODO DE MINIMIZAÇÃO	52
6.1.	CONCEITOS BÁSICOS.....	52
6.2.	METODOLOGIA EMPREGADA NA MINIMIZAÇÃO.....	56
7.	CÁLCULO DOS ESPECTROS DE $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}$ MONOCRISTALINO	61
7.1.	ANÁLISE DO CAMPO CRISTALINO.....	61
7.2.	SIMULAÇÃO DOS ESPECTROS DE $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ MONOCRISTALINO...	64
8.	CONCLUSÃO	73
9.	BIBLIOGRAFIA	75

1. INTRODUÇÃO

Durante as últimas décadas a busca por novos materiais tem sido de grande importância já que além das implicações tecnológicas, tem ajudado a revelar uma quantidade enorme de novos fenômenos. Em particular materiais com elétrons fortemente correlacionados, apresentam grande variedade de comportamentos e fases exóticas, entre as quais podemos citar o efeito Kondo, efeitos de flutuação de valência, férmions pesados, líquido de Fermi, supercondutividade e *rattling*, entre outros.

A técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) tem sido usada para o estudo destes compostos e ela consiste em analisar as linhas de ressonância de pequenas quantidades de impurezas magnéticas que entram substituindo alguns dos íons da rede.

No experimento de EPR, a impureza magnética introduzida no material funciona como uma sonda, permitindo a obtenção de informação de caráter local sobre as interações que governam o sistema, fornecendo portanto uma perspectiva de análise diferente do que a maioria das técnicas utilizadas que proporcionam informação macroscópica, ou seja, sobre o efeito coletivo das diversas interações presentes no material.

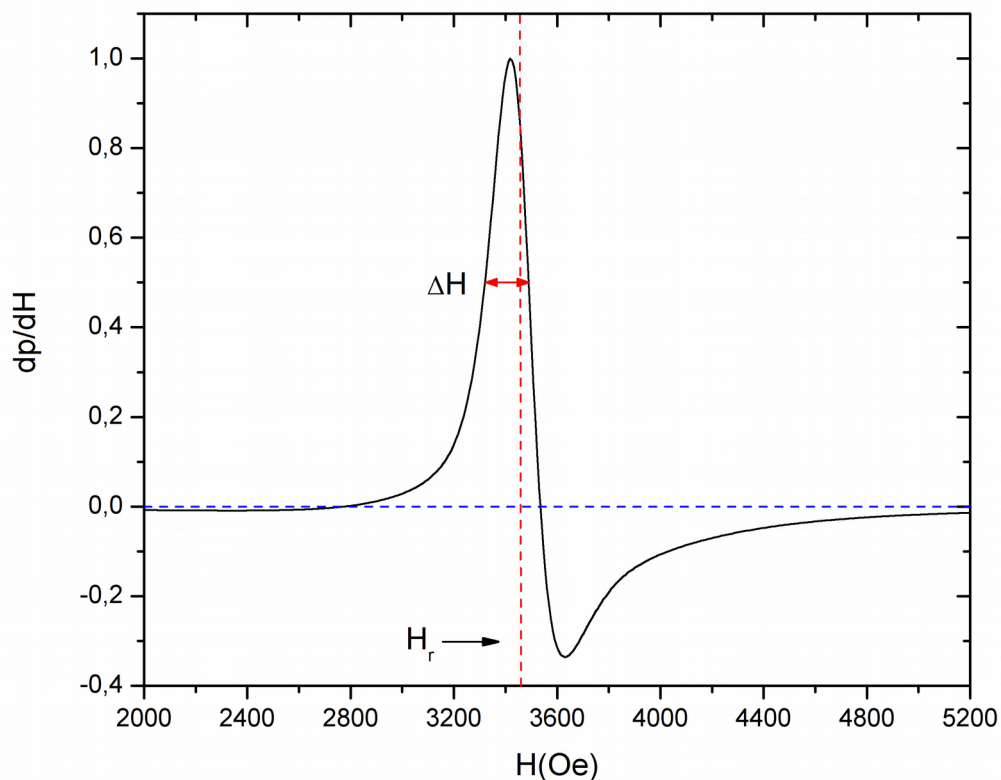
O crescente interesse em conhecer os efeitos do ponto de vista local culminou no desenvolvimento vários tipos de experimentos usando a técnica de EPR.

A Figura 1 mostra um espectro de ressonância, obtido através do modelo e da metodologia proposta nesse trabalho, nela podemos observar algumas das características mais importantes do espectro de absorção. Uma delas é o o valor de g , conhecido comumente como fator giromagnético e o outro é a largura de linha. O valor de g relaciona a frequência de ressonância com o campo magnético aplicado (H_r) e a largura de linha está associada aos tempos de relaxação do momento magnético localizado, no caso Eu^{2+} .

Outros parâmetros que podem ser obtidos são as constantes de estrutura fina e hiperfina. Na Figura 1 vemos a largura de linha denotada na altura média da curva de absorção, denominada por ΔH .

Neste trabalho, no entanto, nos focaremos na variação da simetria do espectro, pois temos o intuito de observar uma transição metal-isolante. Um material é considerado um metal quando a forma de linha de ressonância é assimétrica ou Dysoniana. No caso de isolantes deveremos ter que a forma de linha do espectro é simétrica ou Lorentziana.

Figura 1: Eu^{2+} faz as vezes da sonda e as características do espectro de ressonância são determinadas pelas características da matriz metálica no sitio da impureza. Na figura o campo central é representado por H_r e a largura de linha na altura média por ΔH .



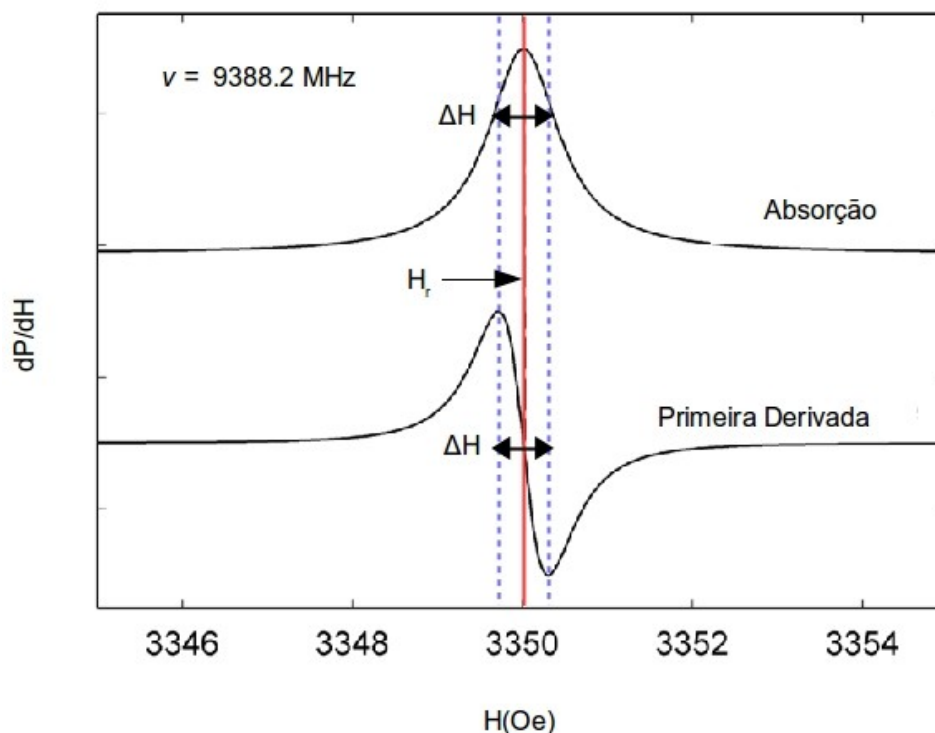
Fonte: Maicon Carlone, 2017

De modo geral a largura de linha fornece diretamente informações sobre as diferentes interações a que está submetida a impureza magnética diluída em um determinado composto.

O experimento de Ressonância Paramagnética Eletrônica utiliza dois campos magnéticos para seu funcionamento, um campo constante utilizado para a abertura dos níveis Zeeman de energia e outro oscilatório, que provoca transições entre os

níveis Zeeman do íon magnético localizado. A grande maioria das medições realizadas através da técnica de EPR são feitas em faixas de micro-ondas, conhecidas como X e Q, que estão na região de 9000 MHz (9 GHz) a 35000 MHz (35 GHz), isso equivale a campos campos correspondentes à 3500G (0,35 T) e 12500 G (12,5 T). Comumente trabalhamos com a derivada da curva de absorção, pois essa é a forma como os resultados são obtidos através do experimento, vemos na Figura 2 como estão relacionadas as duas curvas.

Figura 2: Representação da curva de absorção e sua respectiva derivada para o caso de isolantes. Na figura o campo central é representado por H_r e a largura de linha por ΔH .



Fonte: Adaptação de Wikipedia, 2015

O comportamento da curva de absorção mostrada nas Figuras 1 e 2 é diferente para metais e isolantes. Em metais, a profundidade de penetração do campo magnético externo é finita, o campo é atenuado e conseqüentemente a impedância é complexa, o que leva a uma forma de linha assimétrica. Também há diferenciais na largura de linha e no valor g . Em isolantes como os elétrons disponíveis na banda de

valência não conseguem superar o gap necessário para atingir a banda de condução, a energia dissipada terá mais dificuldade em relaxar para a rede, veremos esse processo em detalhes ao longo deste trabalho. Diferente do que acontece em isolantes, em metais, o valor de g da impureza sofre deslocamento devido à interação de troca com os elétrons de condução. Este deslocamento é chamado de Δg e depende da densidade local de estados no nível de Fermi no sítio da impureza e também da temperatura.

A técnica de EPR tem sido utilizada para estudar compostos do tipo $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{B}_6$ (onde R representa o elemento de terra rara) e agregado muitas informações a respeito das características magnéticas de vários compostos desse grupo (URBANO et al., 2002, 2005). Pretendemos ao longo deste trabalho realizar um estudo teórico dos espectros de EPR de CaB_6 a medida que inserimos o íon de Eu^{2+} em sua estrutura, até que não haja mais Ca no composto e tenhamos apenas EuB_6 . Supõe-se que a dopagem de Eu^{2+} forme uma banda de impurezas no material em questão (URBANO, 2004), porém as porcentagens de Eu^{2+} analisadas estão muito além do que é definido como dopagem.

A sonda empregada nesse trabalho é o íon de Eu^{2+} , entretanto ele não existe na natureza dessa forma, sendo obtido a partir do íon Eu^{3+} através da exposição do mesmo a uma atmosfera oxidante ou em meio alcalino (RABOCZKAY, 1972; XIE et al., 2014).

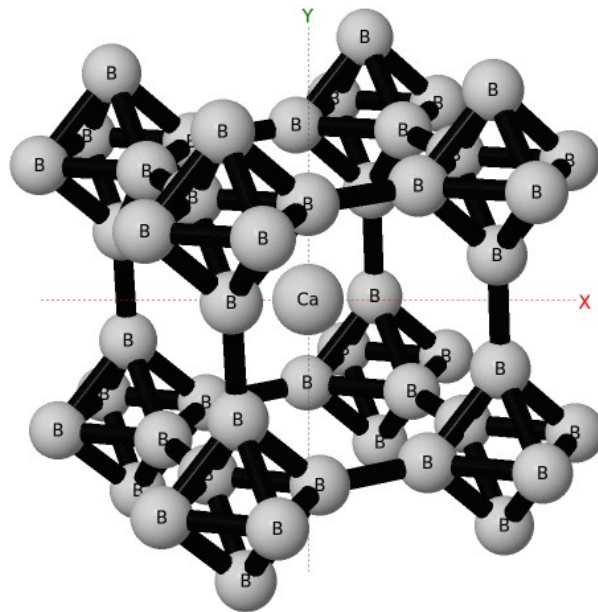
O elemento químico Európio apresenta massa atômica 152u, sendo um metal de transição interna, ou seja, é um elemento de transição que apresenta um orbital f incompleto. O Európio faz parte do grupo das terras raras (lantânídeos), sendo curiosamente o elemento mais reativo do grupo. Suas propriedades magnéticas o tornam uma excelente opção para ser empregado como sonda e inserido em uma matriz metálica paramagnética para a realização do experimento de EPR.

O Hexaboreto de Cálcio (CaB_6) tem sido investigado no passado devido a uma variedade de propriedades físicas peculiares, como a supercondutividade, a flutuação de valência e efeito Kondo (ETOURNEAU; HAGENMULLER, 1985). No entanto, a propriedade mais notável do CaB_6 é o ferromagnetismo. Ele ocorre a uma temperatura inesperadamente alta ($T_c \sim 600-800 \text{ K}$) e com baixo momento magnético, ou seja, ele apresenta um ferromagnetismo fraco (FF) (YOUNG et al., 1999). A estrutura cristalina do CaB_6 consiste em uma rede cúbica com Cálcio no

centro da célula envolto por um octaedro regular de átomos de Boro ligados nos vértices, como pode ser observado na Figura 3. O composto isoeletrônico magnético análogo a CaB_6 é o EuB_6 (URBANO, 2004).

O EuB_6 possui uma simetria completamente cúbica idêntica a apresentada pelo CaB_6 , com os octaedros de Boro nos cantos da célula unitária e os íons de Eu^{2+} na posição de corpo centrado (URBANO, 2004), possuindo parâmetro de rede de 4.185\AA (BLOMBERG et al., 1995). O íon de terras raras apresenta-se fracamente ligado a sua estrutura, o contrario do que ocorre com as estruturas de boro, já que são mantidas através de fortes ligações covalentes, o que explica a dureza apresentada pelos hexaboretos, conhecidos por possuírem altos pontos de fusão e baixos coeficientes de expansão térmica (MANDRUS; SALES; JIN, 2001).

Figura 3: A estrutura cristalina do CaB_6 consiste em uma rede cúbica com Cálcio no centro da célula envolto por um octaedro regular de átomos de Boro.



Fonte: University of Liverpool, 2017

Grandes esforços foram dedicados, tanto teórica como experimentalmente para elucidar a origem do FF em $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ e a sua relação com a natureza condutora do CaB_6 dopado com íons de terras raras, contudo sua natureza

magnética ainda não foi bem descrita na literatura quando o material em questão não está dopado (BALENTS; VARMA, 2000; BARZYKIN; GOR'KOV, 2000; DENLINGER et al., 2002; GAVILANO et al., 2001; GIANNÒ et al., 2002; HALL et al., 2001; JARLBORG, 2000; MASSIDDA et al., 1996; MORIWAKA; NISHIOKA; SATO, 2001; OTT et al., 2014; RHYEE; CHO; RI, 2003; TROMP et al., 2001; VONLANTHEN et al., 2000), portanto a natureza do FF em CaB_6 ainda é controversa. Alguns estudos sugerem que ele é um semimetal e outros sugerem que ele seria um semicondutor de gap pequeno (1eV) bem caracterizado (URBANO et al., 2005).

Experimentos de EPR de Gd^{3+} diluído em $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$ (URBANO et al., 2002) mostraram coexistência das fases metálicas e isolantes no seu entorno local, para concentrações aproximadas de 1000ppm. Não foram encontradas evidências de FF tanto nas fases metálicas como isolantes. Entretanto, para concentrações maiores que 2000 ppm, foi observado um colapso inesperado da estrutura fina na fase metálicas do espectro do Gd^{3+} (URBANO et al., 2002). Em contraste com o CaB_6 , o EuB_6 é um semimetal bem conhecido, com sobreposição extremamente pequena entre o fundo da banda de condução e topo da banda de valência, que se ordena ferromagneticamente a $T_c \sim 15\text{K}$. Experimentos de ressonância tem sido realizados para analisar o espectro de Eu^{2+} diluído em compostos do tipo $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$, em função da concentração de Eu^{2+} (URBANO et al., 2005).

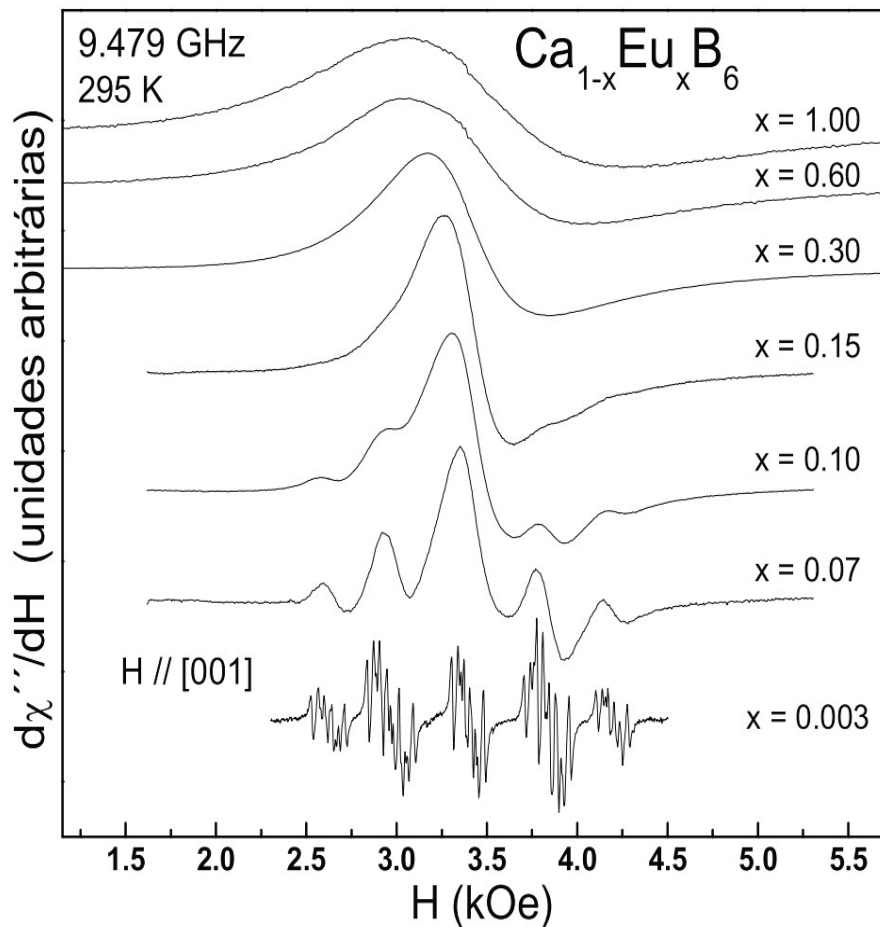
A configuração eletrônica do Eu^{2+} é igual à do Gd^{3+} , ou seja, $4f^7$ e $S = 7/2$. No entanto, o efeito do Gd^{3+} e Eu^{2+} diluídos em CaB_6 é muito diferente, uma vez que o Eu^{2+} tem a mesma valência do Ca^{2+} , enquanto o Gd^{3+} proporciona um elétron extra ao sistema, criando um estado hidrogenoide doador com grande raio de Bohr.

A transição metal-isolante tem sido sugerida em experimentos de EPR (URBANO et al., 2005), devido a alteração da forma de linha ESR de simétrica para assimétrica com a variação da concentração x em $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ monocristalino, como mostrado na Figura 4.

Resultados obtidos através da análise comparativa da resistividade pela temperatura em relação a variação da concentração de Eu^{2+} também apontam para uma possível transição metal-isolante, porem para temperaturas pequenas comparadas com a que analisaremos ao longo deste trabalho, como pode ser observado na Figura 5.

Portanto um estudo teórico aprofundado através da simulação da técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) se faz necessário para entender corretamente como os aspectos abordados a pouco influenciam o espectro de ressonância.

Figura 4: Espectros experimentais do Eu^{2+} diluído em $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$ monocristal para as concentrações de x : 7%, 10%, 15%, 30%, 60% e 100%, $T = 295\text{k}$ e com campo aplicado em $H \parallel [001]$.

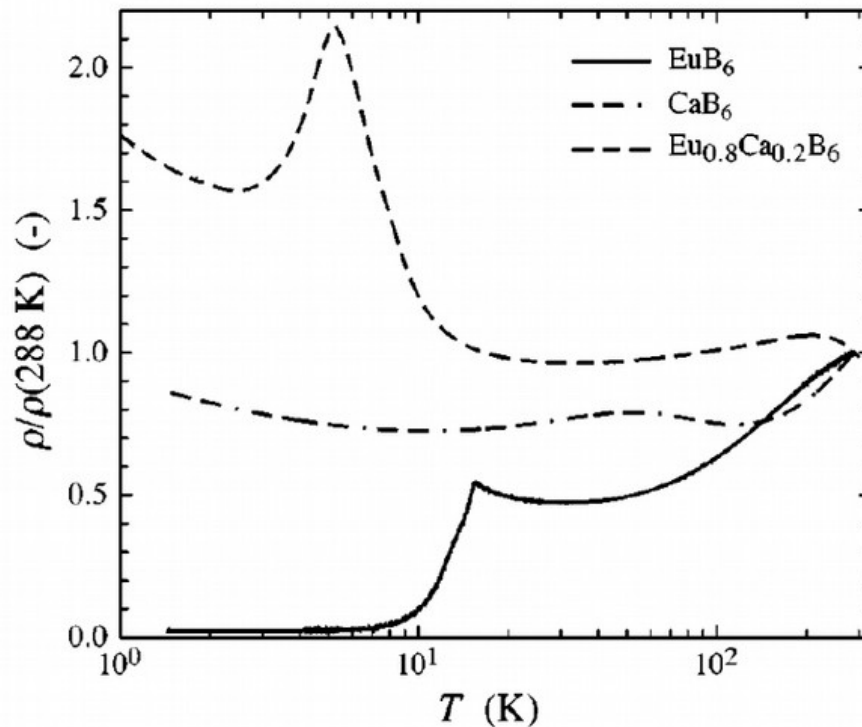


Fonte: URBANO et al., 2005

Simularemos os espectros de ressonância para diversos valores de concentração x em $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ monocristalino, isso é 7%, 10%, 15%, 30%, 60% e 100%, como apresentado na Figura 4, visando elucidar a evolução das fases isolantes e semimetálicas, além do colapso do espectro com o aumento da concentração da impureza magnética. Devido a complexidade empregada na

simulação e na análise dos espectros de absorção não analisaremos o espectro de concentração 0,3%, mostrado na Figura 4, que corresponde a estrutura hiperfina.

