

Subprojeto de Iniciação Científica – Piic/UFES

Edital:	Edital Piic 2023/2024
Título do Projeto:	Materiais Carbonosos e Cerâmicos: Propriedades e Aplicações Tecnológicas 2023-2025
Título do Subprojeto:	Fundamentos de Ressonância Magnética Eletrônica
Candidato a Orientador:	Thiago Eduardo Pedreira Bueno
Candidato a Bolsista:	Matheus Bregonci Pires
Membros da Equipe do Projeto:	Thiago Eduardo Pedreira Bueno Jose Rafael Capua Proveti

Resumo

Neste projeto o estudante será introduzido aos conceitos teóricos básicos necessários para a compreensão das técnicas de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) e Ressonância Ferromagnética (FMR). Estas espectroscopias de ressonância eletrônica estudam a interação da radiação de micro-ondas com a matéria. O estudante fará uma revisão de Teoria Eletromagnética envolvendo a propagação de ondas eletromagnéticas em guias de ondas e irá simular a distribuição dos campos elétrico e magnético em cavidades. Para interpretar a absorção da radiação pela amostra é necessário algum conhecimento de mecânica quântica, mais precisamente da teoria envolvendo a soma de momento angular. A aplicação destes conceitos para a compreensão da técnica será feita por meio de reuniões semanais e apresentações de seminários. Este subprojeto busca desenvolver recursos humanos que possam realizar pesquisas em materiais paramagnéticos (EPR) e magnéticos (FMR). O caso mais específico que será abordado envolve filmes finos ferromagnéticos. Estas estruturas possuem uma física básica muito interessante, suas anisotropias magnéticas têm propriedades que variam de acordo com a espessura, interface, rugosidade e composição química. Existem diversas contribuições para a energia livre magnética destas amostras, as principais que serão investigadas são as energias magnetocristalina relacionada ao acoplamento spin-órbita e a associada a anisotropia de forma. O bolsista também participará das atividades de instrumentação e dos experimentos realizados no laboratório. Aprenderá a analisar os dados experimentais utilizando os modelos teóricos para realizar ajustes numéricos usando o método dos mínimos quadrados.

Palavras-chave: Ressonância Eletrônica. Ressonância Ferromagnética. Anisotropias Magnéticas

1 Introdução

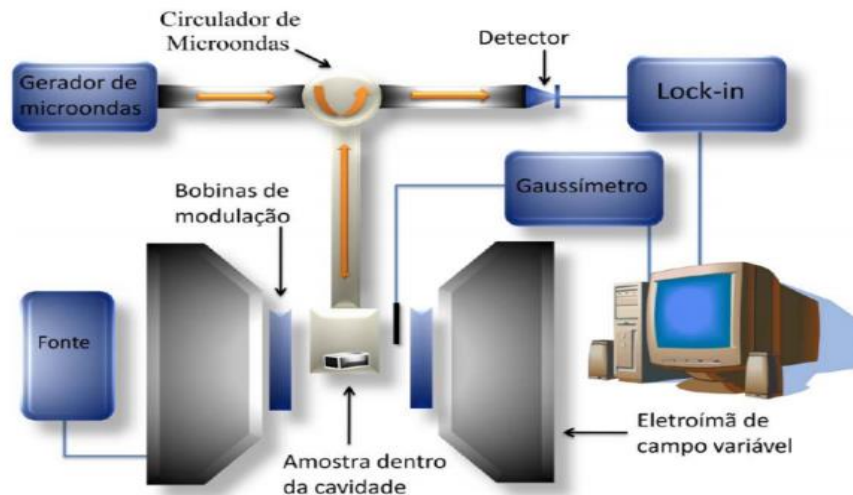
As espectroscopias de ressonância eletrônica paramagnética e ferromagnética baseiam-se na absorção de micro-ondas por amostras submetidas a um campo magnético. Nos dois últimos anos foi feito um grande esforço para a criação de primeiro Laboratório de Ressonância Eletrônica (LRE) no Espírito Santo. Entre estas atividades podemos destacar a adequação do ambiente para a instalação do espectrômetro que tem uma fonte de alta corrente DC (até 100 ampères) e eletroímãs resistivos (até 1,2 tesla) que precisam ser refrigerados a água. A fonte de corrente passou por manutenção, atualização e automação, possibilitando o controle remoto da variação da corrente e consequentemente do campo magnético de forma contínua e suave. Também foram desenvolvidos circuitos para

detecção precisa do campo magnético ($\approx 10^{-5}T$). O próximo passo será realizar testes para verificar a melhor forma de produção e detecção de micro-ondas. Duas possibilidades vêm sendo avaliadas: (i) forma tradicional fazendo uso de gerador de micro-ondas e detecção amplificada/sintonizada por meio de modulação e lock-in, (ii) uma outra forma mais sofisticada que utiliza um analisador de rede vetorial (VNA), sendo capaz de produzir e detectar a radiação, esta tecnologia simplifica muito a instrumentação, diminui a ponte de micro-ondas responsável por perdas da intensidade da onda eletromagnética, também possibilita a realização de medidas mais sofisticadas sem o uso das tradicionais cavidades, através do emprego de *striplines* (linhas de fita) [1]. O estudante de iniciação científica (IC) que participar do PIIC (2023-2024) terá a oportunidade de participar do término desta instrumentação, adquirindo um conhecimento prático diferenciado envolvendo as espectroscopias de ressonância eletrônica. Como dito anteriormente, duas técnicas espectroscópicas de ressonância eletrônica podem ser realizadas no mesmo equipamento: a espectroscopia paramagnética eletrônica (EPR) [2,3] e a ressonância ferromagnética (FMR) [4-6]. A EPR detecta elétrons desemparelhados, ou seja, é uma das técnicas mais informativas sobre a estrutura eletrônica de espécies paramagnéticas. Em geral, esta condição verifica-se quando a espécie é um radical livre, se é uma molécula orgânica, ou quando possui metais de transição em complexos inorgânicos e cristais com defeitos pontuais. É uma técnica bastante sensível pois permite trabalhar com concentrações mínimas de centros paramagnéticos da ordem de 10^{13} a 10^{15} cm^{-3} permitindo sua identificação química e a determinação da sua simetria local. A FMR faz uso da mesma instrumentação, porém com um foco completamente diferente. Enquanto a EPR é uma sonda química dependente da existência de uma densidade de spins localizada e interagindo com o ambiente dentro do material, a FMR investiga materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos. Devido à interação por *Exchange* entre elétrons, este fenômeno passa ser coletivo, envolvendo os elétrons que contribuem para a magnetização do material. A FMR possibilita a análise quantitativa de todas as anisotropias magnéticas e dos mecanismos de relaxação da magnetização presentes em filmes finos com espessuras de unidades de nanômetros, multicamadas (válvulas de spin) e nanopartículas/nanoestruturas magnéticas.

Um diagrama esquemático de um espectrômetro de ressonância eletrônica é apresentado na Figura 1, composto basicamente por um (i) gerador de micro-ondas, (ii) guias de ondas, (iii) cavidade ressonante, (iv) eletroímã, (v) detector e (vi) Lock-in. O gerador de micro-ondas produz uma radiação cuja frequência na banda X geralmente varia entre 8 e 12GHz. Essa radiação é conduzida por guias de ondas podendo ser atenuada ou amplificada com o uso de atenuadores e amplificadores. O sistema composto pela cavidade/amostra/micro-ondas é configurado de forma que seja mínima a quantidade de radiação refletida pela cavidade, nesta situação dizemos que este está em ressonância. Um dispositivo muito importante acoplado nas guias de ondas é o circulador de micro-ondas, na qual sua função é direcionar as ondas eletromagnéticas no sentido correto (gerador \rightarrow cavidade \rightarrow detector), impedindo que as ondas retornem ao gerador, causando danos ao equipamento e perdas de sinal para detecção. A cavidade ressonante é uma peça metálica oca (as mais comuns são cavidade cilíndrica ou retangular) na qual a amostra é posicionada, geralmente no centro onde o campo magnético da micro-ondas tem intensidade máxima, e o campo elétrico é mínimo. Estas cavidades são muito caras por serem banhadas internamente com metais nobres (ouro ou platina), portanto, são peças que não deterioram com o tempo. Por este motivo, os espectrômetros antigos de ressonância eletrônica, geralmente sofrem upgrade somente nas eletrônicas relacionadas a fonte de micro-ondas e a detecção. A cavidade ressonante é montada no centro dos polos de um eletroímã. O eletroímã gera um campo magnético estático, que deve variar de forma contínua e suave através do controle de uma fonte capaz de produzir uma corrente de dezenas de ampères. Durante a variação do campo magnético estático a frequência da micro-

ondas é mantida fixa. Para determinados valores de campo a amostra absorve a radiação, e o acoplamento entre a cavidade/amostra/micro-ondas é destruído e este sistema passa a refletir. Esta radiação refletida é retificada por um diodo, porém como este sinal é muito pequeno é necessário fazer uma amplificação sintonizada por meio de modulação e Lock-in.

Figura 1 – Esquema simplificado da montagem experimental de um EPR [6].