Figura 5: Comportamento da resistividade em função da temperatura para diferentes concentrações Ca em EuB.



Fonte: PEREIRA, 2006

Para entender todos os aspectos que abordamos até agora, iremos centrar nossos esforços na análise teórica dos efeitos de campo cristalino, estreitamento da estrutura fina devido à interação de troca entre os momentos magnéticos localizados de Eu^{2+} e os elétrons de condução, e a interação de troca entre os íons de Eu^{2+} .

Para procurar pelo conjunto de parâmetros que melhor ajusta o espectro teórico ao experimental devemos usar o método de Simulated Annealing (SA). Este método é baseado na técnica de Monte Carlo, que permite encontrar o mínimo global de funções de multivariáveis. A utilização do algoritmo de SA de Hwang (HWANG, 1988) aumenta bastante confiabilidade de nossos resultados, já que a técnica de Annealing nos permite chegar ao conjunto de parâmetros que melhor descreve o resultado experimental.

2. OBJETIVOS E METAS

Deveremos simular os espectros de EPR de Eu^{2+} diluído em $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ monocristalino, incluindo os efeitos de campo cristalino, *exchange narrowing* devido a interação de exchange entre os momentos localizados e os elétrons de condução e exchange entre os íons de Eu.

Segue abaixo uma lista dos tópicos que foram desenvolvidos ao longo deste trabalho:

- Estudo dos aspectos básicos de ressonância paramagnética eletrônica
- Estudo dos efeitos de campo cristalino.
- Descrição teórica da dependência angular.
- Estudo da teoria de Plefka para descrever o estreitamento da estrutura fina do Eu.
- Introdução da interação de Exchange entre íons de Eu na teoria Plefka.
- Simulação dos espectros.
- Adaptação do método de Simulated Annealing para ajuste dos parâmetros envolvidos no cálculo
- Aplicação do algoritmo desenvolvido para descrever o espectro de $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ monocristalino, para as respectivas concentrações 7%, 10%, 15%, 30%, 60% e 100%.
- Análise da possível transição metal-isolante no material estudado.

3. CONCEITOS FUNDAMENTAIS SOBRE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA

Discutiremos nessa seção os conceitos básicos necessários para a elaboração do modelo teórico proposto por Plefka (PLEFKA, 1973), que usamos para simular os espectros de ressonância.

Veremos também como o Campo Cristalino é determinada para o material estudado (HUTCHINGS, 1964; LEA; LEASK; WOLF, 1962; STEVENS, 1952).

3.1. DEFINIÇÃO DOS TEMPOS DE RELAXAÇÃO

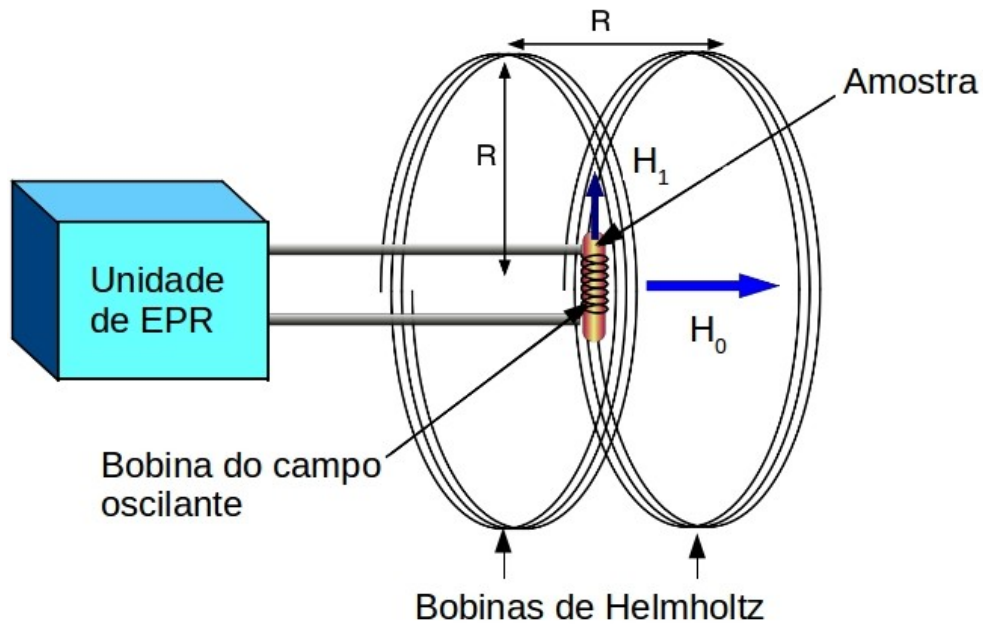
Definimos como relaxação o conjunto de processos pelos quais a magnetização recupera o equilíbrio após a aplicação de um pulso associado a um campo magnético externo.

Para realização do experimento de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) aplicamos dois campos magnéticos, respectivamente um constante e outro oscilatório. O primeiro a ser aplicado é o campo homogêneo e constante, que chamamos de \vec{H}_0 , cuja aplicação resulta no desdobramento dos níveis de energia do íon magnético devido ao efeito Zeeman, como ilustrado na Figura 7. O segundo é campo magnético \vec{H}_1 , perpendicular a \vec{H}_0 , que flutua no tempo com frequência w e pode provocar mudança de orientação na magnetização.

Vemos a relação entre os dois campos magnéticos apresentados na Figura 6 sobre uma representação esquemática do experimento de EPR, nela vemos que o campo constante é gerado pelas bobinas de Helmholtz, que são perpendiculares em relação a bobina que gera o campo oscilatório, apresentada sobre a cavidade ressoante onde a amostra está inserida.

Os íons magnéticos diluídos na amostra apresentam comportamento paramagnético, ou seja, inicialmente a amostra não possui magnetização macroscópica aparente, isso ocorre devido ao tipo de interação existente entre os íons magnéticos.

Figura 6: Representação esquemática do experimento de Ressonância Paramagnética eletrônica. Os campos constante e oscilatório são perpendiculares e denotados respectivamente por H_0 e H_1 .



Fonte: Adaptação de Wanda, 2016

O campo \vec{H}_0 gera uma diferença entre as probabilidades de ocupação dos níveis Zeeman, ilustrados na Figura 7, resultando em uma magnetização macroscópica aparente na mesma direção do campo magnético aplicado, denominaremos essa magnetização como \vec{M}_0 .

Agora aplicaremos um campo magnético \vec{H}_1 , que gira com frequência ω , este irá gerar um pulso que poderia mudar a orientação do vetor Magnetização, por exemplo num ângulo de 90° , como mostrado na Figura 8. Para que esse pulso tenha esse ângulo ele deve respeitar a condição (SLICHTER, 1996):

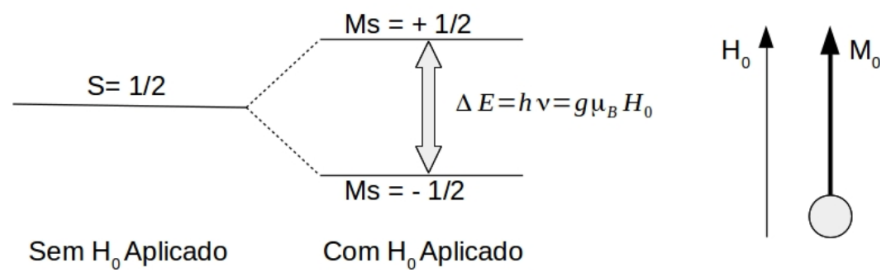
$$\gamma \vec{H}_1 t = \frac{\pi}{2} \quad (1)$$

Uma vez desligado o pulso, os momentos magnéticos devem dissipar a energia através de algum processo de relaxação.

Para facilitar os cálculos usaremos um plano cartesiano rotante na direção do eixo z , com a mesma frequência do campo magnético oscilatório \vec{H}_1 ,

denotaremos os eixos do plano cristalino rotante como x',y' e z' , sendo essas as respectivas direções no plano cartesiano convencional para x,y e z .

Figura 7: O campo H_0 gera uma diferença entre as probabilidades de ocupação dos níveis Zeeman, resultando em uma magnetização macroscópica aparente na mesma direção do campo magnético aplicado, denominado como M_0 .



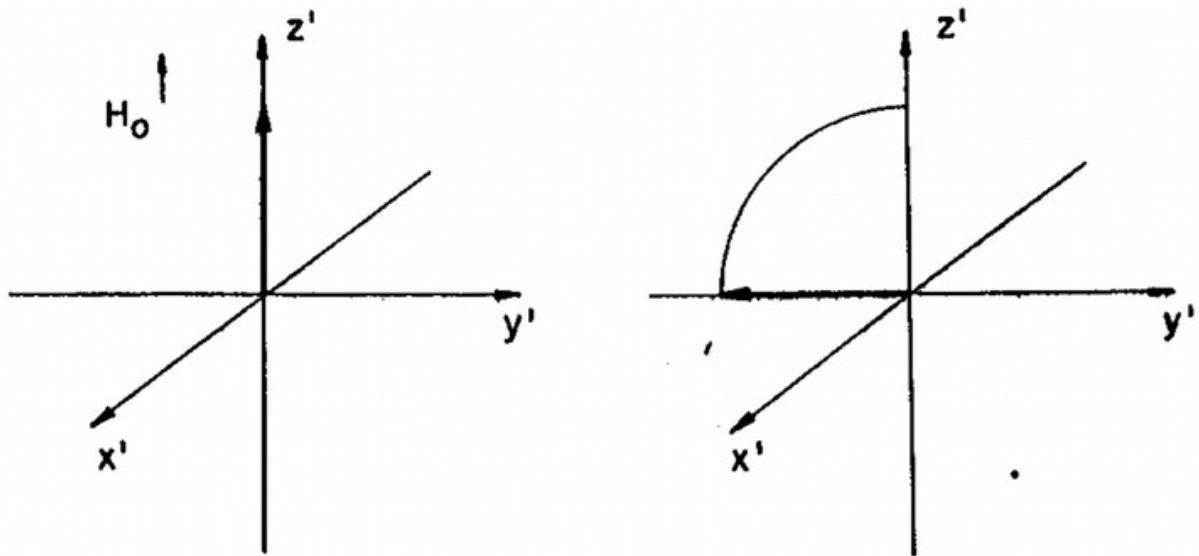
Fonte: Maicon Carlone, 2017

Dentro do conjunto de processos de relaxação, podemos definir dois tempos característicos, o tempo de relaxação da componente longitudinal da magnetização, T_1 , e o de relaxação transversal, T_2 .

Devido ao pulso gerado pelo campo \vec{H}_1 , o vetor magnetização que antes se encontrava orientado no sentido de z' agora passa a se orientar em $-y'$. Desse modo teremos uma componente transversal da magnetização, que uma vez desligado o pulso, demora um tempo T_2 , para relaxar, conhecido como tempo de relaxação transversal.

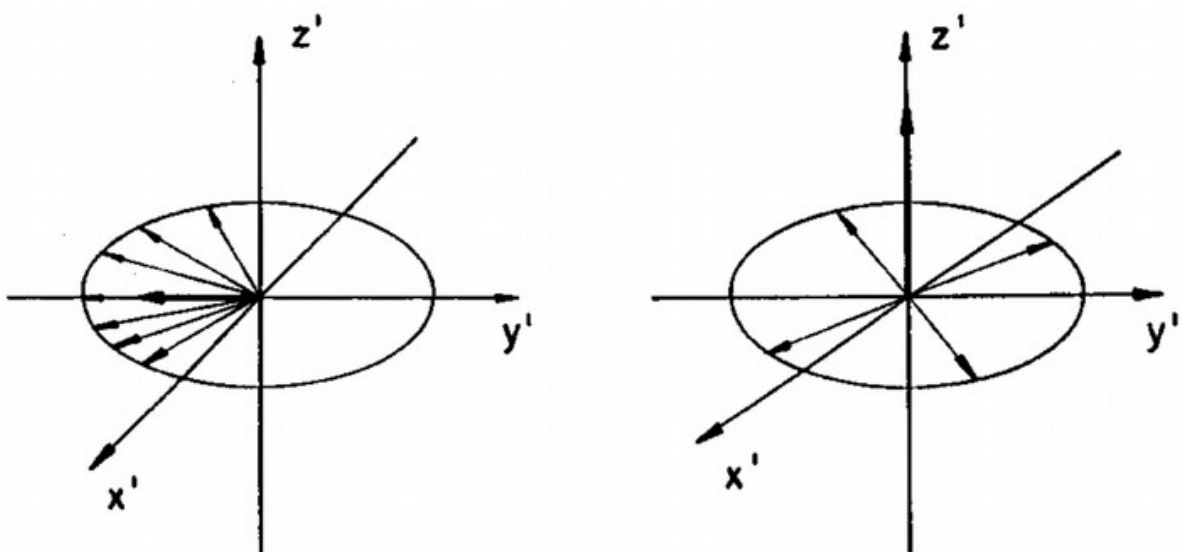
Na Figura 8 podemos ver que ao aplicarmos o pulso, a magnetização longitudinal cai a zero e a magnetização transversal é máxima, já na Figura 9 podemos ver o processo de relaxação, em que a magnetização transversal começa a se distribuir aleatoriamente no plano $x'-y'$ num tempo T_2 , e a magnetização longitudinal é recuperada num tempo T_1 , devido ao realinhamento dos momentos magnéticos. Existe ainda uma diferença fundamental entre os processos de relaxação associados a T_1 e T_2 , na relaxação da componente transversal não ocorre a dissipação de energia na rede, isso se deve ao fato de que a energia do spin não muda por causa da mudança na componente transversal da magnetização.

Figura 8: A esquerda vemos a magnetização de equilíbrio orientada no sentido de z' . A direita vemos o pulso de 90° deslocando o vetor de magnetização para o plano $x'-y'$, em um primeiro momento todos os spins estão orientados em $-y'$.



Fonte: Adaptação de VENEGAS, 1990

Figura 9: A esquerda vemos que os spins começam a perder o alinhamento em $-y'$ devido a interação mútua que eles exercem, isso faz com que os spins precessem em torno de z' . A direita vemos que a magnetização no plano $x'-y'$ cai a zero e quase todos os spins voltaram a se alinhar ao eixo z' .

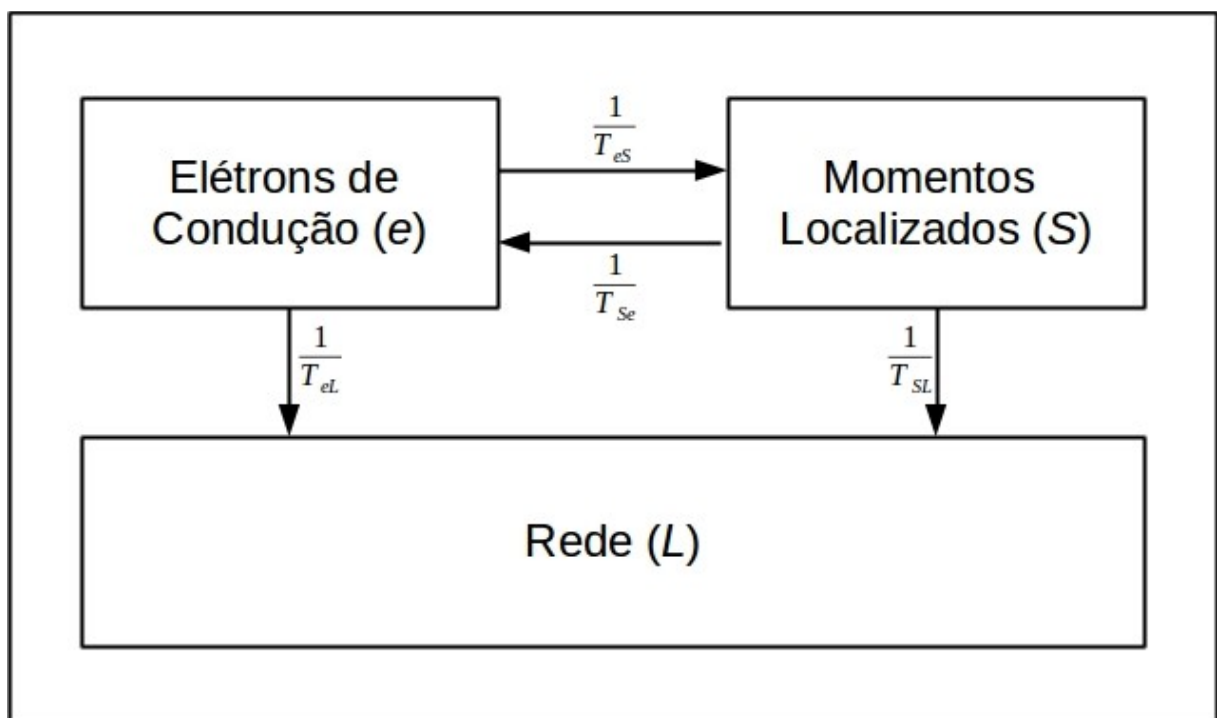


Fonte: Adaptação de VENEGAS, 1990

3.2. MECANISMOS DE RELAXAÇÃO DOS MOMENTOS MAGNÉTICOS LOCALIZADOS

Como vimos anteriormente a relaxação da componente longitudinal da magnetização dos momentos localizados dissipa energia no sistema. O estudo de como essa energia se dissipa no material é de suma importância para a compreensão do espectro de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR). Veremos aqui os dois possíveis mecanismos de relaxação dos momentos localizados para a rede (BARNES, 1981).

Figura 10: Esquema da relaxação dos Momentos Localizados (S) para a Rede (L). $1/T_{ef}$ é a taxa de relaxação dos Eletros de Condução (e) para (S), $1/T_{fs}$ é a taxa de relaxação (S) para (e). $1/T_{eL}$ e $1/t_{sL}$ são respectivamente as taxas de relaxação de (e) e (S) para a Rede (L).



Fonte: Adaptação de VENEGAS, 1990

O primeiro mecanismo de relaxação permite que os momentos localizados relaxem diretamente para a rede, com taxa de $1/T_{sL}$, essa relaxação ocorre de varias

maneiras como descrito em (BARNES, 1981), sendo algumas delas: via relaxação cruzada como outros spins, via fônons ou mecanismos de difusão.

No segundo mecanismo os momentos localizados (S) relaxam para a rede (L) por intermédio dos elétrons de condução, como representado esquematicamente na Figura 10, a taxa de relaxação dos elétrons de condução para a rede é dada por $1/T_{eL}$ e respectivamente para os Momentos Localizados é $1/T_{SL}$.

O segundo mecanismo é em geral mais rápido que o primeiro, devido a isso os momentos magnéticos relaxam para os elétrons de condução muito antes de relaxar para a rede, o que torna esse o principal mecanismo de relaxação em metais. O segundo mecanismo de relaxação da origem a dois regimes possíveis, o regime engarrafado e o regime não engarrafado. Assim como o nome sugere, a principal diferença entre ambos está na maneira pela qual a energia “flui” para a rede, veremos mais detalhes a seguir.

No regime engarrafado os momentos localizados tem dificuldade para dissipar a energia para a rede através dos elétrons de condução, pois T_{es} é maior ou igual a T_{SL} , desse modo a energia transferida dos momentos localizados para os elétrons de condução acaba sendo transmitida novamente para os momentos localizados antes de se dissipar na rede, desse modo quando há engarrafamento é como se o momento magnético não relaxasse.

Podemos determinar a taxa de relaxação efetiva ($1/T'_{Se}$) do momento localizado pela equação de Hasegawa (HASEGAWA, 1959). Vemos na equação baixo que quanto maior for a taxa de relaxação dos elétrons de condução para os momentos localizados, menor será a taxa de relaxação efetiva.

$$\frac{1}{T'_{Se}} = \frac{1/T_{eL}}{1/T_{eS} + 1/T_{wL}} \left(\frac{1}{T_{Se}} \right) \quad (2)$$

Outro fator que determina se temos um regime engarrafado, é a concentração de momentos localizados, pois a taxa de relaxação $1/T_{eS}$ é diretamente proporcional a essa concentração (OVERHAUSER, 1953).

No regime não engarrafado, a taxa de relaxação dos elétrons de condução para a rede é muito maior do que a taxa dos elétrons de condução para com os momentos localizados, desse modo segunda a equação de Hasegawa a taxa de

relaxação efetiva é aproximadamente igual a taxa de relaxação dos momentos localizados para os elétrons de condução.