Conhecer a forma de propagação do campo eletromagnético nas guias de ondas e sua distribuição dentro da cavidade é de extrema importância. O IC fará uma revisão das equações de Maxwell [7,8] e obterá as expressões matemáticas para os modos de propagação transversais elétrico (TE) e magnético (TM), aplicará as devidas condições contorno para obter a frequência do modo ressonante da cavidade para o modo de operação TE₁₀₂. Para ilustrar e compreender a distribuição dos campos magnético e elétrico dentro das guias de onda e da cavidade pertencentes ao espectrômetro de ressonância eletrônica serão utilizados os softwares Mathematica, ANSYS ou Python. A absorção da radiação de micro-ondas com uma frequência bem definida ocorre para valores específicos de campo magnético, responsável por quebrar a degenerescência dos níveis eletrônicos possibilitando que transições eletrônicas que satisfazem determinadas regras de transição ocorram. Para compreender esta absorção ressonante o bolsista irá estudar a soma do momento angular em mecânica quântica, spin, Hamiltoniano de spin, o fator giromagnético, a teoria de perturbação independente do tempo e a regra de ouro de Fermi [9,10].

A equação que descreve a dinâmica da magnetização para filmes finos ferromagnéticos na presença de um campo magnético é conhecida como Equação de Landau-Lifshitz[4-6]:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma(\vec{M} \times \vec{H}_{ef}) - \frac{\lambda}{(M_s)^2} [\vec{M} \times (\vec{M} \times \vec{H}_{ef})] \dots \dots \dots (1)$$

onde, λ é a constante de amortecimento da magnetização, γ é a constante giromagnética e \vec{H}_{ef} é o campo magnético efetivo que é composto pelos campos magnéticos externos e internos da amostra. Para encontrar a relação de dispersão é preciso ter o conhecimento da Energia Magnética Livre (E_L) da amostra investigada. Para filmes finos simples, consideraremos as energias Zeeman, magnetocristalina, superficial e de forma. Fazendo uso desta energia é possível calcular o campo magnético efetivo tomando o gradiente nas coordenadas de equilíbrio da magnetização ($\vec{H}_{ef} = -\nabla_M E_L$). Com isto basta resolver um sistema de dois níveis assumindo que o movimento de precessão da

magnetização está confinando a pequenos desvios dos ângulos polar ($\Delta\theta$) e azimutal ($\Delta\phi$) da posição de equilíbrio para obter a condição geral de ressonância:

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \frac{1}{M_S \sin^2(\theta)} (E_{\theta\theta} E_{\phi\phi} - E_{\theta\phi}^2) \dots \dots \dots (2)$$

onde $E_{\theta\theta} = \frac{\partial^2 E_L}{\partial \theta^2}$, $E_{\phi\phi} = \frac{\partial^2 E_L}{\partial \phi^2}$ e $E_{\theta\phi} = \frac{\partial^2 E_L}{\partial \theta \partial \phi}$ nas condições de mínimo de energia.

Após a revisão de todos estes conceitos o bolsista terá o conhecimento básico para a compreensão da espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica e um conhecimento razoável para aplicação e interpretação da ressonância ferromagnética.

2 Metodologia

Compreender todos os conceitos básicos relacionados as espectroscopias de ressonância eletrônicas paramagnética e ferromagnética são os principais objetivos deste subprojeto. Serão feitas reuniões semanais onde serão apresentadas ou revisadas as teorias de relacionadas a propagação de ondas eletromagnéticas em guias e cavidades e da soma de momento angular em mecânica quântica. O bolsista irá participar dos seminários de grupo e das atividades de instrumentação e das análises realizadas no laboratório. Este subprojeto também propicia ao estudante desenvolver habilidades de programação em Python, Mathematica e Labview.

3 Plano de Trabalho / Cronograma

Quadro 1 – Lista de atividades previstas do Subprojeto

a) Revisão bibliográfica sobre os fundamentos de eletromagnetismo. O estudante fará uma revisão sobre as equações de Maxwell e discutirá a propagação de ondas eletromagnéticas em guias e a distribuição dos campos magnético e elétrico na condição de ressonância dentro de uma cavidade. Ao término desta atividade o estudante deverá entregar um relatório e apresentar um seminário.
b) Revisão bibliográfica sobre soma do momento angular em mecânica quântica. O estudante deverá apresentar um relatório e um seminário conectando as regras de transições com a ressonância paramagnética eletrônica.
c) Participar das atividades desenvolvidas de instrumentação e análise no executadas no LRE.
d) Desenvolver atividades de programação para simulação da distribuição dos campos elétrico e magnético nas guias de ondas e cavidades. Desenvolver um software em python para realizar o ajuste numérico do campo de ressonância para filmes simples ferromagnéticos.
e) Compilar todos os textos e atividades desenvolvidas no trabalho na construção de um relatório final de Iniciação científica.