Como a taxa de relaxação dos elétrons de condução é muito grande em relação a taxa de relaxação dos momentos localizados dizemos que eles não contribuem para formação do espectro de ressonância, embora sejam fundamentais para a dissipação de energia na rede em metais, ou seja, a largura de linha associada ao espectro de ressonância será dada apenas por $1/T_{Se}$ (ZEVIN et al., 1977). Podemos agora escrever a taxa de relaxação dos momentos localizados para os elétrons de condução em metais (KORRINGA, 1950):

$$\frac{1}{T_{fs}} = \frac{4\pi}{\hbar} [\rho(E_F) J_{sf}]^2 k_B T = b_k T \quad (3)$$

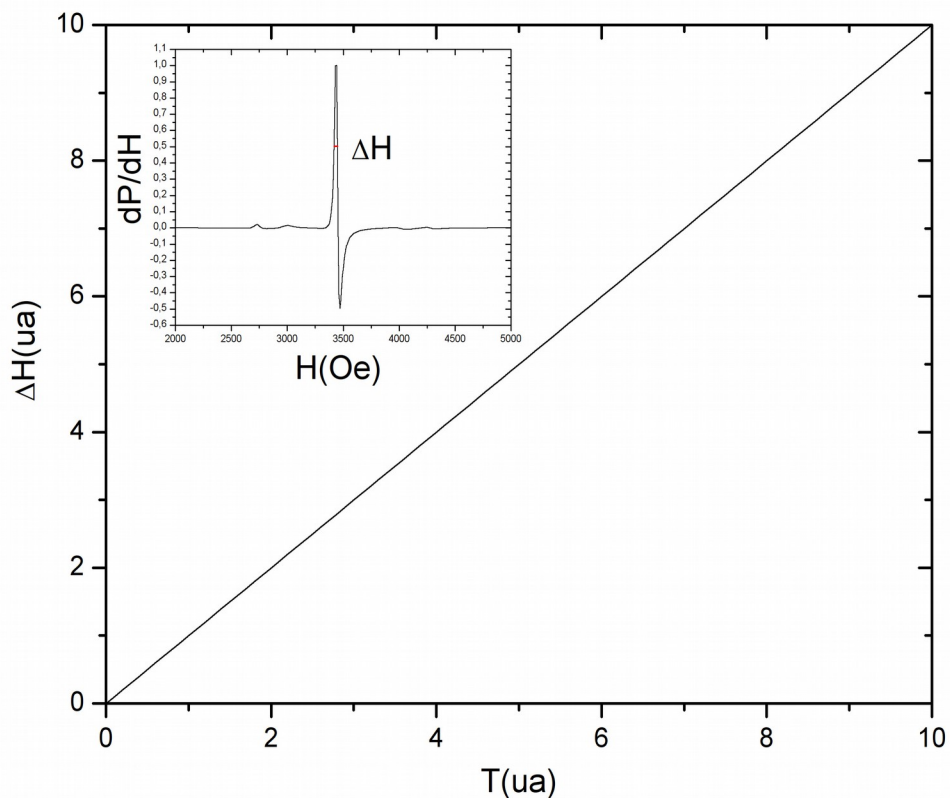
A equação acima é chamada de taxa de relaxação de Korringa e representa o regime não engarrafado, onde $\rho(E_F)$ é a densidade de estados no nível de Fermi, k_B a contante de Boltzmann e b_k é o parâmetro de Korringa. Essa taxa de relaxação é válida apenas para íons com estado fundamental s, num sistema de dois níveis. Não discutiremos aqui as implicações do estado fundamental não-s.

Podemos agora escrever uma forma geral da largura de linha, onde além da equação de Korringa consideraremos mais um elemento, a largura residual denotada por ΔH_{res} (KORRINGA, 1950), sendo ela a largura do espectro a temperatura nula, sua origem é atribuída a vários fatores, como distorções na rede cristalina e o princípio da incerteza, de modo que se desconsiderarmos as interações residuais estaríamos assumindo por exemplo que todo átomo presente no material teria seus níveis de energia idênticos aos níveis de energia de um átomo isolado, o que sabemos que de modo algum representa uma situação real, já que os níveis de energia de um átomo imerso em uma rede cristalina são mutuamente perturbados pelas interações dos elementos que constituem a rede, a Figura 11 ilustra a situação hipotética onde a largura de linha de Korringa e a largura de linha residual são nulas. Assim, podemos escrever a largura de linha total como:

$$\Delta H = \Delta H_{res} + \Delta H'(T) \quad (4)$$

Na equação acima $\Delta H'(T)$ é a largura de Korringa, que se aplica ao caso de metais.

Figura 11: Largura de linha em função da temperatura. Dentro do gráfico temos evidenciada a representação ilustrativa da situação hipotética onde a largura de linha de Korringa e a largura de linha residual são nulas, para um espectro de absorção qualquer.



Fonte: Maicon Carlone, 2017

3.3. DESLOCAMENTO DE G

Quando inserimos uma impureza magnética em uma matriz metálica ela interage com os elétrons de condução em seu entorno, tornado-os polarizados, devido a isso os elétrons de condução produzem um campo magnético que perturba a vizinhança da impureza, o que afeta sua frequência de ressonância, deslocando ela, tanto de maneira positiva quanto negativa. Dizemos então que existe um

deslocamento do valor de g em uma matriz metálica em comparação com uma matriz isolante

Neste trabalho levaremos em conta apenas os efeitos da interação de troca dos momentos localizados com os elétrons de condução para o cálculo do deslocamento de g efetivo, (SHALTIEL; WERNICK, 1964) não levando em conta outros fatores que podem influenciar no sistema como efeitos de campo cristalino ou de outras bandas além da banda de condução.

A equação abaixo mostra a interação entre os momentos localizados e os elétrons de condução (KASUYA, 1956):

$$H_{ex} = - \sum_{K, K', n} \frac{J(K - K')}{N} e^{i(K - K')R_n} S_n \cdot s \quad (5)$$

Na Equação 5 N é o número de momentos localizados $J(K - K')$ é a integral de troca, K e K' são vetores de onda S_n é o spin do momento localizado no sítio R_n da rede.

A análise da parte diagonal da Equação 5, resolução da equação em primeira ordem, mostra que o estado polarizado representa uma configuração de menor energia para o sistema.

Segundo Kondo (KONDO, 1970) o efeito da interação dos elétrons de condução nesse estado polarizado é semelhante ao de um campo magnético efetivo, isso implica que a polarização dos elétrons de condução é uniforme, ou seja, que a intensidade da interação não depende das distâncias entre os spins, uma proposição que não parece muito aceitável, passaremos agora a resolução em segunda ordem da Equação 5 e analisaremos suas implicações.

$$\rho(r) = \frac{n}{V} + \frac{4(3n)^2}{V} \frac{J\rho(E_F)}{NE_F} \sum_n X_n F(X_n) S_n^z \quad (6)$$

A equação acima representa o cálculo da segunda ordem da densidade de elétrons, onde n é o número de elétrons com nível acima ou abaixo do Nível de Fermi, R é a posição da n -ésima impureza magnética, K é o vetor de onda, V é o volume do cristal, N é o número de elétrons localizados e $\rho(E_F)$ é a densidade de estados no Nível de Fermi.

O termo $F(x)$ é dado abaixo:

$$F(x) = \frac{1}{x^4} [x \cos(x) - \text{sen}(x)] \quad (7)$$

Diferente da resolução de H_{ex} em primeira ordem, a Equação 7 mostra que a polarização dos elétrons de condução em torno do momento localizado não é uniforme, e que devido a $F(x)$ vai a zero na medida que se afasta da impureza, isso mostra que a polarização está concentrada em volta dela. A contribuição descrita acima é chamada de RKKY (VENEGAS, 1990).

Feito isso podemos obter uma equação geral para a variação de g , que chamamos de g efetivo ou g_{ef} , considerando a contribuição do campo magnético externo aplicado e a contribuição do campo gerado pelos elétrons de condução .

$$H_z = [g_J + g_e J \rho] \mu_B \sum_n S_n^z H_0 \quad (8)$$

O primeiro termo dentro do parênteses se refere a contribuição do campo externo aplicado e o segundo a contribuição do campo gerado pela polarização dos elétrons de condução.

Podemos reescrever a equação a acima usando a definição de H_z .

$$H_z = g_{ef} \mu_B \sum_n S_n^z H_0 \quad (9)$$

$$\text{onde } g_{ef} = g_J (1 + g_e / g_J J \rho) \quad (10)$$

$$\Delta g = g_{ef} - g_J = (g_e / g_J) J \rho \quad (11)$$

Com isso vemos que existe um deslocamento nas linhas de ressonância de um íon magnético diluído em um metal, quando comparadas com as do mesmo íon diluído em um isolante, porem a equação acima é muito restritiva, já que trata apenas de um acoplamento ferromagnético, ou seja, ela não aceita valores negativos de g .

Esse problema é corrigido pelo modelo de Kondo (KONDO, 1970) que leva em conta a hibridização entre os elétrons de condução e os momentos localizados.

No modelo de Kondo a constante de troca é redefinida como:

$$J_{ef} = J + J_{Hib} \quad (12)$$

J_{Hib} é o termo de Hibridização, com isso podemos reescrever a Equação 11 como:

$$\Delta g = g_e / g_J J_{ef} \rho \quad (13)$$

3.4. CAMPO CRISTALINO

O Campo Cristalino pode ser representado de maneira simplificada através do modelo de cargas pontuais, que consiste basicamente em calcular o campo eletrostático proveniente dos íons de uma estrutura cristalina sobre um íon diluído na amostra. Temos então uma distribuição de cargas que gera um potencial $V(x,y,z)$ que possui a mesma simetria que a rede num determinado ponto $P(x,y,z)$, e o nosso trabalho é calcular o potencial nesse ponto.

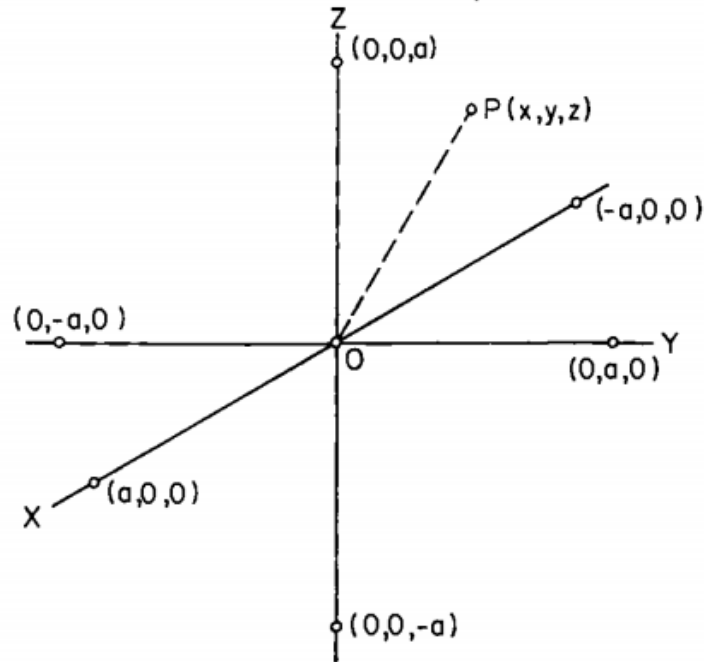
Quando inserimos um íon magnético em uma amostra metálica ou em um sólido iônico supomos que os níveis de energia dos átomos da rede não são alterados. Essa aproximação costuma apresentar bons resultados para matrizes metálicas (GANDRA, 1983). A Figura 12 ilustra a distribuição de carga para uma rede de simetria cúbica.

O Potencial $V(x,y,z)$ sobre o ponto pode ser calculado inicialmente em termos de coordenadas cartesianas, por simplicidade, mas posteriormente é conveniente expressá-lo coordenadas esféricas, com o qual é possível reescrevê-lo em termos dos harmônicos esféricos (HUTCHINGS, 1964).

Usando o teorema de Wingner-Eckart (HUTCHINGS, 1964) é possível obter uma representação equivalente em termos do momento angular.

Após todas essas passagens finalmente o potencial pode ser escrito em termos de operadores como proposto por Stevens (STEVENS, 1952).

Figura 12: Posição das cargas pontuais em uma estrutura cristalina cubica. O ponto $P(x,y,z)$ mostra o local de um íon qualquer em solução e as coordenadas $(a,0,0)$, $(-a,0,0)$, $(0,a,0)$, $(0,-a,0)$, $(0,0,a)$ e $(0,0,-a)$ determinam a posição dos íons da rede.



Fonte: HUTCHINGS, 1964

Veremos abaixo como é dado o potencial para o campo cristalino em coordenadas cartesianas e sua conversão em termos de harmônicos esféricos como é mostrado em (HUTCHINGS, 1964). O potencial em termos de coordenadas esféricas pode ser escrito como:

$$V(r, \theta, \psi) = \sum_J \frac{q_J}{|\vec{R}_J - \vec{r}|} \quad (14)$$

Onde q_J é a carga pontual, $|\vec{R}_J - \vec{r}|$ é a distância entre o íon (\vec{r}) e as cargas da rede (\vec{R}_J) e (θ, ϕ) são ângulos polares.

A Equação 14 reescrita em função dos Harmônicos Esféricos é dada por:

$$V(r, \theta, \psi) = \sum_{n=0}^{\infty} -\frac{r^n}{R^{n+1}} P_n^0(\cos \omega) \quad (15)$$

Temos que $P_n^0(\cos \omega)$ segundo (HUTCHINGS, 1964) é dado por:

$$P_n^0(\cos \omega) = \frac{4\pi}{2n+1} \sum_{\alpha} Z_{n\alpha}(\vec{r}) Z_{n\alpha}(\vec{R}) \quad (16)$$

Onde $P_n^m(\cos \omega)$ são funções de Legendre e $Z_{n\alpha}$ são harmônicos esféricos. Presumindo que o Potencial $V(r, \theta, \psi)$ satisfaz a equação de Laplace (BALLHAUSEN, 1962) e tomando $V(r, \theta, \psi) = V(r)$ e $n=l$ podemos reescrever a equação acima como apresentada em (HUTCHINGS, 1964) da seguinte forma:

$$V(r) = \sum_{l, \alpha} y_{l\alpha} r^l Z_{l\alpha}(\theta, \phi) \quad (17)$$

O coeficiente $y_{l\alpha}$ depende da densidade de cargas e $\alpha = m, c, s$.

O potencial, que antes era escrito em coordenadas polares esféricas, pode ser reescrito em termos do momento angular usando o teorema de Wigner-Eckart (HUTCHINGS, 1964). O potencial pode ser expresso como um polinômio do momento angular total $J=L+S$, onde o valor de J é assumido como o valor do íon no estado fundamental.

Stevens propôs reescrever esses polinômios na forma de operadores de momento angular, conhecidos como operadores equivalentes de Stevens (STEVENS, 1952). A equação abaixo mostra o Hamiltoniano de Campo Cristalino escrito em função destes operadores para a simetria cúbica. A forma geral do Hamiltoniano como colocada abaixo é apresentada e discutida por (LEA; LEASK; WOLF, 1962).

$$H_{cc} = B_4^0 [O_4^0 + 5O_4^4] + B_6^0 [O_6^0 - 21O_6^4] = B_4^0 O_4 + B_6^0 O_6 \quad (18)$$

$$O_4 = [O_4^0 + 5O_4^4] \quad \text{e} \quad O_6 = [O_6^0 - 21O_6^4]$$

Na equação acima H_{cc} é o Hamiltoniano do Campo Cristalino, os termos O_4^0 , O_4^4 , O_6^0 e O_6^4 são os operadores equivalentes de Stevens (HUTCHINGS, 1964) e dependem exclusivamente da simetria da rede, B_4^0 e B_6^0 são conhecidos

respectivamente como parâmetros de 4ª e 6ª ordem, sendo responsáveis pela escala do desdobramento do espectro de ressonância. A descrição detalhada desses parâmetros é difícil (LEA; LEASK; WOLF, 1962), desse modo esses parâmetros são comumente determinados empiricamente.

A maneira mais simples de calcular o campo cristalino é usando o modelo de cargas pontuais, que considera apenas a interação eletrostática entre os íons, desprezando outros componentes importantes como efeitos de blindagem, valência intermediária e Hibridização, ou seja, esse modelo fornece uma aproximação aceitável, mas que pode muitas vezes estar longe da realidade do problema.

Em busca de resolver esse problema de forma qualitativa sem abandonar as outras contribuições ao Campo Cristalino encontramos o modelo proposto por Lea Leask e Wolf (LEA; LEASK; WOLF, 1962) que através de um tratamento simples consegue ajustar os parâmetros B_4^0 e B_6^0 utilizando dados experimentais.

Para encontrar o valor dos operadores utilizando a técnica apresentada reescreveremos o Hamiltoniano do Campo Cristalino H_{cc} usando as relações:

$$B_4 F(4) = Wx \quad (19)$$

$$B_6 F(6) = W(1-|x|) \quad \text{onde } -1 < x < +1 \quad (20)$$

As relações acima permitem conhecer a contribuição individual de cada operador, uma vez que a ordem de cada um é determinada pela matriz na qual o íon foi inserido, ou seja, não é possível determinar a princípio qual das contribuições é predominante. Os termos $F(4)$ e $F(6)$ são fatores comuns aos elementos de matriz dos operadores de 4ª e 6ª ordem, w é um fator de escala, x e $(1-|x|)$ são fatores de peso. Substituindo na Equação 18 as Equações 19 e 20 temos:

$$H_{cc} = B_4 F(4) \frac{O_4}{F(4)} + B_6 F(6) \frac{O_6}{F(6)} \quad (21)$$

Para observar a contribuição individual de cada operador é interessante reescrever a equação acima e em função da razão entre os termos que acompanham cada um dos operadores de 4ª e 6ª ordem, sendo eles respectivamente: B_4 , B_6 e $F(4)$ e $F(6)$.

Para isso tomamos primeiramente a relação:

$$\frac{B_4}{B_6} = \frac{x}{1-|x|} \frac{F(6)}{F(4)} \quad (22)$$

Reformulando a Equação 21 com base na Equação 22, temos:

$$H_{cc} = w \left[x \left(\frac{O_4}{F(4)} \right) + (1-|x|) \left(\frac{O_6}{F(6)} \right) \right] \quad (23)$$

A equação acima mostra que a medida que os valores de x variam (dentro do intervalo $-1 < x < +1$) obtêm-se novas contribuições dos termos operadores de 4ª e 6ª ordem para a mesma simetria da rede, gerando uma varredura de todos os níveis de energia possíveis para cada caso (LEA; LEASK; WOLF, 1962).

A diagonalização da matriz de H_{cc} para um determinado valor de x gera um conjunto de autovalores e autovetores que podem ser usados para o cálculo do espectro de ressonância, de modo que os parâmetros de Campo Cristalino podem ser obtidos comparando-se o espectro teórico com o experimental, sendo que os valores de x e w são determinados pelo valor de g .

Devido ao comportamento térmico anômalo da largura de linha em espectros de $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ buscaremos nessa parte do trabalho entender a relação entre o estreitamento da estrutura fina do espectro de ressonância Eu^{2+} diluído em $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ monocristalino e suas propriedades como um semicondutor, incluindo os efeitos de campo cristalino e estreitamento da estrutura fina devido a interação de troca entre os momentos localizados e os elétrons de condução e a interação de troca entre os íons de Eu^{2+} .

4. MODELO TEÓRICO

Para descrever o nosso sistema deveremos incluir os efeitos de Campo Cristalino, e o mecanismo de estreitamento da estrutura fina devido à interação de troca entre os momentos localizados e elétrons de condução. Para o cálculo do estreitamento da estrutura fina deveremos apresentar o modelo de Plefka (PLEFKA, 1973).

A estrutura fina do espectro de ressonância do Eu, como veremos mais adiante, corresponde às linhas de ressonância associadas às transições entre níveis de campo cristalino com $\Delta M = \pm 1$; o espectro de ressonância do semicondutor $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ sofre estreitamento quando variamos a concentração de Ca e Eu na estrutura cristalina, tentaremos avaliar através da forma da largura de linha a transição entre os comportamentos isolante e condutor que a amostra pode apresentar.

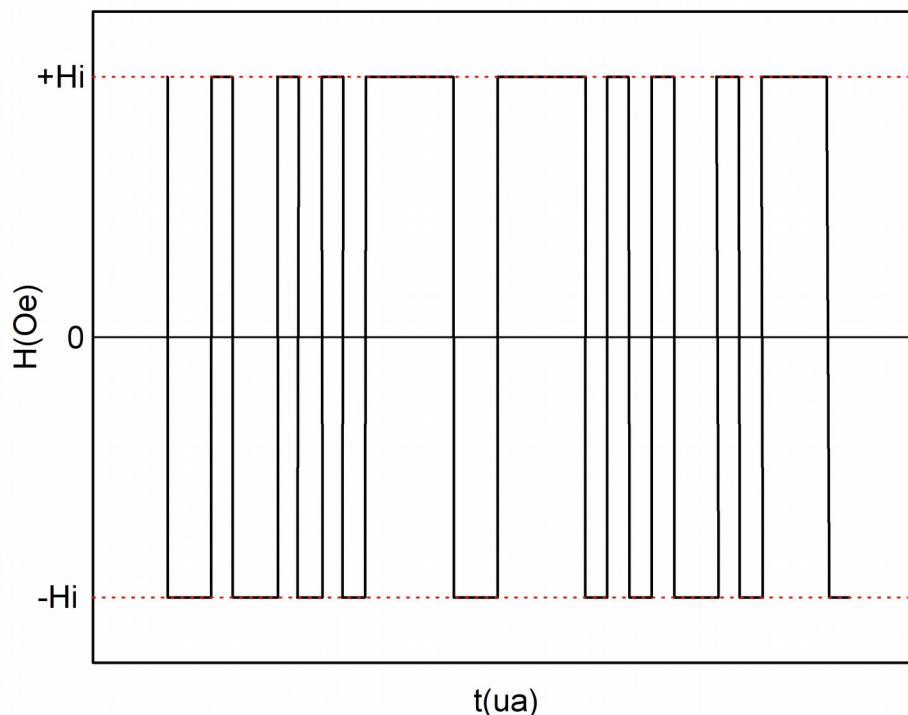
4.1. ESTREITAMENTO DA ESTRUTURA FINA

As ideias básicas do mecanismo de estreitamento estão contidas no modelo de Anderson (ANDERSON, 1954), contudo a explicação física do mecanismo de estreitamento do espectro de ressonância devido à interação de troca foi feita inicialmente por (GORTER; VAN VLECK, 1947) a interação de troca entre os spins provoca mudanças na orientação dos momentos magnéticos, afetando o campo local do spin.

De maneira simplificada podemos dizer que se os spins flutuarem rapidamente no tempo, o campo local sentido por um dado spin flutuará rapidamente também, desse modo, caso as flutuações sentidas sejam suficientemente rápidas, o campo que o spin sente será o valor médio entre os campos locais, onde o valor médio é calculado sobre um tempo longo quando comparado com o tempo de flutuação. Para flutuações suficientemente rápidas o valor médio do campo local é muito menor que o valor instantâneo e portanto, a

causa do estreitamento. A Figura 13 ilustra esse processo para um campo local sentido por um dado spin.

Figura 13: Flutuação do campo local H_i sentido por um spin no tempo t . Se o campo local (H_i) sentido por um dado spin flutua rapidamente no tempo, para flutuações suficientemente rápidas, o campo que o spin sente será o valor médio entre os campos locais.



Fonte: Adaptação de VENEGAS, 1990

O tempo de relaxação transversal T_2 , pode ser interpretado como uma medida do tempo no qual a componente transversal do spin, que precessa num campo magnético H_0 , torna-se defasado em um radiano por causa da perturbação local no campo magnético. Esta perturbação, que chamaremos de H_i , é provocada por interações com momentos magnéticos vizinhos e é o único campo que o spin vê (na direção z) se supomos que estamos num sistema de coordenadas rotativo com frequência ω ($\omega_0 = (g\mu_B / \hbar) H_0 = g H_0$).

Quando os spins flutuam rapidamente via "spin-flip" mútuo devido à interação de troca, o campo local "visto" por um dado spin flutua rapidamente no tempo. Suponhamos que o campo local pode flutuar aleatoriamente entre dois valores $+H_i$ e

$-H_i$ num tempo médio ou tempo de correlação t_c , assim como mostrado na Figura 13. Isto significa que no tempo t_c , o spin sofre uma precessão de fase extra em relação ao ângulo de fase de uma precessão estacionária na rede rígida (em que não há flutuação de spin):

$$\delta\varphi = \pm \Delta\omega_0 = \pm \langle \gamma H_i \rangle \tau_c \quad (24)$$

O ângulo de defasagem quadrático médio no campo H_0 depois de n intervalos de duração t_c é dado por:

$$\langle \varphi^2 \rangle = n \langle \delta\varphi \rangle^2 = n \gamma^2 H_i^2 \tau_c^2 \quad (25)$$

O número médio de etapas necessárias para produzir a defasagem do spin em um radiano ocorre num tempo:

$$T_2 = n \tau_c = \frac{1}{\gamma^2 H_i^2 \tau_c^2} \quad (26)$$

Desse modo podemos obter a largura de linha como:

$$\Delta\omega = \frac{1}{T_2} = \langle \gamma H_i \rangle^2 \tau_c \quad (27)$$

Que também pode ser escrita da seguinte maneira onde identificamos $\Delta\omega_0$ como a largura de linha na rede rígida:

$$\Delta\omega = \Delta \frac{\omega_0^2}{\omega_T} = \Delta\omega_0 \left[\frac{\Delta\omega_0}{\Delta\omega_T} \right] \quad (28)$$

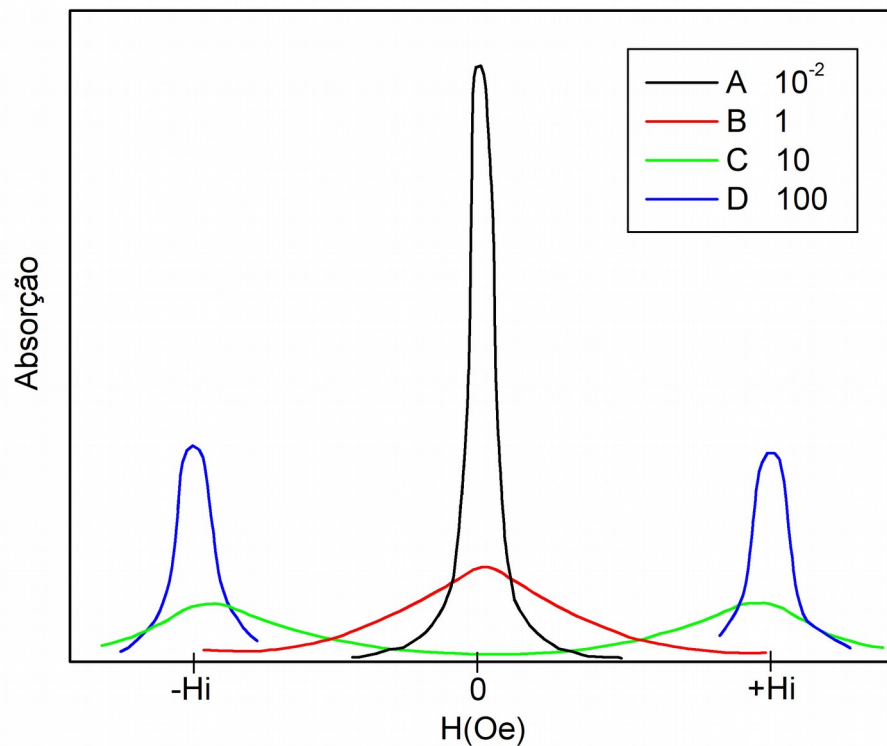
Podemos ver que a largura de linha é inversamente proporcional à frequência de flutuação (ω_T), portanto, quanto maior a frequência de flutuação, menor a largura de linha. Pelas relações acima podemos constatar também que em um sistema rotante o único campo visto por cada spin é o campo local que tem diferentes valores para diferentes spins. Isso significa que a flutuação dos spins deve ser rápida em relação a frequência de Larmor instantânea no campo local instantâneo e não de ω . A Figura 14 ilustra o processo de estreitamento do espectro em relação ao aumento da frequência de flutuação.

No caso do espectro de ressonância Eu^{2+} diluído em $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ supomos que a magnetização do momento localizado (do Eu) flutua de uma linha de estrutura fina

para outra (ou de uma frequência de ressonância para outra), devido à flutuação no campo local provocada pelos elétrons de condução, então os resultados experimentais podem ser explicados usando as ideias descritas anteriormente.

Esta explicação permite entender o mecanismo de estreitamento, mas é válida apenas para spin $\frac{1}{2}$.

Figura 14: Inicialmente a taxa de flutuação entre as diferentes frequências de ressonância é suficientemente pequena para que os spins “vejam” os campos locais $+H_i$ e $-H_i$, desse modo temos duas linhas de ressonância, o que corresponde a linha A da figura. A medida que a frequência de flutuação aumenta a vida média de cada estado diminui e as linhas vão se alargando (linha B). Com o aumento da taxa de flutuação o campo sentido pelos spins corresponde a media dos campos locais e o espectro é estreitado, como mostrado nas linhas C e D.



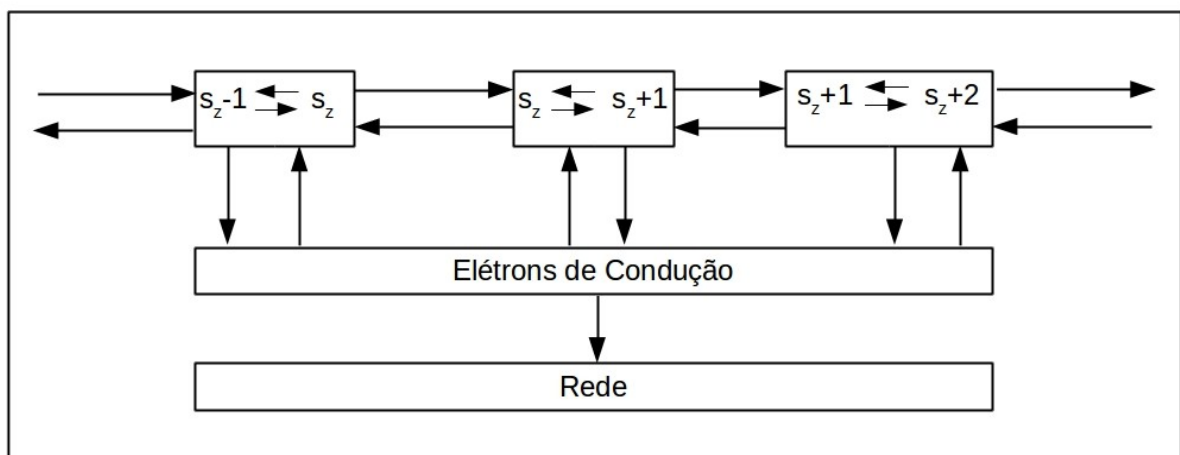
Fonte: Adaptação de VENEGAS, 1990

4.2. HAMILTONIANO DO SISTEMA

O Eu^{2+} é um íon magnético com spin $S=7/2$. O estado de energia associado, é desdobrado por causa do efeito Zeeman e do campo cristalino em 8 subníveis, dando origem a 7 linhas de ressonância associadas às transições entre níveis de campo cristalino com $\Delta M = \pm 1$.

Embora as ideias básicas do mecanismo de estreitamento estejam contidas no modelo de Anderson (ANDERSON, 1954), este não leva em consideração os mecanismos de relaxação próprios das impurezas magnéticas localizadas em metais com spin maior que $1/2$. Para spin maior que $1/2$ a situação é um pouco mais complexa que a descrita na seção anterior. Neste caso a magnetização do momento localizado (Eu^{2+}) flutua de uma linha de estrutura fina para outra (ou de uma frequência de ressonância para outra), devido à interação de troca com os elétrons de condução. Esse processo é ilustrado na Figura 15 a seguir.

Figura 15: Representação esquemática do estreitamento da estrutura fina devido a interação de troca entre os momentos localizados e os elétrons de condução.



Fonte: Maicon Carlone, 2017

O modelo que mais se adéqua ao nosso sistema, é o sugerido por Plefka (PLEFKA, 1973). O modelo é baseado nas ideias propostas por Anderson (ANDERSON, 1954) e leva em consideração os mecanismos de relaxação dos

momentos localizados em metais, ou seja, o mecanismo de Korringa de relaxação dos momentos localizados para os elétrons de condução e a relaxação dos elétrons de condução para a rede.

O hamiltoniano para descrever o sistema de CN impurezas no metal (CN representa a concentração de impurezas) pode ser expresso como:

$$H = H_s + H_f + H_L + H_{sL} + H_{sf} \quad (29)$$

O termo H_s da Equação 29 descreve os N elétrons de condução e pode ser escrito como:

$$H_s = -\omega_0 S^Z + \sum_{ks} \varepsilon_k a_{ks}^+ a_{ks} \quad (30)$$

O primeiro termo representa a energia Zeeman devida ao campo magnético estático aplicado H_0 na direção \hat{Z} , \hat{I}_k representa a energia cinética dos elétrons livres (EC), a_{ks}^+ e a_{ks} são os operadores de criação e destruição de um elétron de momento k e spin s , e S^z é a matriz de spin dos elétrons de condução.

$$H_f = -\omega_0 S^Z + H_{cc} \quad (31)$$

Na Equação 29, H_f é o segundo termo do hamiltoniano e representa a parte iônica dos momentos localizados das impurezas de estado fundamental S , onde o primeiro termo representa a energia Zeeman, S^z a matriz de spin dos momentos localizados e H_{cc} representa o efeito do campo cristalino (LEA; LEASK; WOLF, 1962).

O terceiro e quarto termo da Equação 29 H_L e H_{sL} representam respectivamente a rede e a interação entre os elétrons itinerantes e a rede. Por fim, o último termo do hamiltoniano do sistema H_{sf} representa a interação de troca, sendo descrita por:

$$H_{sf} = \frac{-J_{sf}}{N} \sum_n \sum_{kk'\sigma\sigma'} e^{i(k-k')R_n} S_n \vartheta_{\sigma\sigma'} a_{k\sigma}^+ a_{k'\sigma'} \quad (32)$$

Onde J , são as matrizes de Pauli para spin 1/2 e S_n^i é o spin da impureza no sítio r_n da rede.

Podemos ainda expressar S^i e s^i como:

$$s^i = -\frac{1}{2} \sum_{k'\sigma\sigma'} \vartheta_{\sigma\sigma'}^i a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma'} \quad (33)$$

$$S^i = \sum_n S_n^i \quad (34)$$

$i=Z, +, -$

4.3. CÁLCULO DA SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA

Em metais, a profundidade de penetração do campo magnético externo é finita, desse modo o campo é atenuado e conseqüentemente a impedância é complexa, logo a forma de linha de absorção é dada pela parte real da impedância (Z) (KITTEL; FONG, 1963):

$$P = R_e[Z] = \left[\frac{2\pi\omega}{c^2\sigma} \right] (1 + 2\pi[\chi' + \chi'']) \quad (35)$$

Diferente do que temos em isolantes, em que as linhas de absorção são simétricas (Lorentzianas), em metais temos que a forma de linha é assimétrica ou Dysoniana (DYSON, 1955). Na Equação 35, c é a velocidade da luz e σ é a condutividade. Para obtermos o espectro de absorção é necessário calcular a susceptibilidade magnética $\chi = \chi' + i\chi''$.

A susceptibilidade magnética transversal pode ser calculada usando-se o método de projetores no espaço de Liouville (conhecido também como método de Mori (MORI, 1965). Os projetores são formados a partir da componente transversal da magnetização dos elétrons de condução e dos operadores de transição entre os níveis de energia de campo cristalino (CC).

Através do método dos projetores é possível encontrar uma expressão para a susceptibilidade em função da matriz de transição, que é calculada na ordem mais baixa não nula de teoria de perturbações.

A resposta linear da magnetização transversal quando é aplicado um pequeno campo rotante da forma $H_1 e^{i\omega t}$ é dada pela fórmula de Kubo (KUBO, 1957). Esta fórmula pode ser escrita usando o operador de Liouville (L) como:

$$\chi_{\langle \omega \rangle} = \chi_{\langle 0 \rangle} - g^2 \beta \omega \langle S^+ + s^+ | \frac{1}{L + \omega - i\eta} S^+ + s^+ \rangle_{n \rightarrow 0} \quad (36)$$

Onde $b = 1/kT$ e $c(0)$ é a susceptibilidade estática que é descrita da seguinte forma:

$$\chi_{\langle \omega \rangle} = \chi_{\langle 0 \rangle} - g^2 \beta \langle S^+ + s^+ | S^+ + s^+ \rangle \quad (37)$$

Na Equação 37, $\langle S^+ + s^+ |$ representa a componente transversal da magnetização total e o operador de Liouville age sobre um vetor $|A\rangle$ segundo a relação:

$$L|A\rangle = \frac{1}{\hbar} [H, A] \quad (38)$$

4.4. MÉTODO DOS PROJETORES DE LIOUVILLE

Utilizando o método de Liouville, como mostrado por Mori (MORI, 1965) o sistema pode ser separado em partes com diferentes escalas de tempo de relaxação. Por definição um operador P que projeta um vetor arbitrário B em A , pode ser escrito como:

$$PB = (B, A) (A, A)^{-1} A \quad (39)$$

Onde $(B, A) (A, A)^{-1}$ é a componente de B no vetor A . O operador Q também é um operador de projeção

$$Q = 1 - P \quad (40)$$

Quando este operador age num vetor arbitrário B se obtém a relação apresentada na Equação 41, que é ortogonal a A , isto é $(QA, A) = 0$.

$$QB = B - (B, A) (A, A)^{-1} A \quad (41)$$

O operador Q projeta num subespaço do espaço de Liouville que é ortogonal a A . Assim, um operador A no espaço de Liouville pode ser escrito como apresentado na equação 42, onde PA e QA duas projeções ortogonais nesse espaço:

$$A = PA + (1 - P) A = PA + QA \quad (42)$$

O cálculo da susceptibilidade pode ser simplificado consideravelmente se um conjunto de propriedades (dependentes do tempo) do nosso sistema é mais lento que as restantes. Através da Equação 42 podemos separar o sistema em duas partes, uma que representa a projeção no subespaço de Liouville que contém todas as variáveis lentas do sistema e outra que representa a projeção no subespaço complementar, que por definição contém todas as variáveis rápidas.

No presente sistema, composto de elétrons de condução, momentos localizados e a rede, as variáveis rápidas são associadas à rede, a qual relaxa muito rapidamente (o que lhe permite estar sempre em equilíbrio térmico) e pode ser considerada como um banho térmico. O banho térmico pode ser projetado no subespaço complementar e a sua interação com o resto do sistema é introduzida posteriormente em forma fenomenológica, através do tempo de relaxação elétron de condução-rede. As variáveis lentas são associadas ao momento localizado e aos elétrons de condução, já que sua relaxação é mais lenta. Como no espaço de Liouville os operadores são considerados como vetores, usando os operadores s^+ e M podemos definir vetores:

$$|\alpha\rangle = \left\{ \begin{array}{l} |s\rangle = |s^+\rangle \\ |M\rangle = \sqrt{C_M} \left| \sum_n |M+1_n\rangle \langle M_n| \right. \end{array} \right\} \quad (43)$$

$$C_M = S(S+1) - M(M+1) \quad M = -S, \dots, S+1$$

Podemos agora construir operadores de projeção P , que permitem separar a parte rápida da parte lenta do sistema. Devemos ainda considerar que geralmente os experimentos são feitos a concentrações onde a susceptibilidade magnética estática dos elétrons de condução é muito menor que a susceptibilidade dos momentos localizados, ou seja, para $p_s \ll 1$. Associando isso a definição que a largura de linha dos elétrons de condução é muito maior que a largura de linha dos momentos localizados implica que a contribuição dos elétrons de condução à susceptibilidade magnética é muito pequena.

Para o sistema em consideração a ordem da matriz Ω pode ser reduzida de $2S+1$ para $2S$ (quando desprezada a contribuição dos elétrons de condução ao espectro de ressonância). De acordo com Plefka (PLEFKA, 1973) a susceptibilidade magnética transversal pode ser escrita como:

$$\chi(\omega) = \chi(0) - g^2 \beta \omega \sum_{MM'M''} e_M P_{MM'} \Omega^{-1}_{M'M'}(W) e_{M''} \quad (44)$$

$$\Omega_{MM'}(\omega) = \omega \delta_{MM'} + \sum_{M'} P^{-1}_{MM'} \{ L_{M''M'} + i M_{M''M'}(\omega) \} \quad (45)$$

$$\sum_{M'} \Omega^{-1}_{MM'} \Omega_{MM'} = \delta_{MM'} \quad (46)$$

Onde o termo $\Omega_{MM'}$ da Equação 44 é a matriz de transição e $\Omega^{-1}_{MM'}$ é a inversa de $\Omega_{MM'}$, definida através da Equação 46.

4.5 MATRIZ DE TRANSIÇÃO

Para calcular a susceptibilidade como descrita na Equação 33 precisamos calcular a matriz de transições. De acordo com Plefka (PLEFKA, 1973), a matriz de transição definida na Equação 45 pode ser calculada usando teoria de perturbações se supomos que o hamiltoniano H pode ser separado em:

$$H = H_0 + H_1 \quad (47)$$

$$H_1 = H_{cc} + H_{sd} + H_{sl} \quad (48)$$

Os elementos da diagonal da matriz de transição, ilustrados na Figura 16, representam as diferentes linhas de estrutura fina que correspondem às transições entre níveis com $\Delta M = \pm 1$, sendo que a parte real representa a frequência de ressonância de uma dada transição, por exemplo entre os níveis M e $M+1$, e a parte imaginária representa a taxa de relaxação dos momentos localizados para os elétrons de condução (ou taxa de relaxação de Korringa). Os elementos não diagonais da matriz de transição representam a taxa de flutuação entre as diferentes linhas de estrutura fina.

Como a interação de troca conserva o spin total ($[H_{ex}, S]=0$), a lei do balanço detalhado deve ser satisfeita, ou seja, se o momento localizado transfere magnetização desde uma dada linha de estrutura fina para os elétrons de condução, ele deve receber a magnetização de volta desde as linhas adjacentes. Esta condição é representada na matriz de transição através de $\text{Im} \sum_M \Omega_{MM} = 0$.

Como a parte imaginária da matriz de transição representa as taxas de relaxação, que são proporcionais as probabilidades de transição, esta condição significa que a probabilidade de transição para outras linhas de estrutura fina (representada pelos elementos diagonais) deve ser igual a soma das probabilidades de transição para essa linha de estrutura fina desde outras (representadas pelos elementos não diagonais).

Quando as taxas de flutuação entre as diferentes linhas de estrutura fina (elementos não diagonais) são pequenas comparadas com a parte real da matriz de transição, isto é :

$$\frac{b_K T}{2} C_M \ll [H_0 - H - H_M] \quad (50)$$

Desprezando os elementos não diagonais da matriz de transição, a susceptibilidade dinâmica passa a ser dada por:

$$\chi(\omega) = \chi(\omega_0) \frac{1 - \omega \sum_{M=-S}^{S-1} \frac{P_M}{(H_0 - H - H_M) - i(\Delta H_{res} + C_M b_K T)}}{\omega} \quad (51)$$

Esta equação representa 2S = 7 linhas bem resolvidas, que possuem intensidades relativas:

$$P_M = \frac{C_M e^{M\beta\omega_0}}{\sum_{M'} C_{M'} e^{M'\beta\omega_0}} \quad (52)$$

Onde as frequências de ressonância e larguras de linha são respectivamente:

$$\frac{H_0 - H_M}{(\Delta H_{res} + C_M b_k T)} \quad (53)$$

Esta situação é tipicamente representada pelo espectro do Eu monocristalino à T = 295 K. Por ser o mecanismo de flutuação entre diferentes linhas originado no processo de relaxação de Korringa, teremos taxas de flutuação pequenas à baixas temperaturas, e taxas de flutuação grandes à altas temperaturas.