Fonte: Produção do próprio autor.

Quadro 3 – Cronograma de atividades previstas do Subprojeto (set./2023 a ago./2024)

Atividade	set.	out.	nov.	dez.	jan.	fev.	mar.	abr.	maio	jun.	jul.	ago.
(a) Revisão de teoria eletromagnética	X	X	X									
b) Revisão de mecânica quântica			X	X	X							
c) Atividades no laboratório	X	X	X	X		X	X	X	X	X		
c) Desenvolver atividades de programação			X	X		X	X	X	X	X		
Relatório			X		X					X	X	X

Fonte: Produção do próprio autor.

Referências

- [1] Tamaru, S.; Yamamoto, T.; Onuma, T.; Kikuchi, N.; Okamoto S.; *Development of a high-sensitivity VNA-FMR spectrometer with field modulation detection and its application to magnetic characterization*. **Electronics and communication in Japan**, v. 104, p. e12320, set. 2021.
- [2] Poole, C. P., Jr.; Bolton J. R.; *Electron spin resonance: A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques*, John Wiley & Sons, 1983.
- [3] Bertrand P., *Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy*, Springer, 2020.
- [4] Kittel C. *On the theory of ferromagnetic resonance absorption*. **Phys Rev.** v.73 p. 155, 1948.
- [5] Bueno. T. E. P.; Estudo de bicamadas FM/AF e válvulas de spin por ressonância ferromagnética. Tese de doutorado do Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Minas Gerais, 2014.
- [6] Leão, L. H. V.; Dinâmica de spins em interfaces metálicas: mecanismos de relaxação e bombeamento de spin. Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Pernambuco, 2010.
- [7] Griffiths, D. J., *Eletrodinâmica*, Editora Pearson, 2010.
- [8] Collin, R. E.; *Engenharia de Microondas*. Editora Guanabara, 1979.
- [9] Cohen-Tannoudji, C.; Dui, B.; Laloe F.; *Quantum Mechanics*, Wiley, 1991.
- [10] Poole Jr., C. P.; Farach H. A.; *Theory of Magnetic Resonance*, John Wiley & Sons, 1987.

ANEXO A

PLANILHA DE PONTUAÇÃO QUE DEVE SER DEVIDAMENTE PREENCHIDA.

A MESMA PODERÁ PASSAR POR CONFERÊNCIA A QUALQUER MOMENTO

Número de anos considerados: 5 anos (2018 em diante). Será considerado o Qualis 2017-2020 (*)

(*) Qualis oficial no momento da avaliação

Descrição	Limite	Valor Unitário	Qt e	Pontos
Autoria/coautoría de livro especializado publicado com ISBN	200	20		
Autoria/coautoría de capítulo de livro especializado com ISBN		10		
Autoria/coautoría de artigo completo em periódico Qualis A1 e A2	800	30	6	200
Autoria/coautoría de artigo completo em periódico Qualis A3 e A4		20	1	
Autoria/coautoría de artigo completo em periódico Qualis B1 e B2		10		
Autoria/coautoría de artigo completo em periódico Qualis B3 e B4		03		
Autoria/coautoría de artigo completo em periódico que não tenha Qualis, contudo, tenha Fator JCR		20		
Autoria/coautoría de trabalho completo em eventos científicos/artísticos internacionais	200	04		
Autoria/coautoría de trabalho completo em eventos científicos/artísticos nacionais		03		
Autoria/coautoría de resumo publicado em anais de evento científico/ reapresentação de obra em evento artístico-cultural - internacional		02		
Autoria/coautoría de resumo publicado em anais de evento científico/ reapresentação de obra em evento artístico-cultural - nacional		01		
Organização de livro/catálogo/evento artístico especializado com ISBN/ ISSN	40	10		
Tradução de livro especializado com ISBN	15	03		
Produção técnica como registro/deposito de patente ou cultivar	60	20		
Audiovisual de divulgação científica/artística	10	02		
Orientação de tese de doutorado defendida e aprovada	80	20		
Orientação de dissertação de mestrado defendida e aprovada	60	10		

Coorientação de tese de doutorado defendida e aprovada	20	04	3	12
Coorientação de dissertação de mestrado defendida e aprovada	16	02		
Orientação concluída de monografia de curso de pós-grad. <i>lato sensu</i>	16	02		
Orientação concluída de trabalho de conclusão de curso de graduação	16	02	3	6
Orientação concluída de iniciação científica	200	10	6	60
	Total	-	-	276
	Média (*)	-	-	55,6

(*) Conforme itens 4.3 e 4.4 do Edital