Notemos que na matriz de transição, a taxa de flutuação é diferente para cada linha, ou de maneira equivalente a taxa de relaxação de Korringa é diferente para cada linha.

A baixas temperaturas a taxa de relaxação de Korringa depende do estado de spin, em contraste com o comportamento à altas temperaturas que é independente do spin. Isto acontece pelo fato que a baixas temperaturas, onde a taxa de flutuação é pequena, o sistema é anisotrópico e grupos de spins “enxergam” campos locais diferentes e temos linhas de estrutura fina bem resolvidas. Nesse caso, cada grupo de spins terá uma taxa de relaxação de acordo com o seu estado de spin.

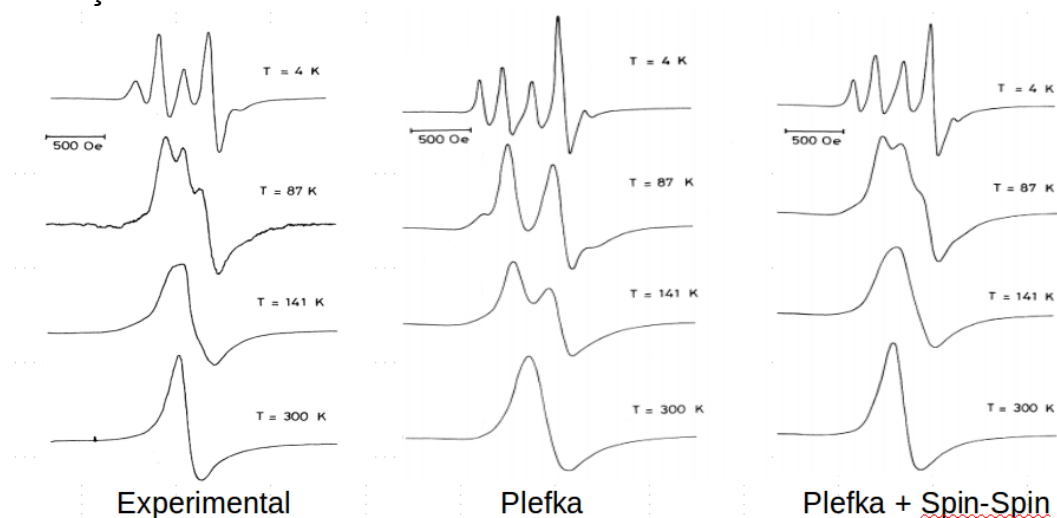
A altas temperaturas, quando a taxa de flutuação é grande, o campo local visto pelos spins corresponde a média dos campos locais que é igual para todos os spins (visto de outra maneira, a rápida flutuação faz que a magnetização praticamente não precesse (num sistema de coordenadas rotatório) e a situação é equivalente a não ter campo magnético, caso no qual o sistema é isotrópico). A taxa de relaxação é estritamente independente do spin para $kT \gg Sg\mu_B H$, onde $Sg\mu_B H_0$ representa a maior energia Zeeman do sistema.

5. COMPLEMENTAÇÃO AO MODELO E DESCRIÇÃO DO PARÂMETRO DE ANÁLISE

5.1. INTERAÇÃO SPIN-SPIN ENTRE OS ÍONS DE Eu^{2+}

Como apontado por Gambke (GAMBKE; ELSCHNER; HIRST, 1978), o fato do modelo de Plefka não ser capaz de simular perfeitamente todas as linhas do espectro de ressonância pode ser atribuído a interação spin-spin entre íons de Eu^{2+} . O mesmo tipo de comportamento foi encontrado em experimentos realizados em amostras monocristalinas por (CHOCK et al., 1971) sendo também atribuído a interação spin-spin entre íons de Gd, vemos em sequência, ilustrado na Figura 17, como a capacidade de reprodução do espectro experimental é drasticamente aprimorada quando inserimos a interação entre os íons de Eu^{2+} , onde uma nova linha de ressonância que não era discreta a partir do modelo de Plefka é introduzida no resultado teórico.

Figura 17: Exemplo da interação spin-spin no caso do Gd em LaSb para $H \parallel [001]$. Vemos uma sequência de três espectros: o primeiro a esquerda mostra o espectro experimental e as duas seguintes são respectivamente a resolução desconsiderando a interação spin-spin e a que considera a a interação.



A interação spin-spin de longo alcance entre íons de Gd pode ser introduzida em forma fenomenológica. Como vimos anteriormente a susceptibilidade pode ser escrita em função da matriz de transições. Como a matriz de transições tem a forma:

$$\Omega_{MM'}(\omega) = \omega \delta_{MM'} + \sum_{M'} P_{MM'}^{-1} \{ L_{M''M'} + i M_{M''M'}(\omega) \} \quad \text{Eq. 54}$$

Onde a parte real da matriz de transição, L contém os campos de ressonância e a parte imaginária, M , os efeitos de relaxação. Em forma análoga, os efeitos da interação spin-spin na largura de linha podem ser introduzidos como um termo aditivo na parte imaginária da matriz de transição, na forma (URENDA, 1990) (VENEGAS, 1990):

$$\Omega_{MM'}^{ex} = \frac{1}{P_M} \{ i H_{ex} (1 - \delta_{MM'}) - i 6 h_{ex} \delta_{MM'} \} \quad \text{Eq. 55}$$

Onde H_{ex} é o parâmetro de troca. Escrita desta maneira, $\Omega_{MM'}^{ex}$ satisfaz dois princípios que são necessários (VENEGAS, 1990):

O primeiro diz que P_M e $\ln[\Omega_{MM'}]$ são elementos de uma matriz definida negativa o que garante uma absorção positiva de energia.

O segundo mostra como o spin total comuta com o hamiltoniano de troca, significa que esta interação conserva o spin e deve-se satisfazer a relação

$$\sum_{M'} \Omega_{MM'}^{ex} = 0 \quad .$$

Isto significa que se desde uma linha de estrutura fina é transferida magnetização para os elétrons de condução ela deve receber essa magnetização de volta desde as restantes linhas de estrutura fina e a soma deve dar zero, ou seja, deve-se cumprir a lei do balanço detalhado.

O espectro é formado por 7 linhas de estrutura fina. A transferência de magnetização desde uma dada linha de estrutura fina para os elétrons de condução corresponde a parte diagonal de $\ln[\Omega_{MM'}]$ e a transferência de magnetização desde as restantes $(2S - 1) = 6$ linhas de estrutura fina para aquela representada na diagonal, está dada pelos elementos não diagonais. Isto justifica o fator 6 no

elemento diagonal de Ω_{MM}^{ex} , já que a magnetização transferida desde uma dada linha de estrutura fina deve ser igual a recebida das 6 linhas restantes.

O cálculo usando um único parâmetro de troca (H_{ex}) colapsa prematuramente. Para resolver este problema podemos usar o seguinte argumento: é pouco realista supôr a existência de um único parâmetro de troca já que temos uma distribuição espacial aleatória de íons de Eu, portanto, é aceitável pensar numa distribuição de H_{ex} . Para tal, supomos uma distribuição Lorentziana de H_{ex} da forma (VENEGAS, 1990):

$$\Delta H_{ex} = H_{ex} \frac{\Gamma}{(H - H_0)^2 + \Gamma^2} \quad \text{Eq. 56}$$

5.2. ANALISE DA TRANSIÇÃO METAL-ISOLANTE

Um dos parâmetros obtidos através da simulação do espectro de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) é o parâmetro α , que merece um tratamento mais detalhado neste trabalho, uma vez que através de sua variação em função da concentração é possível verificar quando o sistema esta passando de uma fase isolante para uma fase metálica.

Podemos enunciar α como o fator de peso entre os dois termos da Susceptibilidade Magnética Transversal que compõem a curva de absorção, sendo eles matematicamente representados por uma distribuição Lorentziana e sua respectiva derivada.

Um material é considerado um metal quando a forma de linha de ressonância é assimétrica ou Dysoniana. No caso de isolantes a forma de linha do espectro é simétrica ou Lorentziana, o que corresponde à $\alpha = 1$.

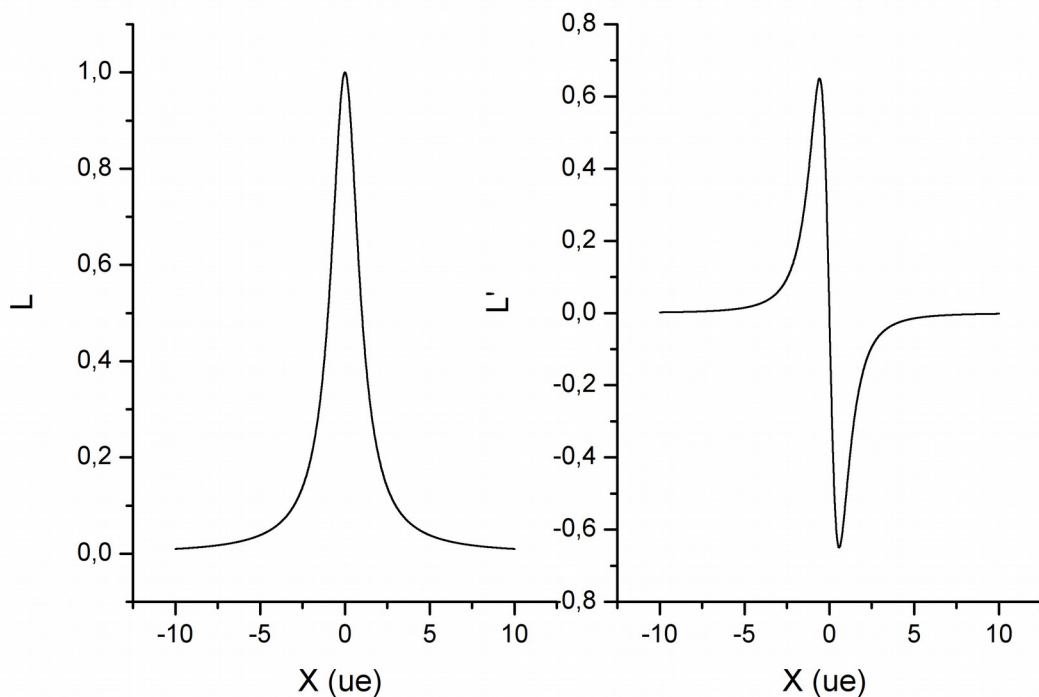
A equação abaixo ilustra melhor como a absorção (P) se comporta em relação a variação de α .

$$P \propto (\alpha \chi + (1 - \alpha) \chi') \quad (57)$$

Para compreendermos melhor como funciona a relação acima vamos observar primeiramente cada uma das contribuições de χ e χ' do espectro de absorção separadamente, sendo que o termo χ é a Susceptibilidade Magnética Transversal

A Figura 18, ilustra as duas componentes de “peso” do espectro de absorção teórico obtido através do modelo de Plefka.

Figura 18: A imagem a esquerda mostra a distribuição Lorentziana χ e a direita sua respectiva derivada. Para unidades arbitrárias (ue).

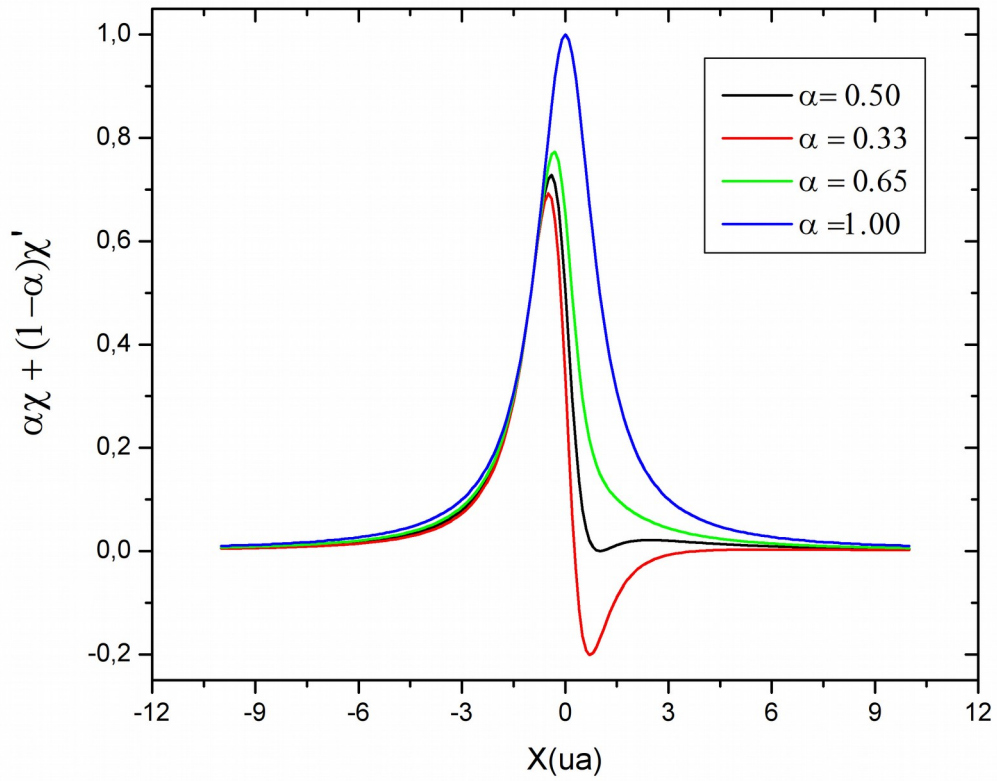


Fonte: Maicon Carlone, 2017

Como já enunciamos o caráter metálico de um espectro de absorção pode ser determinado através da assimetria da linha de absorção, vemos que segundo a Equação 57, quando $\alpha=0$ apenas a componente representada pela derivada da Suscetibilidade Magnética Transversal compõe o espectro de ressonância, no caso contrario, quando $\alpha=1$ a parte derivada se anula.

A Figura 19 mostra o quão impactante é a variação do parâmetro α na composição do espectro de absorção.

Figura 19: Variação da absorção segundo a Equação 57, para α entre 0, 0.33, 0.50 e 0.65 com passo de 0.1. Eixo X para uma unidade arbitrária (ua).



Fonte: Maicon Carlone, 2017

6. MÉTODO DE MINIMIZAÇÃO

6.1. CONCEITOS BÁSICOS

Para simularmos qual é o melhor conjunto de parâmetros capaz de satisfazer da melhor maneira possível o modelo que apresentamos na seção passada utilizamos o algoritmo de *Simulated annealing* (SA) (HWANG, 1988), que consiste em um método heurístico para solução de pontos críticos, mais propriamente trata-se de um método meta-heurístico, ou seja, um método eficaz, comumente chamado de método inteligente (diferente de outros métodos ele é capaz de testar diferentes processos, fazendo com que a minimização não estacione em um mínimo ou máximo local) capaz de usar números aleatórios associados a um conhecimento prévio do comportamento de uma função na tentativa de minimizar ou maximizar a energia total de uma determinada função ou conjunto de funções.

O conceito de Annealing refere-se ao processo utilizado para fundir metais (HAESER; RUGGIERO, 2008), de modo que aquece-se um determinado metal até que o mesmo atinja o ponto de fusão, após isso resfria-se a amostra lentamente, afim de obter uma estrutura cristalina homogênea. Segundo Haeser e Ruggiero (HAESER; RUGGIERO, 2008) o algoritmo de *Simulated annealing* surgiu na mecânica estatística (ČERNÝ, 1985; KIRKPATRICK; GELATT; VECCHI, 1983) e foi desenvolvido com base no algoritmo de Metropolis (METROPOLIS et al., 1953)

Existem 2 tipos de parâmetros envolvidos no processo de minimização, sendo eles os parâmetros de *annealing*, responsáveis pelo funcionamento do *Simulated annealing* e os parâmetros da função, são responsáveis basicamente pelas informações iniciais da função que desejamos minimizar, podemos exemplificar da seguinte maneira: se desejamos encontrar um mínimo global deveremos fornecer um valor da função que seja o mais próximo possível do valor ideal que almejamos, assim como o domínio que queremos estudar deve obviamente conter tal local de mínimo esperado.

O conhecimento prévio do comportamento da função refere-se as suas características físicas, ou seja, precisamos “alimentar” o sistema com parâmetros

iniciais (tanto de *annealing* quanto da função) que sejam próximos aos parâmetros ótimos que estamos procurando, desse modo é necessário saber de antemão como cada variável atua independentemente. Caso esse pré-requisito não seja completamente satisfeito a minimização pode demorar muito mais do que o esperado, ou simplesmente não minimizar.

De maneira simplificada, podemos dizer que dados os parâmetros iniciais de *annealing* o algoritmo de minimização vai variar automaticamente (seguindo os critérios preestabelecidos) os parâmetros de entrada da função (conhecidos comumente como “chutes iniciais”) usando números aleatórios, até atingir a combinação de valores que melhor se ajusta ao sistema. Veremos agora quais são os principais fatores que regem nosso processo de minimização.

O primeiro deles é justamente o número de variáveis que iremos minimizar. Convencionalmente usa-se o *Simulated annealing* para encontrar os pontos de mínimo ou máximo de uma determinada função, como exemplo podemos citar um material supercondutor, se desejamos saber onde os vórtices vão se situar na amostra no estado energeticamente mais viável, podemos minimizar a anergia total do sistema em função da posição dos vórtices, nesse caso o número de variáveis (parâmetros de entrada da função) que iremos minimizar é igual ao número de vórtices.

Como o método de minimização que utilizamos é baseado em um análogo termodinâmico, talvez possamos dizer que o parâmetro de *annealing* mais importante do processo é justamente a Energia do sistema. Definimos essa Energia como o valor da função calculada com um determinado conjunto de parâmetros, quanto menor for a diferença de energia entre nosso estado atual e o estado desejado, melhor é nossa minimização. Nesse caso o recíproco é verdadeiro, se buscamos um estado de máxima energia, buscamos a maximização da diferença entre as duas energias.

Seguindo o raciocínio termodinâmico um dos parâmetros de *annealing* fundamentais para o processo de minimização é a temperatura. A temperatura pode ser enunciada como o grau de agitação térmico das moléculas, no algoritmo de *Simulated annealing* ela representa a magnitude das variações aleatórias dos parâmetros iniciais fornecidos (parâmetros de entrada da função), ou seja, quanto maior for o valor da temperatura inicial do sistema, maior será a liberdade do

sistema em testar parâmetros (parâmetros da função) cujos valores diferem muito dos valores iniciais fornecidos.

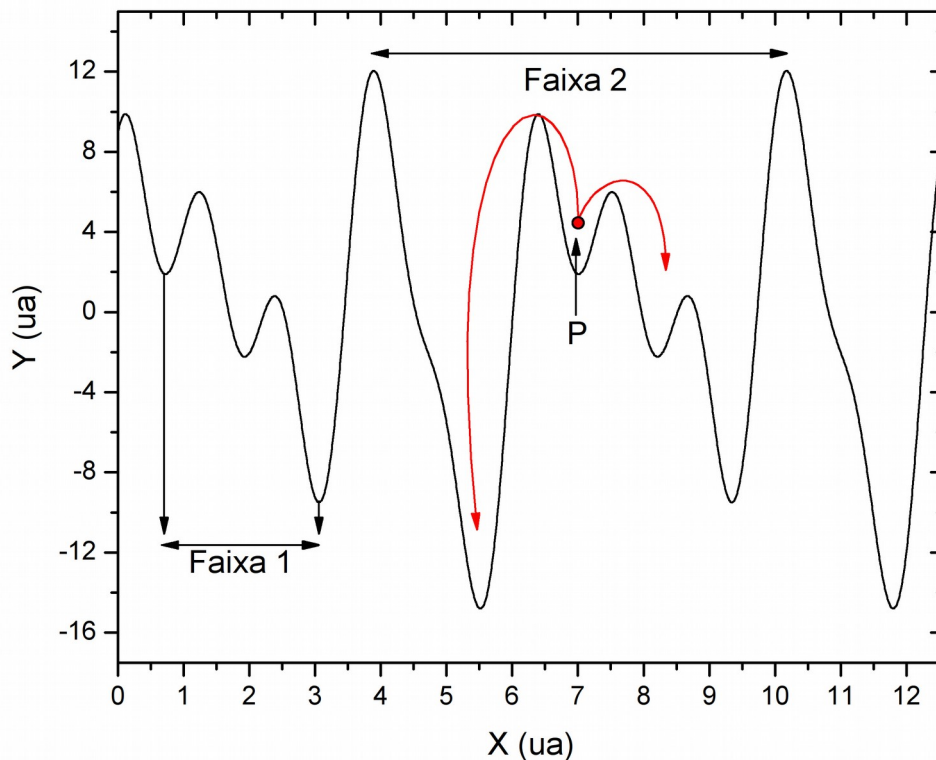
Associado ao último parâmetro de *annealing* também precisamos definir a taxa de redução da temperatura (notavelmente ela está analogamente associada ao resfriamento do sistema), que basicamente descreve como ocorrerá a diminuição da flutuação aleatória fornecida através da temperatura a cada passo de minimização.

Os parâmetros de entrada da função que comentamos anteriormente são os valores que irão fornecer o resultado para o primeiro cálculo da função analisada, ou seja, dada uma determinada função $F(x)$ estaremos calculando seu resultado para um determinado valor de x , sendo x o chute inicial, fornecendo assim o primeiro valor de energia da minimização, o valor de $F(x)$.

O processo de minimização também necessita da faixa de variação permitida para os parâmetros de entrada da função fornecidos, com isso temos mais dois parâmetros de *annealing* para cada um dos parâmetros de entrada da função, sendo eles o limite inferior e o limite superior. A Figura 20 ilustra como a escolha dos limites é de suma importância para todo o processo, se limitarmos o valor de x dentro de uma faixa arbitrária, como representado na figura pela Faixa 1, correremos o risco de acabar em um estado metaestável, denominado dessa maneira devido ao análogo termodinâmico que o algoritmo de minimização utiliza.

Através de nossos análogo termodinâmico podemos observar na Figura 20 em detalhes como somente uma escolha correta dos parâmetros de entrada da função e de *annealing* possibilitam a localização de um mínimo global da função. Um estado metaestável pode ser atingido no ponto P, para que esse estado seja superado é necessário fornecer ao sistema uma energia suficientemente grande para ultrapassá-lo, no algoritmo de *Simulated annealing* fazemos isso controlando a temperatura de *annealing* e a taxa de redução da temperatura, desse modo mesmo que a priori o resultado dos parâmetros iniciais da função aponte para um estado metaestável, através da variação aleatória desse parâmetros um segundo resultado pode “escapar” do ponto de mínimo local da função, caso a temperatura no momento da execução dessa operação seja suficientemente grande para permitir que uma nova posição aleatória possa ocorrer fora do poço de mínimo no qual o sistema se encontrava anteriormente.

Figura 20: Atuação do algoritmo de minimização em uma função qualquer. O ponto P destacado em vermelho representa o estado atual em que se encontra o sistema e as setas vermelhas mostram duas das possibilidades de novos mínimos que podem ser encontradas através do algoritmo de SA. As duas faixas apresentadas mostram o efeito do uso dos limites inferiores e superiores. As unidades (ua) são arbitrárias.



Fonte: Maicon Carlone, 2017

É importante notar nesse momento que o fator decisivo para o sucesso da minimização é a capacidade de retroalimentação dos resultados de cada tentativa de minimização, ou seja, cada vez que o algoritmo calcula um determinado valor de energia ele analisa se a diferença de energia entre o estado atual e o estado anterior é menor que zero, igual a zero ou maior que zero, resultando nas respectivas situações: houve notavelmente uma redução na energia total do sistema, o que implica que a situação atual é energeticamente mais viável do que a anterior, sendo essa a nova solução para a função; não houve variação de energia, portanto a temperatura fornecida não foi capaz de retirar o sistema do estado energético atual, sendo a repetição dessa condição o pré-requisito de parada do algoritmo; houve um aumento da energia total do sistema, logo o estado atual é mais instável do que o

resultado anterior, portanto essa solução não é aceitável e o sistema mantém o estado antigo.

Além dos parâmetros de *annealing* já apresentados, existem mais alguns que também influenciam bastante a minimização de uma função, porém possuem um caráter mais computacional do que os anteriores, refletindo basicamente na qualidade da minimização desejada, são eles: número máximo de iterações, o número máximo de perturbações para cada iteração e o número máximo de vezes que o sistema deve permitir que a mesma energia ocorra para cada iteração.

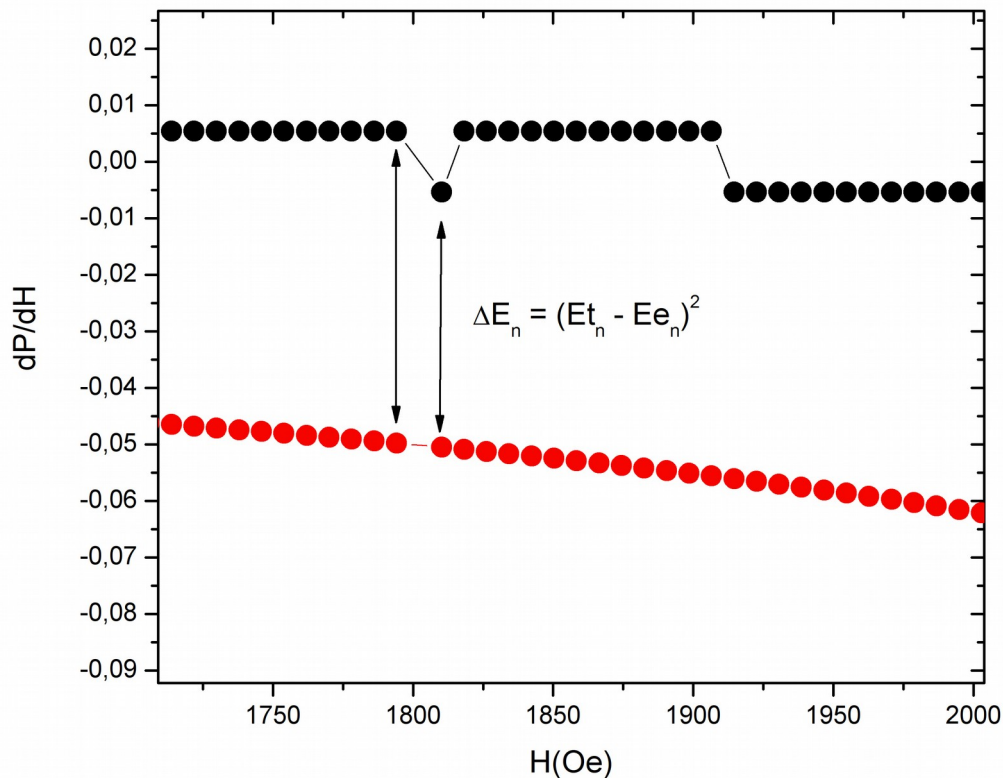
6.2. METODOLOGIA EMPREGADA NA MINIMIZAÇÃO

Agora que conhecemos o funcionamento básico do algoritmo de *Simulated annealing* veremos como ele foi empregado nesse trabalho e a função que minimizamos.

Como nosso objetivo é reproduzir um espectro experimental utilizando o modelo de Plefka (PLEFKA, 1973) em conjunto com o *Simulated annealing* (SA) (HWANG, 1988) precisamos de uma função que possa ser introduzida no algoritmo de minimização e consiga de algum modo direcionar a variação aleatória dos parâmetros de entrada do cálculo do espectro teórico a um conjunto de parâmetros que seja capaz de reproduzir o espectro experimental, para isso faremos uso do método de mínimos quadrados.

Para comparar os resultados experimentais e teóricos a cada iteração do programa, calculamos a distância media quadrada entre cada dado obtido através do gráfico experimental do espectro de absorção em relação ao resultado teórico calculado e por fim fazemos o somatório de todas as distâncias analisadas. Como o algoritmo de minimização trata nosso sistema como um análogo termodinâmico é mais apropriado dizer que fazemos o somatória das diferenças de energia entre os resultados, desse modo obtemos a energia total do sistema, que o SA tentará minimizar variando os parâmetros que alimentam o modelo de Plefka. A Figura 2 ilustra esse processo.

Figura 21: Representação do processo de minimização dos parâmetros da função que compõe o espectro teórico para uma curva de absorção qualquer. Cada ponto experimental tem seu respectivo ponto teórico calculado para o mesmo valor de campo, desse modo é definido uma determinada variação de energia para cada ponto n da curva. A linha escura é o espectro experimental, enquanto a linha vermelha é o resultado da simulação do mesmo espectro.

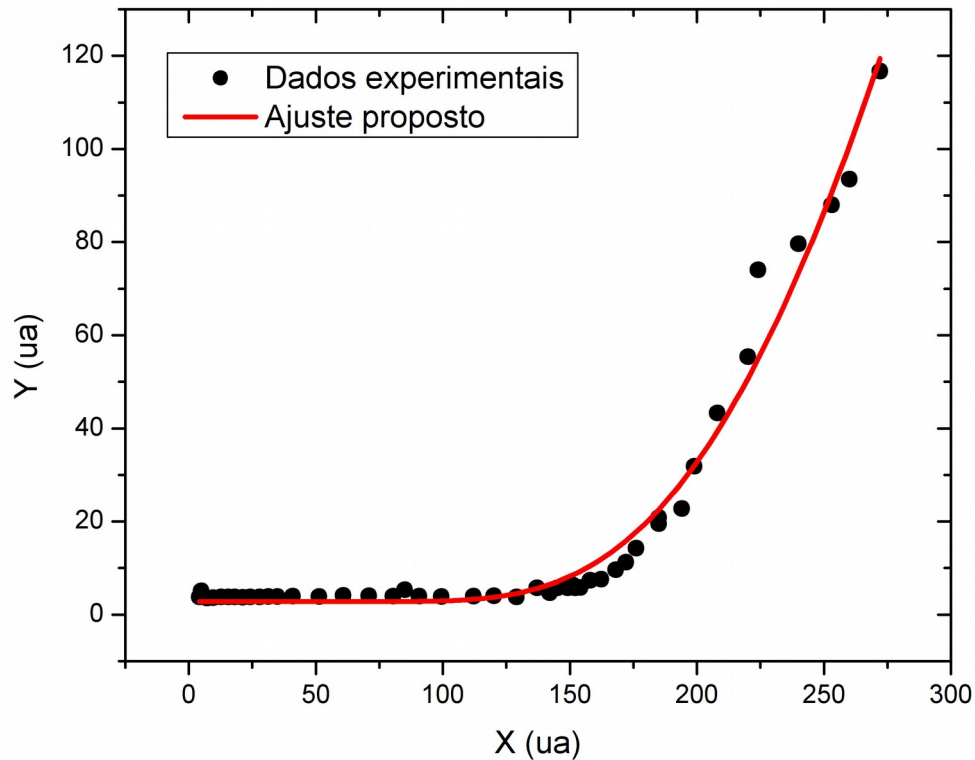


Fonte: Maicon Carlone, 2017

Diferente de outros métodos de ajuste nossa minimização precisará de uma grande quantidade de tentativas devido a aleatoriedade empregada pelo algoritmo, ou seja, não basta minimizar o sistema apenas uma vez, pois podemos cometer algum erro nos parâmetros de entrada, desse modo é imprescindível que a minimização seja feita o maior número de vezes possível, com parâmetros iniciais diferentes, só assim podemos garantir que o sistema não estabilizou em um estado metaestável.

Agora que enunciamos o modelo analisaremos um teste mais simples, afim de validar seu funcionamento. Vemos na Figura 22 como o método proposto ajusta uma função qualquer a um conjunto de dados experimentais.

Figura 22: Ajuste de um conjunto de dados experimentais a um polinômio de segundo grau através do algoritmo de *Simulated annealing* associado ao método de mínimos quadrados



Fonte: Maicon Carlone, 2017

A Figura 22 mostra que o conjunto de dados experimentais foi muito bem ajustado a um polinômio de segundo grau, porém devemos lembrar que nesse teste uma única função está substituindo todo o algoritmo que calcula o resultado apresentado pelo modelo de Plefka, portanto nosso objetivo real é muito mais complexo e portanto muito mais custoso computacionalmente, enquanto uma função simples como essa é executada em uma fração de segundo, nosso algoritmo que calcula o modelo de Plefka leva alguns poucos segundos para ser completamente executado, somando isso ao fato de que o SA precisa usar a função em questão algumas centenas de milhares de vezes fica claro que o tempo de execução aumenta bastante.

No caso particular apresentado na Figura 3 nós minimizamos um conjunto de três parâmetros para ajustar a curva aos dados experimentais, sendo eles os coeficientes do polinômio de segundo grau. Mesmo em um caso simples é

necessário um número muito grande de iterações para que o algoritmo explore o maior número de configurações possíveis para determinar se o conjunto de parâmetros atingidos realmente é o que melhor descreve a situação experimental, nesse caso o número final de iteração foi 55201.

Como discutimos a pouco não é possível garantir que essa minimização representa realmente a configuração energeticamente mais estável no sistema, a fim de aumentar a confiabilidade de nossos resultados é necessário repetir todo o procedimento variando os parâmetros de entrada, até obtermos um número suficientemente grande de resultados que convirjam para um determinado valor de energia total.

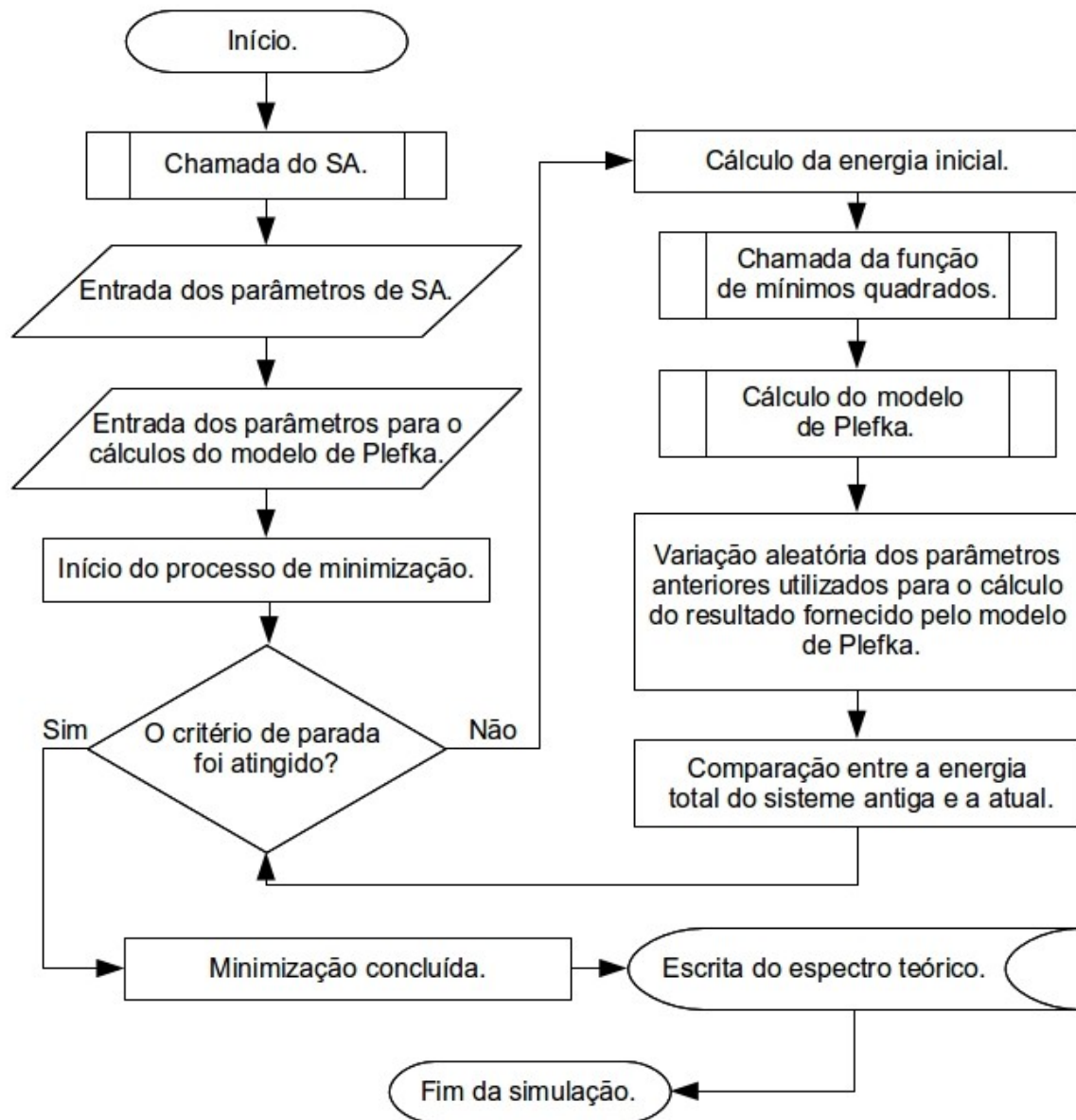
Quando transpomos esse exemplo simples para o caso estudado neste trabalho, onde temos o Modelo de Plefka sendo minimizado através de sete parâmetros de entrada (apresentados no capítulo anterior) outras complicações aparecem no momento em que ligamos os dois algoritmos, sendo a principal delas a dificuldade em otimizar o cálculo para que o *Simulated annealing* seja capaz de alcançar o maior número possível de possibilidades aleatórias.

No momento da redação deste trabalho ainda nos encontramos em fase de otimização de nossa simulação, logo acreditamos que poderemos melhorar ainda mais a qualidade dos resultados aprimorando o funcionamento do algoritmo utilizado para a simulação, contudo isso demanda bastante tempo, empregados em testes e simulação.

Para finalizar essa seção sobre a metodologia empregada na simulação dos espectros, temos a seguir (Figura 23) uma representação esquemática simplificada do processo como um todo, nela não estão representadas as operações necessárias para o funcionamento dos algoritmos envolvidos na elaboração do modelo, como é comumente encontrada em um fluxograma tradicional, pois parte do código empregado na simulação é de domínio proprietário (VENEGAS, 1990), além disso o funcionamento e a estrutura do algoritmo de *Simulated annealing* é muito bem conhecido na literatura (HWANG, 1988).

Podemos observar facilmente na Figura 23 como ocorre a parte processual da simulação como um todo.

Figura 23: Representação esquemática ilustrativa do processo de minimização empregado neste trabalho.



Fonte: Maicon Carlone, 2017

7. CÁLCULO DOS ESPECTROS DE $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ MONOCRISTALINO

7.1. ANÁLISE DO CAMPO CRISTALINO

Para interpretar o comportamento dos espectros de Eu^{2+} diluído em $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ monocristalino, sugerimos dois mecanismos diferentes de estreitamento da estrutura fina, um devido a interação de troca entre os momentos localizados do Eu e os elétrons de condução, conhecido como mecanismo de Korringa (KORRINGA, 1950), e outro devido a troca entre os momentos magnéticos localizados do Eu, para o qual deveremos usar a teoria de Plefka (PLEFKA, 1973). Neste trabalho não consideraremos as implicações da variação da potência no experimento de ressonância magnética eletrônica (EPR).

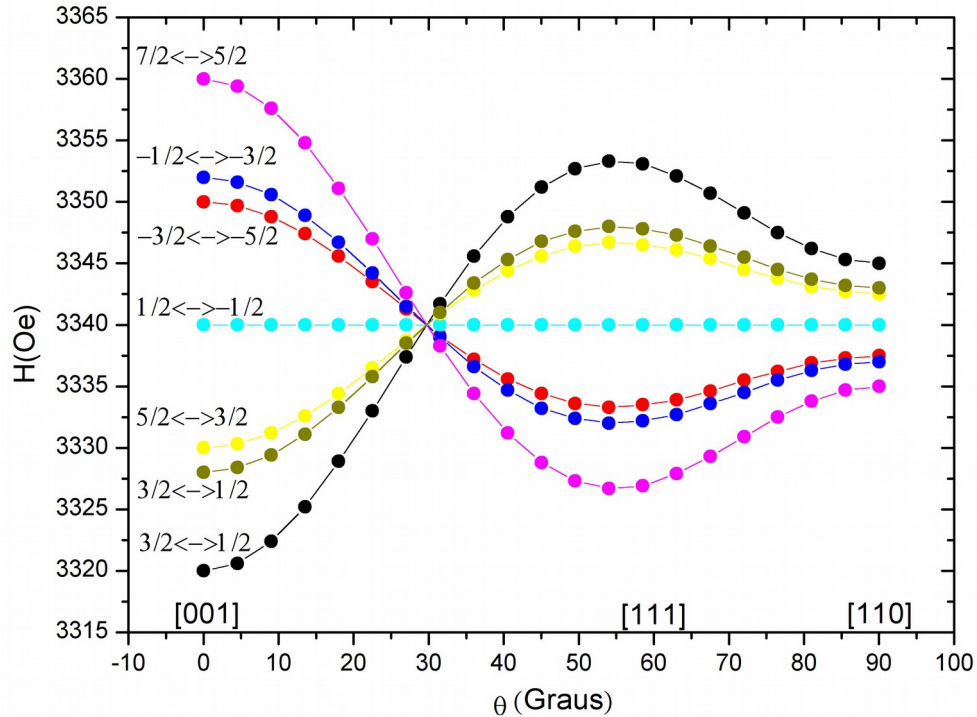
O cálculo do espectro teórico depende dos parâmetros de campo cristalino, largura de linha e interação de troca entre os íons de Eu^{2+} . Para procurar pelo conjunto de parâmetros que melhor ajusta o espectro teórico ao experimental usamos o método de Simulated Annealing (SA) (HWANG, 1988). Este método, que é baseado na técnica de Monte Carlo, permite achar o mínimo global de funções em multivariáveis.

Diferente de outros métodos, que param a minimização em estados que não correspondem ao mínimo global, mas a estados metaestáveis, o SA permite chegar com bastante precisão ao mínimo global. Isto dá bastante confiabilidade ao cálculo já que permite chegar ao conjunto de parâmetros que melhor descreve o resultado experimental. Os campos de ressonância são obtidos diagonalizando o hamiltoniano do Eu, que num cristal de simetria cúbica pode ser descrito pelo hamiltoniano de spin como:

$$H_f = \mu_B \vec{H} \cdot \vec{S} + H_{cc} \quad (58)$$

A partir do potencial cristalino cúbico apresentado na Equação 10 podemos determinar os parâmetros de campo cristalino W e x , assim como os operadores de quarta e sexta ordem O_4 e O_6 (LEA; LEASK; WOLF, 1962).

Figura 24: Dependência angular dos campos do Eu simulada para $H_0 = 3340$ e $B_4 = -34.9442$.



Fonte: Maicon Carlone, 2017

No Eu^{2+} , o campo cristalino pode ser escrito numa boa aproximação em função do termo de quarta ordem, o que equivale supor o valor de x aproximadamente igual a 1.

Se escrevemos $Wx = B_4$ e $\vec{H} = \vec{H}_0 \hat{Z}$, podemos escrever a energia do sistema como:

$$E_M = g\mu_B H_0 M + B_4(1 - 5\phi)O_4(M) \quad (59)$$

Sendo $O_4(M)$ os elementos de matriz do operador de spin O_4 e f é definida como:

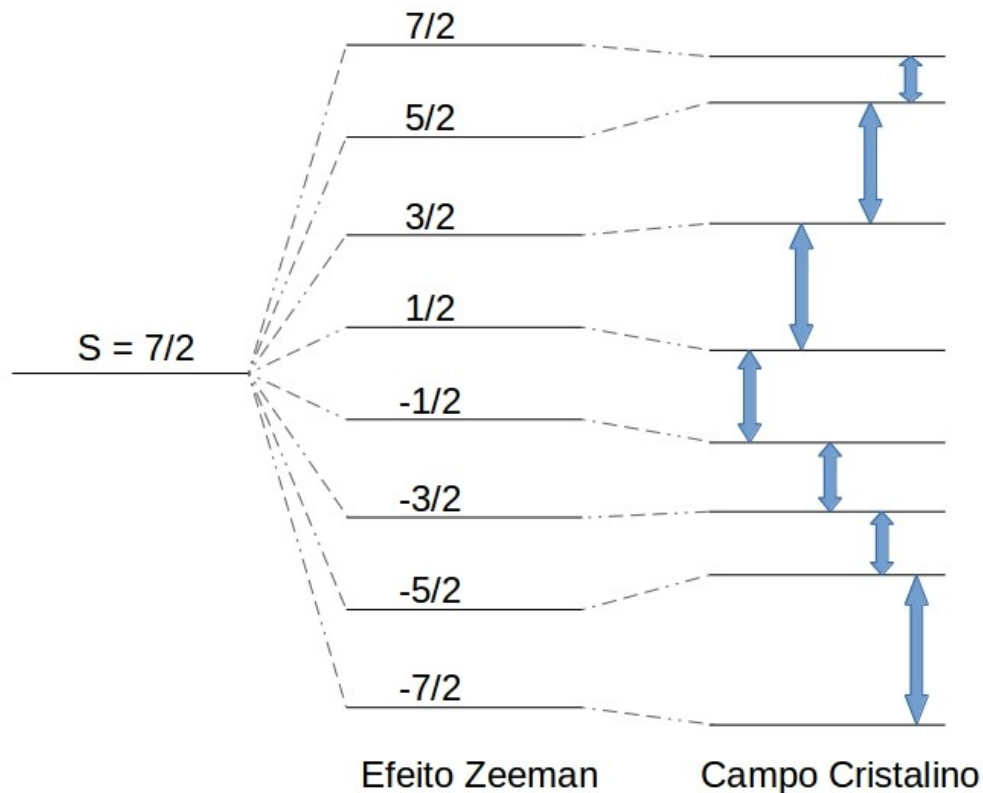
$$\phi = \sin^2 \theta \cos^2 \theta \sin^4 \theta \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi \quad (60)$$

Passamos agora a simular os espectros de ressonância obtidos em (URBANO et al., 2005) (exceto para a concentração 0.3% já que não analisaremos a

estrutura hiperfina), analisaremos em cada um dos casos o conjunto de parâmetros que melhor se ajusta a cada uma das concentrações estudadas.

Na Figura de Níveis de Energia (Figura 25) temos representado os níveis de energia do Eu para uma direção arbitrária de campo magnético e as transições possíveis entre esses níveis.

Figura 25: Níveis de energia Zeeman e de campo cristalino, para uma qualquer de campo.



Fonte: Maicon Carlone, 2017

A partir de E_M , podemos calcular os sete campos de ressonância do Eu associados as transições entre níveis com $\Delta M = \pm 1$:

$$H(\pm 7/2 \leftrightarrow \pm 5/2) = H_0 \mp 20(1 - 5\phi)B_4 \quad (61)$$

$$H(\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2) = H_0 \mp 10(1 - 5\phi)B_4 \quad (62)$$

$$H(\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2) = H_0 \mp 12(1 - 5\phi)B_4 \quad (63)$$

$$H(\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 1/2) = H_0 \quad (64)$$

A dependência angular de cada um dos campos de ressonância, para H_0 e B_4 é representada na Figura 24, calculadas para o caso onde temos o espectro não colapsado, descrito aqui para a concentração 7.0%.

Introduzindo na matriz de transição cada um dos campos de ressonância, temos os elementos necessários para calcular os espectros, já que B_4 e ΔH_{res} são parâmetros obtidos do ajuste do espectro teórico.

No $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ o parâmetro B_4 pode ser obtido, numa boa aproximação, a partir do espectro experimental resolvido do Eu monocristalino a $T=295$ K (Figura 1), o sinal de B_4 é obtido a partir das intensidades relativas das diferentes linhas de absorção.

7.2. SIMULAÇÃO DOS ESPECTROS DE $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ MONOCRISTALINO

Após a apresentação do modelo que será utilizado para descrever o estreitamento da estrutura fina, faremos a simulação dos espectros experimentais obtidos por Urbano e outros (URBANO et al., 2005) para as concentrações de 7% , 10%, 15%, 30%, 60% e 100%.

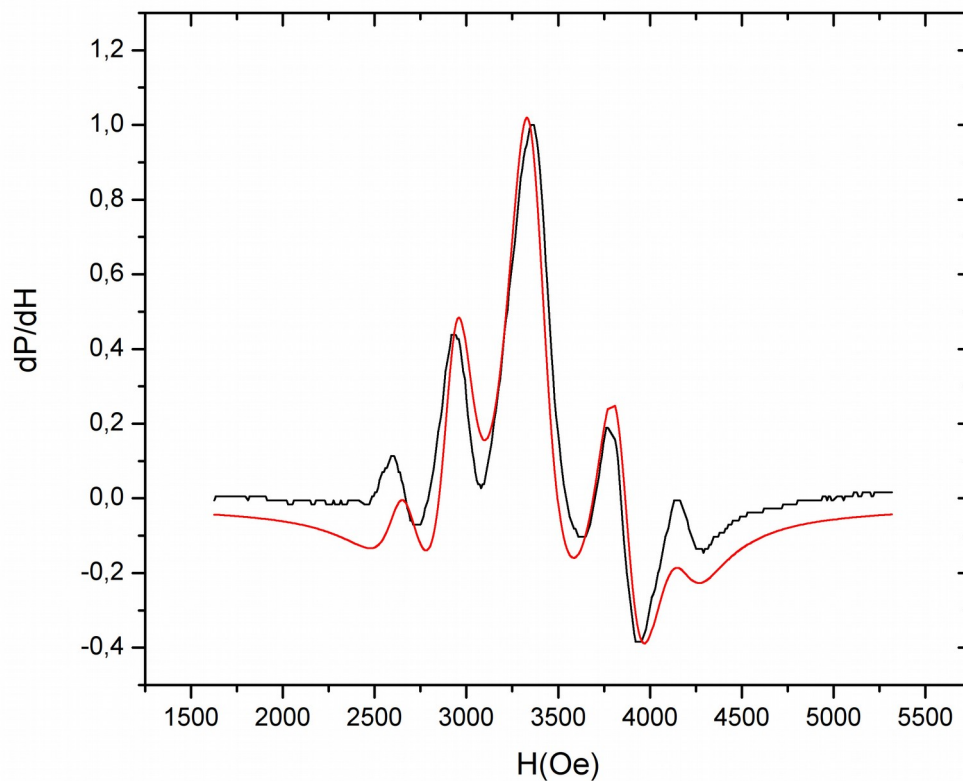
É importante salientar que, de acordo com os nossos cálculos, a interação de troca entre os momentos localizados e os elétrons de condução não é capaz de reproduzir sozinha o colapso da estrutura fina do Eu^{2+} . Para conseguir uma boa simulação de espectro é necessário acrescentar um mecanismo adicional de relaxação no modelo de Plefka, que corresponde à interação spin-spin entre os íons de Eu^{2+} .

Nossa simulação nos permitiu ajustar os espectros de ressonância, e a obtenção de parâmetros importantes do sistema. Para cada um dos espectros estudados fizemos ajuste da curva teórica à experimental usando o método de Simulated Annealing e obtivemos os sete parâmetros envolvidos, sendo eles: b_k , ΔH_{res} , H_{ex} , Γ , α , B_4 e g , que respectivamente representam: parâmetro de Korringa, largura residual, parâmetro de troca da interação Eu-Eu,

largura do parâmetro de troca da interação Eu-Eu, grau de assimetria da linha e por fim os parâmetros de campo cristalino e fator g.

Vemos na Figura 26 que nossa simulação conseguiu reproduzir com boa precisão o espectro experimental, dizemos que neste caso o espectro está resolvido, apresentando todas as características de sua estrutura fina (lembrando que estamos desprezando nesse trabalho o caso da estrutura hiperfina).

Figura 26: Espectros de ressonância do $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ para a concentração de $x=7\%$ com campo aplicado em $H \parallel [001]$ e $T = 295 \text{ k}$. A linha escura é o espectro experimental e a linha vermelha é a simulação do mesmo espectro.



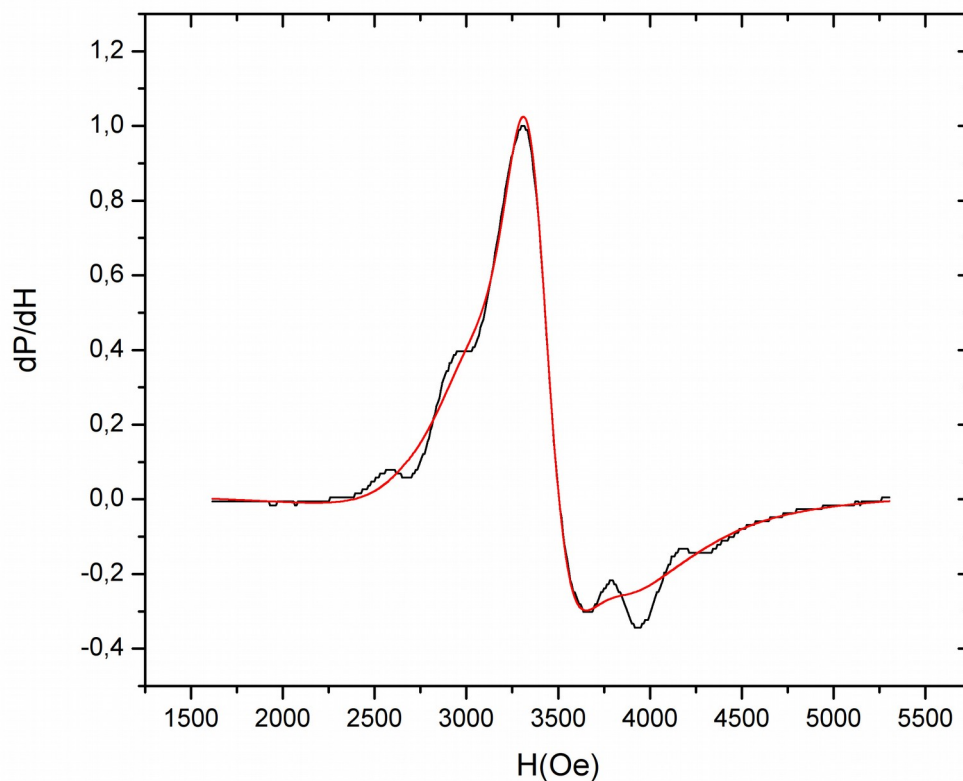
Fonte: Maicon Carlone, 2017

Outra consideração importante é o método computacional que estamos propondo nesse trabalho para o “ajuste” dos espectros, uma vez que todo o processo é feito através de um método híbrido, criado nosso grupo, que envolve o uso do método de mínimos quadrados e do algoritmo de SA. Isso faz que os sete parâmetros obtidos da minimização para cada espectro sejam bastante confiáveis,

entretanto, o método depende de um número muito grande de rodadas do programa até achar a convergência dos valores.

Na Figura 27 vemos claramente que o aumento da concentração gera um efeito similar ao aumento da temperatura na forma da curva de ressonância, colapsando o espectro prematuramente.

Figura 27: Espectros de ressonância do $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ para a concentração de $x=10\%$ com campo aplicado em $H \parallel [001]$ e $T = 295 \text{ K}$. A linha escura é o espectro experimental e a linha vermelha é a simulação do mesmo espectro.



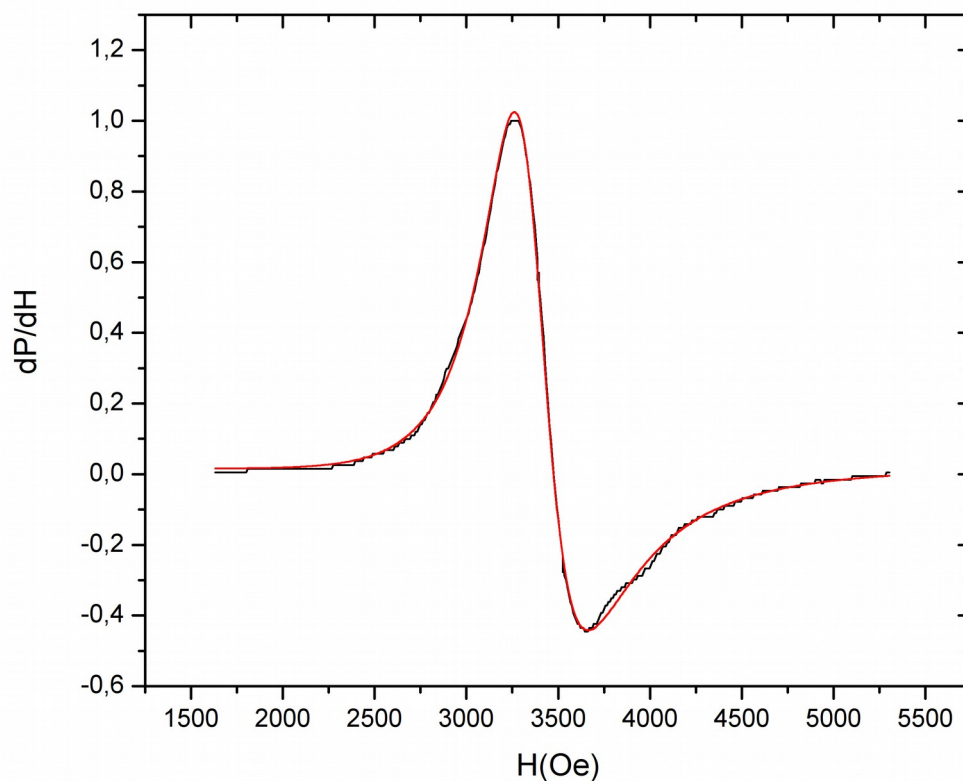
Fonte: Maicon Carlone, 2017

Em nosso caso, o efeito é similar ao encontrado em metais ao mudar a temperatura, mas o mecanismo é diferente. O aumento da quantidade de Eu^{2+} na amostra leva a um aumento na taxa de relaxação, que pode ser associada a duas causas, sendo elas: o aumento no número de portadores de carga e aumento na densidade de estados no nível de Fermi e ao aumento da concentração de íons magnéticos, gerando um aumento da interação de troca entre íons de Eu^{2+} .

Através do parâmetro α , podemos também ver que ao aumentar a quantidade de Eu^{2+} aumenta a assimetria das linhas de ressonância, ou seja, elas assumem um caráter metálico.

Assim como no caso anterior houve pequenas discrepâncias quando comparado com o espectro experimental. Pensamos que essas discrepâncias possam ser sanadas com um melhor ajuste do parâmetro de troca Eu-Eu e o grau de assimetria da função.

Figura 28: Espectros de ressonância do $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ para a concentração de $x=15\%$ com campo aplicado em $H \parallel [001]$ e $T = 295 \text{ K}$. A linha escura é o espectro experimental e a linha vermelha é a simulação do mesmo espectro.



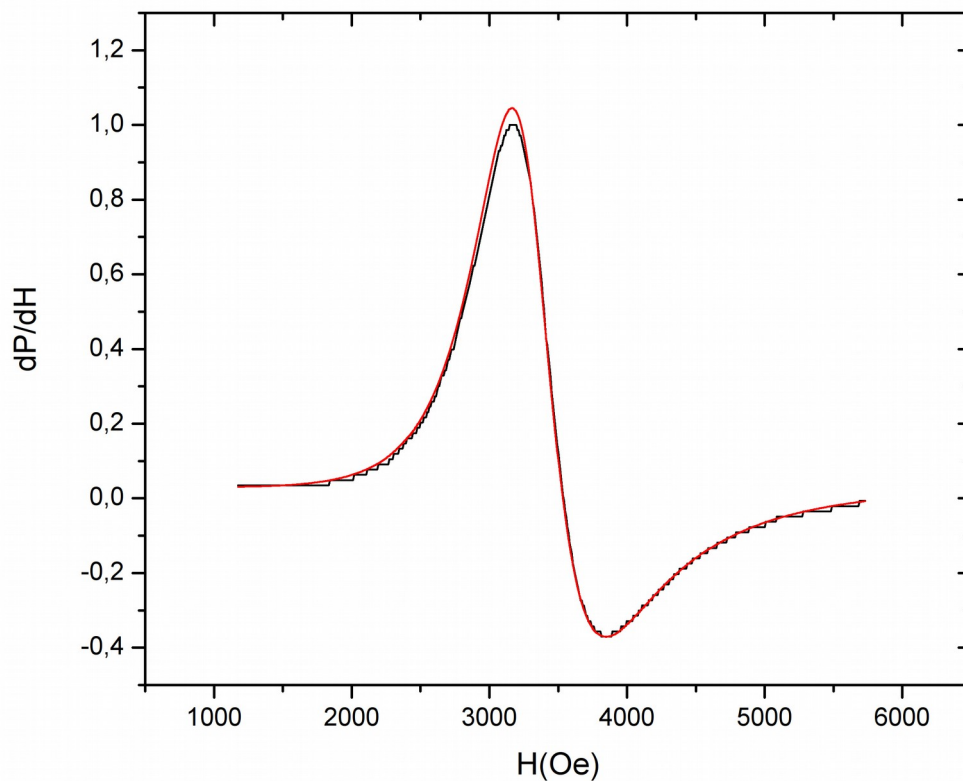
Fonte: Maicon Carlone, 2017

Podemos observar que na Figura 28 o espectro experimental está totalmente colapsado e o espectro teórico consegue reproduzir quase perfeitamente esse comportamento. Contudo, no espectro experimental ainda são visíveis duas

pequenas linhas a direita do pico central, mostrando um colapso prematuro do espectro teórico, mas as diferenças são muito pequenas.

As Figuras 29, 30 e 31 referem-se respectivamente as concentrações 30%, 60% e 100%. Vemos que ambos os espectros, teórico e experimental, já estão totalmente colapsados nessas figuras, exatamente como supomos que ocorreria devido ao aumento da concentração.

Figura 29: Espectros de ressonância do $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ para a concentração de $x=30\%$ com campo aplicado em $H \parallel [001]$ e $T = 295 \text{ k}$. A linha escura é o espectro experimental e a linha vermelha é a simulação do mesmo espectro.

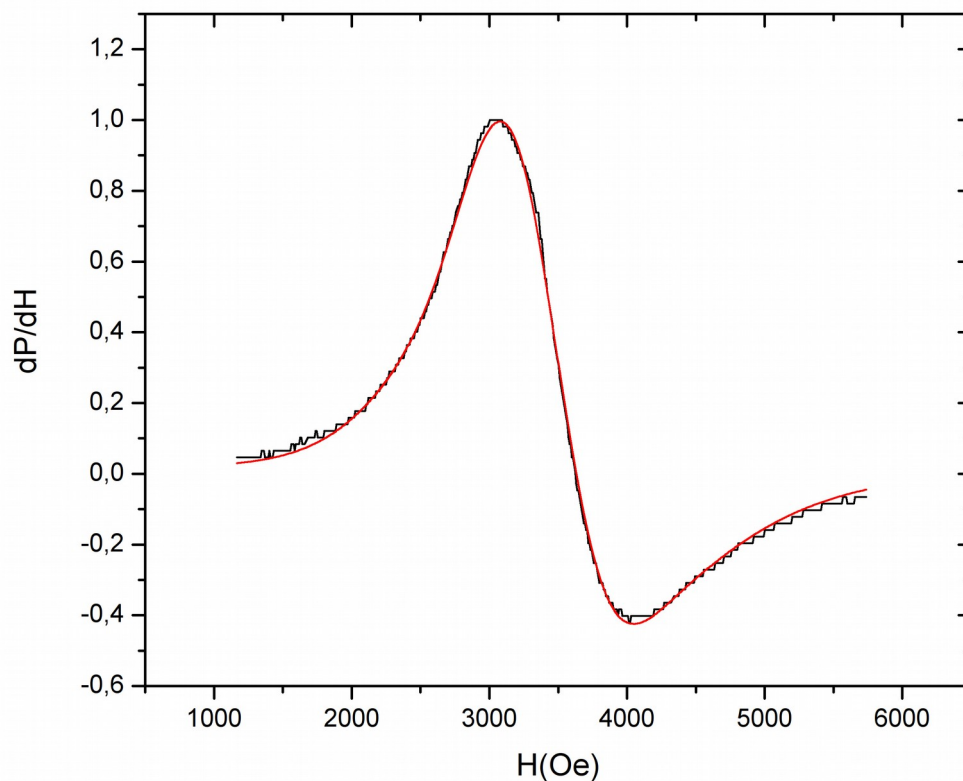


Fonte: Maicon Carlone, 2017

Outro fator importante a ser considerado sobre nossas simulações é que existe um grande número de parâmetros possíveis que poderiam ser usados para obter um ajuste aceitável, sendo difícil precisar corretamente quais são os parâmetros ótimos que melhor representam as curvas em questão. O método de Simulated Annealing usado neste trabalho permite que o conjunto e parâmetros

finais escolhidos sejam aqueles que representam a melhor combinação possível dentro de uma combinação enorme de tentativas aleatórias. Ou seja, embora seja impossível afirmar que os valores apresentados sejam realmente os valores reais dos parâmetros, podemos dizer que nosso resultado é um dos que mais se aproxima numericamente do valor verdadeiro.

Figura 30: Espectros de ressonância do $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ para a concentração de $x=60\%$ com campo aplicado em $H \parallel [001]$ e $T = 295 \text{ k}$. A linha escura é o espectro experimental e a linha vermelha é a simulação do mesmo espectro.

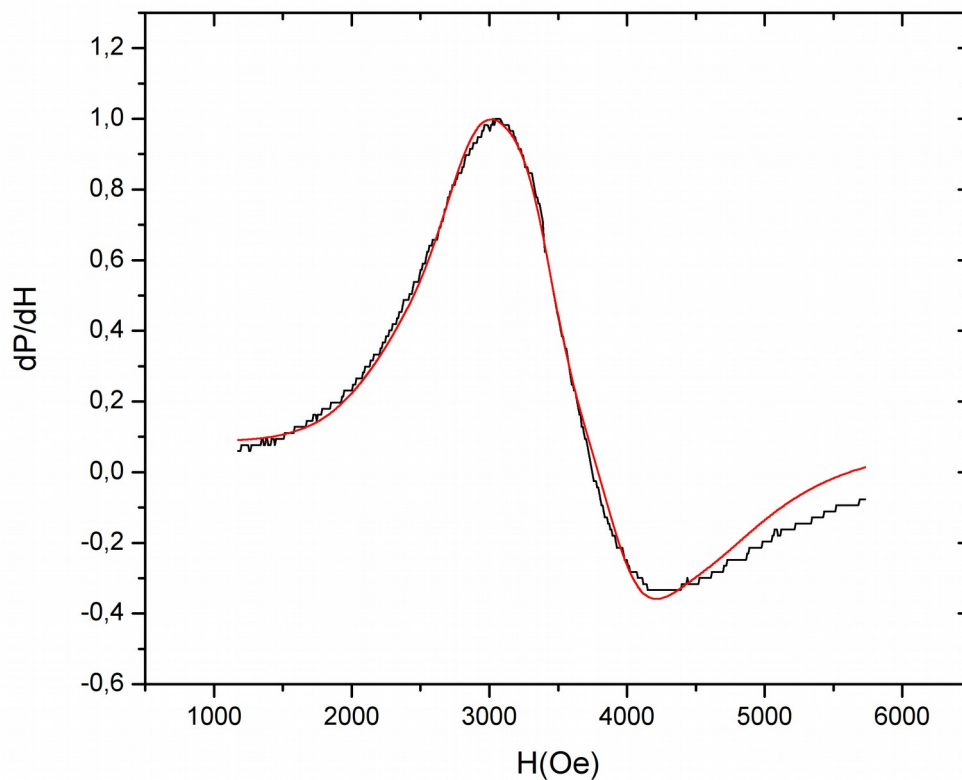


Fonte: Maicon Carlone, 2017

É evidente que a variação na composição de $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ altera drasticamente o comportamento da curva de absorção, contudo é preciso lembrar que a cada variação da concentração estamos trabalhando é na pratica um material diferente, portanto a análise do comportamento com a variação da concentração não é trivial, ainda mais quando não temos o espectro de ressonância resolvido para cada

concentração, o que nos obriga a obter os parâmetros desejados através de espectros já colapsados, com exceção de $x = 7\%$.

Figura 31: Espectros de ressonância do $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ para a concentração de $x=100\%$ com campo aplicado em $H \parallel [001]$ e $T = 295 \text{ k}$. A linha escura é o espectro experimental e a linha vermelha é a simulação do mesmo espectro.



Fonte: Maicon Carlone, 2017

A Tabela 1 mostra a relação entre os sete parâmetros obtidos em nossa simulação e a concentração de Eu em $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$, sendo eles: b_k , ΔH_{res} , H_{ex} , Γ , α , B_4 e g .

Quando comparamos os os dados experimentais mostrados na Tabela 2 vemos que existe uma divergência significativa no parâmetro de campo cristalino e no valor de g , porem é importante lembrar que esses valores experimentais para os parâmetros são obtidos através de um ajuste simplificado do espectro de absorção, quando comparado com o modelo empregado nesse trabalho.

Tabela 1: Conjunto de parâmetros simulados para cada concentração.

X (%)	b_k	ΔH_{res}	H_{ex}	Γ	α	B_4	g
7	0.850021E-05	25.3611	0.234547	339.526	0.324400	-34.9442	1.89918
10	0.525955E-01	202.602	0.222222	315.510	0.496799	-27.8734	1.89077
15	0.352058	278.499	1.21564	128.952	0.648242	-3.55686	1.90787
30	0.996143	256.221	0.988E-01	456.134	0.626674	-23.8156	1.92944
60	0.387472	299.349	0.362E-02	366.005	0.605206	-49.9840	1.92270
100	0.199859	299.997	0.563E-01	493.060	0.622041	-49.9996	1.88716

Fonte : Maicon Carlone, 2017

A Tabela 2, abaixo mostra o conjunto de parâmetros propostos por (URBANO et al., 2005) para explicar os mesmos espectros de ressonância que analisaremos nesse trabalho.

Tabela 2: Conjunto de parâmetros obtidos por (URBANO et al., 2005). Valores de g mensurados para a espessura de linha mínima. Os parâmetros B_4 foram obtidos para o campo $H \parallel [001]$

X(%)	Valor de g	B_4
7.0	1.997	-38.6
10.0	2.001	-39.3
15.0	2.003	-40.9
30.0	2.03	-
60.0	2.03	-
100.0	2.03	-

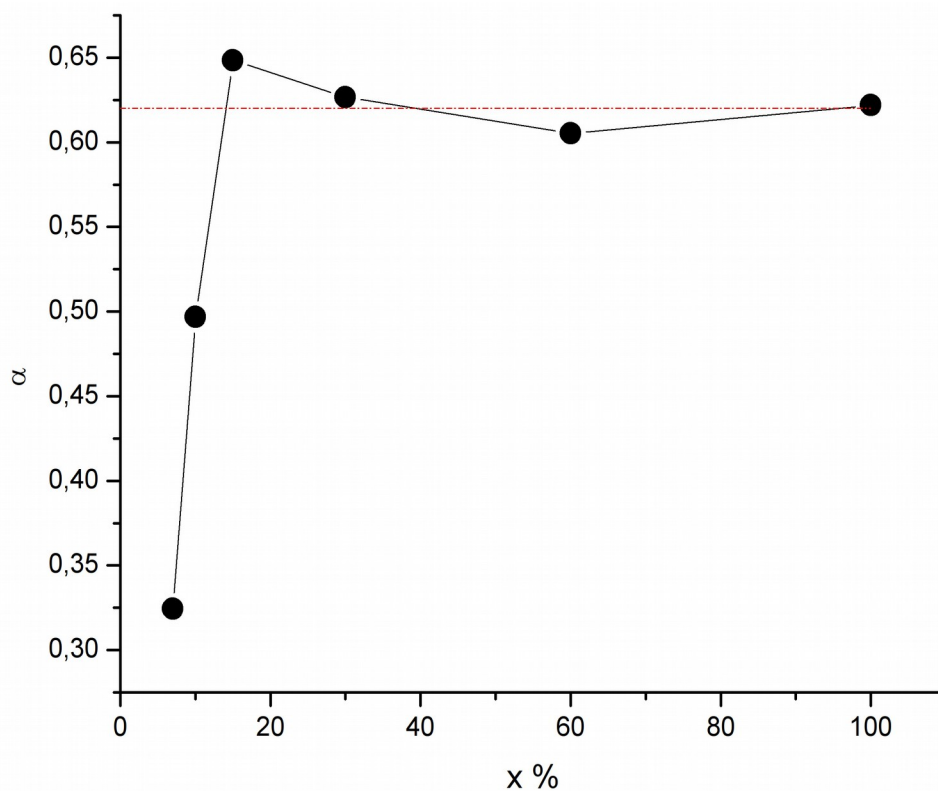
Fonte : Reprodução de URBANO et al., 2005

Por fim podemos analisar o parâmetro α , com base no resultados apresentado na Figura 32, observando o comportamento apresentado pelo parâmetros em função da variação da concentração, podemos pressupor que houve

uma transição do estado isolante para o estado condutor a medida que aumentamos a concentração de Eu^{2+} no monocristal $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$.

Assim como esperado em um semiconductor o numero de portadores de carga aumenta gradativamente enquanto aumentamos a concentração de Eu^{2+} em sua estrutura, até atingir o máximo de portadores de carga possível para uma determinada temperatura, com isso ocorre uma “saturação” e o $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ monocristal estabiliza em uma fase condutora.

Figura 32: Espectros de ressonância do $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ para a concentração de $x=100\%$ com campo aplicado em $H \parallel [001]$ e $T = 295 \text{ k}$. A linha escura é o espectro experimental e a linha vermelha é a simulação do mesmo espectro.



Fonte: Maicon Carlone, 2017

8. Conclusão

Pelos resultados obtidos, podemos observar que o método que propomos para a descrição dos espectros de ressonância, baseado no Modelo de Plefka, consegue simular com boa precisão os espectros de ressonância. Entretanto, fica claro dos nossos cálculos, que a interação de troca entre os momentos localizados e elétrons de condução não é suficiente para reproduzir os espectros. É indispensável incluir a interação de troca entre íons de Eu como um mecanismo adicional de relaxação.

Conseguimos obter os parâmetros de campo cristalino B_4 , o fator g efetivo e α , que permitiram reproduzir com fidelidade todos os espectros experimentais. Os resultados obtidos para o parâmetro α , sugerem que de fato acontece uma transição metal isolante, já que a linha tende a aumentar a sua assimetria na medida que aumentamos a concentração de Eu. A assimetria na linha de ressonância é um comportamento típico de metais. Assim a nossa proposta para averiguar a transição metal-isolante no monocristal de $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$, mostrou bons resultados, cumprindo os objetivos esperados.

Conseguimos simular e reproduzir teoricamente as curvas de absorção para as concentrações de Eu^{2+} , isto é: $x = 7\%$, 10% , 15% , 30% , 60% e 100% , que foram anteriormente estudadas por Urbano e outros (URBANO et al., 2005). Pequenas diferenças apareceram nas intensidades de algumas linhas de estrutura fina para o espectro com $x = 10\%$, entretanto, a largura de linha e o valor de g efetivo obtidos conseguiram reproduzir corretamente o espectro de ressonância. Também foram reproduzidos corretamente todos os espectros no que se refere a sua assimetria, o que nos permitiu verificar o caráter metálico ou isolante de cada espectro.

Os espectros colapsam ao aumentar o valor de x em $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$, em forma análoga a como acontece em metais com a temperatura, entretanto é necessário notar que neste caso as variações na taxa de relaxação de Koringa (b_K) e H_{ex} se deve ao aumento na concentração de Eu e não a temperatura.

É muito difícil reproduzir exatamente um espectro experimental, mas acreditamos que as nossas simulações conseguiram reproduzir as principais características dos espectros experimentais, necessárias para elucidar a presença da transição metal isolante.

Como perspectiva futura, deveremos fazer uma análise mais detalhada dos parâmetros ou alterações no modelo para obter uma maior precisão nas intensidades das linhas de estrutura fina.

9. Bibliografia

ANDERSON, W. P. A Mathematical Model for the Narrowing of Spectral Lines by Exchange or Motion. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 9, n. 3, p. 316–339, 15 maio 1954.

BALENTS, L.; VARMA, C. M. Ferromagnetism in Doped Excitonic Insulators. **Physical Review Letters**, v. 84, n. 6, p. 1264–1267, 7 fev. 2000.

BALLHAUSEN, C. J. **Introduction to Ligand Field Theory**. First Edition edition ed. New York, N.Y. etc.: McGraw Hill, 1962.

BARNES, S. E. Theory of electron spin resonance of magnetic ions in metals. **Advances in Physics**, v. 30, p. 801–938, 1 nov. 1981.

BARZYKIN, V.; GOR'KOV, L. P. Ferromagnetism and Superstructure in $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$. **Physical Review Letters**, v. 84, n. 10, p. 2207–2210, 6 mar. 2000.

BLOMBERG, M. K. et al. Single-crystal X-ray diffraction study of NdB_6 , EuB_6 and YbB_6 . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 217, n. 1, p. 123–127, 15 jan. 1995.

ČERNÝ, V. Thermodynamical approach to the traveling salesman problem: An efficient simulation algorithm. **Journal of Optimization Theory and Applications**, v. 45, n. 1, p. 41–51, 1 jan. 1985.

CHOCK, E. P. et al. Resolved “Fine Structure” in the Magnetic Resonance of a Localized Moment in a Metal. **Physical Review Letters**, v. 27, n. 9, p. 582–586, 30 ago. 1971.

DENLINGER, J. D. et al. Bulk Band Gaps in Divalent Hexaborides. **Physical Review Letters**, v. 89, n. 15, p. 157601, 20 set. 2002.

DYSON, F. J. Electron Spin Resonance Absorption in Metals. II. Theory of Electron Diffusion and the Skin Effect. **Physical Review**, v. 98, n. 2, p. 349–359, 15 abr. 1955.

ETOURNEAU, J.; HAGENMULLER, P. Structure and physical features of the rare-earth borides. **Philosophical Magazine Part B**, v. 52, n. 3, p. 589–610, 1 set. 1985.

GAMBKE, T.; ELSCHNER, B.; HIRST, L. L. EPR of Gd^{3+} Impurities in a Host with Interconfiguration Fluctuations. **Physical Review Letters**, v. 40, n. 19, p. 1290–1293, 8 maio 1978.

GANDRA, F. C. G. **Estudo por ressonância paramagnética eletrônica dos efeitos de pressão induzida em filmes finos de AL : (Er,Dy), do efeito kondo em filmes de Au : Yb e do efeito de valência intermediária em filmes de Ce : Er e nos compostos CePd_3 e CeLr_2** . Tese de Doutorado. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/document/?code=vtls000048097>>. Acesso em: 22 maio. 2016.

GAVILANO, J. L. et al. Anomalous NMR spin-lattice relaxation in SrB_6 and $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$. **Physical Review B**, v. 63, n. 14, p. 140410, 20 mar. 2001.

GIANNÒ, K. et al. Low-temperature thermoelectric power of CaB_6 . **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 14, n. 5, p. 1035, 2002.

GORTER, C. J.; VAN VLECK, J. H. The Role of Exchange Interaction in Paramagnetic Absorption. **Physical Review**, v. 72, n. 11, p. 1128–1129, 1 dez. 1947.

HAESER, G.; RUGGIERO, M. G. Aspectos Teóricos de Simulated Annealing e um Algoritmo duas Fases em Otimização Global. **Trends in Applied and Computational Mathematics**, v. 9, n. 3, p. 395–404, 1 jun. 2008.

HALL, D. et al. Fermi-surface measurements on the low-carrier density ferromagnet $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ and SrB_6 . **Physical Review B**, v. 64, n. 23, p. 233105, 15 nov. 2001.

HASEGAWA, H. Dynamical Properties of s-d Interaction. **Progress of Theoretical Physics**, v. 21, n. 4, p. 483–500, 4 jan. 1959.

HUTCHINGS, M. T. Point-Charge Calculations of Energy Levels of Magnetic Ions in Crystalline Electric Fields. *Solid State Physics*, vol. 16, pp. 227–273, 1964.

HWANG, C.-R. Simulated annealing: Theory and applications. **Acta Applicandae Mathematica**, v. 12, n. 1, p. 108–111, 1 maio 1988.

JARLBORG, T. Ferromagnetism below the Stoner limit in La-Doped SrB_6 . **Physical Review Letters**, v. 85, n. 1, p. 186–189, 3 jul. 2000.

KASUYA, T. A Theory of Metallic Ferro- and Antiferromagnetism on Zener's Model. **Progress of Theoretical Physics**, v. 16, n. 1, p. 45–57, 7 jan. 1956.

KIRKPATRICK, S.; GELATT, C. D.; VECCHI, M. P. Optimization by Simulated Annealing. **Science**, v. 220, n. 4598, p. 671–680, 1983.

KITTEL, C.; FONG, C. **Quantum theory of solids**. Wiley New York, v. 33, 1963.

KONDO, J. Theory of Dilute Magnetic Alloys. **Solid State Physics**. v. 23, p. 183–281, 1970.

KORRINGA, J. Nuclear magnetic relaxation and resonance line shift in metals. **Physica**, v. 16, n. 7–8, p. 601–610, jul. 1950.

KUBO, R. Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 12, n. 6, p. 570–586, 15 jun. 1957.

LEA, K. R.; LEASK, M. J. M.; WOLF, W. P. The raising of angular momentum degeneracy of f-Electron terms by cubic crystal fields. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 23, n. 10, p. 1381–1405, 1 out. 1962.

MANDRUS, D.; SALES, B. C.; JIN, R. Localized vibrational mode analysis of the resistivity and specific heat of LaB_6 . **Physical Review B**, v. 64, n. 1, p. 012302, 14 jun. 2001.

MASSIDDA, S. et al. Electronic structure of divalent hexaborides. **Zeitschrift fur Physik B Condensed Matter**, v. 102, p. 83–89, 1 dez. 1996.

METROPOLIS, N. et al. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. **Journal of Chemical Physics**, v. 21, p. 1087–1092, 1 jun. 1953.

MORI, H. A Continued-Fraction Representation of the Time-Correlation Functions. **Progress of Theoretical Physics**, v. 34, n. 3, p. 399–416, 9 jan. 1965.

MORIWAKA, T.; NISHIOKA, T.; SATO, N. K. Ferromagnetism Induced by Ca Vacancy in CaB_6 . **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 70, n. 2, p. 341–344, 15 fev. 2001.

OTT, H. R. et al. Structure and low temperature properties of SrB_6 . **Zeitschrift für Physik B Condensed Matter**, v. 102, n. 3, p. 337–345, 21 fev. 2014.

OVERHAUSER, A. W. Paramagnetic Relaxation in Metals. **Physical Review**, v. 89, n. 4, p. 689–700, 15 fev. 1953.

PEREIRA, V. **Disorder and Localization Effects in Correlated Electronic Systems**. Doctoral Thesis—Portugal: FCUP - Universidade do Porto, out. 2006.

PLEFKA, T. Theory of Resolved and Unresolved Crystal Field Structure of ESR Spectra in Dilute Magnetic Alloys. **physica status solidi (b)**, v. 55, n. 1, p. 129–141, 1 jan. 1973.

RABOCZKAY, T. **Estudo do Comportamento Eletroquímico do Európio em Formamida pelo Método de Cronopotenciometria**. Doctoral Thesis—São Paulo: Universidade de São Paulo, 1972.

RHYEE, J.-S.; CHO, B. K.; RI, H.-C. Electrical transport properties and small polarons in $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{B}_6$. **Physical Review B**, v. 67, n. 12, p. 125102, 4 mar. 2003.

SHALTIEL, D.; WERNICK, J. H. Magnetic-Resonance Spectra of Mn in Au and Pd. **Physical Review**, v. 136, n. 1A, p. A245–A248, 5 out. 1964.

SLICHTER, C. P. **Principles of Magnetic Resonance**. 3rd enlarged and updated ed. 1990. Corr. 3rd printing 1996 edition ed. Berlin ; New York: Springer, v. 1, 1996.

STEVENS, K. W. H. Matrix Elements and Operator Equivalents Connected with the Magnetic Properties of Rare Earth Ions. **Proceedings of the Physical Society. Section A**, v. 65, n. 3, p. 209, 1952.

TROMP, H. J. et al. CaB_6 : A New Semiconducting Material for Spin Electronics. **Physical Review Letters**, v. 87, n. 1, p. 016401, 18 jun. 2001.

URBANO, P. et al. Narrowing effects in the ESR spectra of Gd in metals: Application to LaSb:Gd. **Phys. Rev. B**, v. 12, n. 1, p. 72–77, jul. 1975.

URBANO, R. R. et al. Different Gd³⁺ sites in doped CaB₆: An electron spin resonance study. **Physical Review B**, v. 65, n. 18, p. 180407, 3 maio 2002.

URBANO, R. R. **Propriedades magnéticas de sistemas com elétrons fortemente correlacionados : MgB₂ supercondutor, CaB₆ semicondutor e, EuB₆ semi-metálico ferromagnético**. Tese de Doutorado—Campinas - SP: Universidade Estadual de Campinas . Instituto de Física Gleb Wataghin, 8 jul. 2004.

URBANO, R. R. et al. Gradual transition from insulator to semimetal of Ca_{1-x}Eu_xB₆ with increasing Eu concentration. **Physical Review B**, v. 71, n. 18, p. 184422, 27 maio 2005.

VENEGAS, P. A. **Estudo teórico dos espectros de EPR dos ions de terra rara Gd³⁺ e Dy³⁺ diluídos no composto de valência intermediária CePd₃**. 1990. 192f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin, Campinas, SP. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/document/?code=vtls000028806>>. Acesso em: 22 maio. 2016.

VONLANTHEN, P. et al. Electronic transport and thermal and optical properties of Ca_{1-x}La_xB₆. **Physical Review B**, v. 62, n. 15, p. 10076–10082, 15 out. 2000.

XIE, H. et al. Abnormal Reduction, Eu³⁺ → Eu²⁺, and Defect Centers in Eu³⁺-Doped Pollucite, CsAlSi₂O₆, Prepared in an Oxidizing Atmosphere. **Inorganic Chemistry**, v. 53, n. 2, p. 827–834, 21 jan. 2014.

YOUNG, D. P. et al. High-temperature weak ferromagnetism in a low-density free-electron gas. **Nature**, v. 397, n. 6718, p. 412–414, 4 fev. 1999.

ZEVIN, V. et al. Relaxation phenomena and host exchange parameters in Tm van Vleck compounds. **Journal of Physics F: Metal Physics**, v. 7, n. 10, p. 2193, 1977.